

COURS ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE

TOURS — IMPRIMERIE DES LIS FRÈRES

COURS ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE

A L'USAGE DES LYCÉES ET COLLÈGES
DES CANDIDATS AU BACCALAURÉAT
ET DES ÉLÈVES EN MÉDECINE

Rédigé conformément à la nouvelle nomenclature chimique
proposée par le Congrès de Genève (1892)

PAR

LE DR C.-I. ISTRATI

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE BUCHAREST

REVU ET AUGMENTÉ D'APRÈS LA DEUXIÈME ÉDITION ROUMAINE

PAR **A. ADAM**

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ, PROFESSEUR AU LYCÉE DE CHARLEVILLE

Avec une préface de **M. Ch. FRIEDEL**, membre de l'Institut

Avec 254 figures dans le texte

PARIS
GEORGES CARRÉ, ÉDITEUR
3, RUE RACINE, 3

—
1895

PRÉFACE

La théorie dite atomique, caractérisée essentiellement par la notion de la plurivalence des atomes d'un grand nombre d'éléments et par l'aide demandée à certaines déterminations physiques pour l'établissement des poids moléculaires des corps, est enfin entrée d'une manière courante dans l'enseignement secondaire, comme dans l'enseignement supérieur, en France; mais ce n'est pas sans avoir fait préalablement la conquête de tous les autres pays, sauf l'Espagne, où la lutte semble n'être pas encore terminée.

Il n'y a peut-être pas lieu de trop s'étonner de cette longue résistance, puisque c'est chez nous que les premiers fondements en ont été posés par Gerhardt et par Laurent.

Voilà près de trente ans que Wurtz publiait la première édition de ses *Leçons élémentaires de Chimie moderne*, afin de démontrer par l'expérience, dans un ouvrage destiné aux commençants, les avantages du nouveau mode d'exposition sur l'ancien, au point de vue de la cohérence des doctrines, du lien établi entre les faits, et par conséquent du secours prêté à la mémoire, malgré l'accu-

mulation considérable des données expérimentales, conséquence des recherches incessantes et fructueuses des chimistes.

Le petit livre de Wurtz reste un modèle ; mais il ne peut plus suffire à lui seul aux besoins de l'enseignement. Plusieurs excellents ouvrages ont paru depuis, qui ont chacun leur mérite spécial. Je laisse de côté ceux qui, conçus dans l'ancienne doctrine des équivalents, ont été simplement transcrits en notation atomique. Ceux-ci n'apportent pas à leurs lecteurs tous les avantages que l'on doit tirer du changement effectué.

La notion de l'enchaînement des atomes plurivalents est des plus fécondes au point de vue de la représentation rationnelle de la constitution des composés, de l'étude de leurs analogies et de leurs transformations. Elle doit être mise en relief autant que la concordance si remarquable, dans l'immense majorité des cas, du poids de la molécule déterminée par des procédés purement chimiques, avec celui que l'on peut conclure de l'emploi de l'un ou l'autre des procédés physiques : densités de vapeur, cryoscopie, abaissement des tensions de vapeur, etc.

Le livre que j'ai l'honneur de présenter au public français offre tous ces avantages et y ajoute celui d'être très complet sous un volume restreint, et très actuel, puisqu'il comprend ce qu'il y a d'important dans les découvertes récentes.

On y trouve même, dans l'exposé de la chimie organique, l'application des principes de la nouvelle nomenclature, tels qu'ils ont été posés à Genève en 1892 par une commission internationale dont l'auteur faisait partie.

Cette méthode rationnelle de nomenclature peut prêter à la critique et à une facile moquerie, comme a dû le faire, au commencement du siècle, la nomenclature française dont Lavoisier et Guyton de Morveau ont été les principaux auteurs. Elle conduit

à des noms parfois fort compliqués et fort longs ; mais ceux-ci sont inévitables si le nom doit exprimer la constitution des combinaisons et être, en définitive, le simple énoncé d'une formule rationnelle. Elle a le grand avantage d'être logique, et par conséquent mnémonique. Elle sera mieux appréciée de ceux dont la mémoire n'est pas encombrée des noms actuellement en usage, que des vieux chimistes qui sont obligés d'oublier pour apprendre, comme il est arrivé à tous ceux qui ont assisté aux transformations de la chimie depuis cinquante ans.

M. Istrati a donc rendu un service dont il faut lui savoir gré, en l'employant le premier dans un livre élémentaire.

Une autre innovation intéressante et utile, c'est la part qu'il a faite à l'histoire de la science. Il ne s'est pas contenté de citer à propos des principales découvertes ou des expériences capitales, les noms de leurs auteurs. Il a placé à la fin de son volume de courtes notices biographiques des principaux chimistes ; plusieurs sont même accompagnées de portraits. La France y a sa large part ; mais, si quelques-uns des choix faits par M. Istrati peuvent être attribués, et nous n'avons pas le droit de nous en plaindre, aux amitiés personnelles du savant auteur et à la reconnaissance qu'il a toujours professée pour notre pays, on a le droit de regretter qu'il n'ait pas fait une place dans sa galerie à Laurent et à Gerhardt, les deux chimistes qui ont le plus contribué à la transformation des idées dualistiques anciennes, et que l'on peut regarder comme les fondateurs de la chimie moderne. C'est d'ailleurs une lacune qu'il sera facile de combler dans une édition suivante.

Le présent ouvrage aurait pu être facilement écrit en français par l'auteur lui-même, qui a fait ses études à Paris avec le plus grand succès. Mais, l'ayant rédigé pour les besoins de l'enseignement de la chimie en Roumanie, il a préféré le faire traduire

et confier la revision de la traduction aux soins d'un agrégé distingué de l'Université, M. Adam, professeur au collège de Charleville, qui l'a complété et enrichi dans plusieurs parties, en particulier en ce qui concerne la thermochimie, la dissociation, l'histoire de l'ozone, etc.

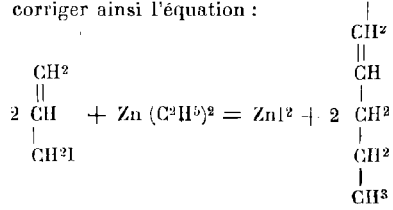
Tel qu'il est, avec la richesse de faits qu'il contient, avec son exposition méthodique, claire et simple, je ne doute pas qu'il ne rende de grands services et qu'il ne soit apprécié des lecteurs comme il l'a été des juges les plus compétents à la fois par leur autorité scientifique et par leur expérience de l'enseignement.

C. FRIEDEL, de l'Institut.

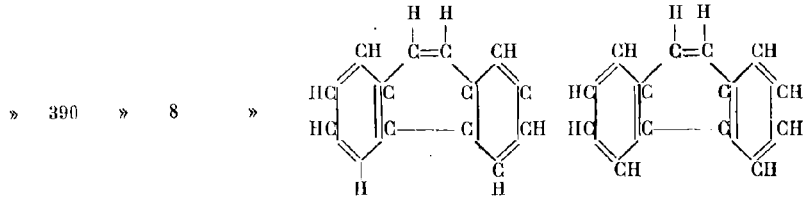
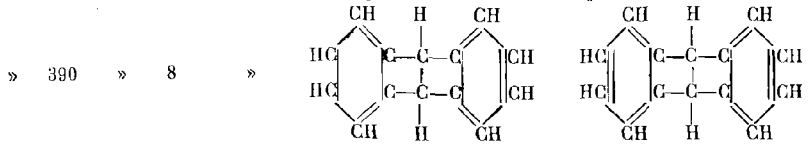
ERRATA

- Page 9, ligne 8, *au lieu de* : la seconde lettre, *lire* : une seconde lettre. —
- » 15 » 29, transposer la ponctuation.
- » 46 » 10, *au lieu de* : rempli d à moitié, *lire* : rempli b...
- » 55 » 34 » incolore, *lire* : jaune verdâtre.
- » 62 » 3 en remontant, *au lieu de* : dégage 13600, *lire* : dégage 16300.
- » 63 » 3, *au lieu de* : il reste 9600 cal., *lire* : il reste 8000 cal...
- » 70 » 4 en remontant, *au lieu de* : il est liquide à + 15°, *lire* : il est liquide à — 15°.
- » 88 fig. 61, les tubes abducteurs doivent plonger à gauche dans le liquide des petits tubes, et émerger à droite.
- » 91, ligne 8, *au lieu de* : S = 46, *lire* : S = 32.
- » 111 » dernière, corriger ainsi l'équation: $H^2S + 2AzO^3H = 2AzO^2 + 2H^2O + S$.
- » 118 » 13 *lire* : $O = S \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$
- » 119 » 4, *au lieu de* : $2Az^2O^2$, *lire* : $2AzO^2$.
bioxyde d'azote byposzotide
- » 136 » 2 *lire* : $Az^1 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$.
- » 142 fig. 106, *au lieu de* : hydrate de K³, *lire* : hydrate de K.
- » 155, ligne 12 » Bi^2Cl^3 » $BiCl^3$.
- » 180 » $\begin{matrix} O = Az \\ O \parallel \\ O = Az \end{matrix} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ *lire* : $\begin{matrix} O = Az^{III} \\ O \\ O = Az^V \end{matrix} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$.
- » 184 » 31 » phosphore, *lire* : phosphore rouge.
- » 188 » 3 » $Ph^2O^3 = 110$, » $Ph^4O^6 = 220$ (Thorpe).
- » 190 » $As^2O^3 = 198$, » $As^4O^6 = 396$ entre 570° — 1560°.
- » 220 » 6 » péridol, » péridol.
- » 226 » 1 » lagoni, » lagoni.
- » 232 » 20 » Tergu-Ocna, » Tergul-Ocna.
- » 232 » dernière, *au lieu de* : assez riches en, *lire* : assez riche en sel.
- » 251 » 6 » 11 C, *lire* : 11 C².
- » 270 » 6 en remontant, corriger ainsi l'équation: $2ZnS + 3O^2 = 2SO^2 + 2ZnO$.
- » 283 » 31, *au lieu de* : $CO^2 \begin{matrix} \diagup OCuOH \\ \diagdown OCuOH' \end{matrix}$ *lire* : $CO \begin{matrix} \diagup OCuOH \\ \diagdown OCuOH \end{matrix}$
- » 292 » 3 » d'éthanate, » d'éthanoate.
- » 292 » 11 » $GaCl^2O$, » $GaCl^2$.
- » 294 » 33 » $\left(\begin{matrix} Al \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \\ | \\ Al \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \end{matrix} \right)^{VI}$ » $\left(\begin{matrix} Al \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \\ | \\ Al \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \end{matrix} \right)^{VI}$
- » 320 » 34 » CO = 58,6, » Co = 58,6.
- » 323 » 15 » éthanol, » éthanal.
- » 327 » 17 et 18 » $(SO^2)^{III}$, $(PhO)^{II}$ » $(SO^2)^{II}$, $(PhO)^{III}$.

- Page 330, ligne 3 *au lieu de* : S^2Cl^4 , *lire* : $SnCl^4$.
 » 332 » 41 » que l'on veut, » que l'on peut.
 » 338 avant-dernière colonne, *au lieu de* : M^2O , *lire* : MO^2 .
 » 343, ligne 24, *au lieu de* : $CH^4 - H^3 = CH^2$ » —
 » 361 » 7 corriger ainsi l'équation :



- » 364 » 14, *au lieu de* : $2 \begin{array}{c} CH^2 \\ || \\ CH \end{array} + \dots$ *lire* : $2 \begin{array}{c} CH^2 \\ || \\ CH^2 \end{array} \dots$
 » 374 » 17 » série C^nH^{2n-4} , » série C^nH^{2n-6} .
 » 374 » 28 » hexadiène, » hexadiène.
 » 377 » 11 » 1877. » 1867.
 » 387 » 32 » Letny, » Letny.



- » 397 » 2 » $PhClO$, *lire* : $PhCl^2$.
 » 399 » 3 » éthanol trichloré, » éthanal trichloré.
 » 400 » 14 » $(C^2H^3)^3Bo$, » $(C^2H^5)^3Bo \dots$

- » 403 » 23 corriger ainsi l'équation : $= 2 \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ // \quad \backslash \\ O \quad H \end{array} + \dots$
 » 405 » 5 » $\dots + 2 \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O \\ | \\ CH^3 \end{array} = \dots$



- » 407 » 4, *au lieu de* : céthylate, *lire* : céthylate.
 » 412 » 33 » l'eau, SiO^2 , » l'eau en SiO^2 .
 » 415 » 2 » méthane-zinc, » diméthane-zinc.

- Page 417, ligne 6 en remontant, au lieu de :
- $$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$
- lire :
- $$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$
- » 421 » 9 en remontant, corriger ainsi la première formule :
- $$\begin{array}{c} \text{CH}^2.\text{O}.\text{CO} - \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}^2.\text{OH} \end{array}$$
- » 427 » 19, au lieu de : hexane-tétrol dibromé, lire : hexane-hexol dibromé.
- » 435 » 5 » Tout le groupe des phénols doit être rapproché... » Au même groupe des phénols on doit rapprocher...
- » 435 » 6 » par une, » à.
- » 437 » 5 » $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2\text{OH} - \text{H}^2$ $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHO}$, » $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2.\text{OH} - \text{H}^2 - \text{C}^6\text{H}^5.\text{CHO}$
- » 438 » 12 » des corps, » des alcools.
- » 438 » dernière » diméthyl-benzène-diol, » diméthylphène-dial.
- » 439 » 13 » propanol-nitrite 1.1, » propanol-nitrile 2-1.
- » 442 » 4 » pentanone, » pentanone.
- » 444 » 8 (équation), au lieu de : 2 | lire : 2 |
- $$\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CO}.\text{OH} \end{array}$$
- » 447 » 12, au lieu de : suc, » sucre.
- » 448 » dernière, au lieu de : hexane-pentolal, » hexane-tétrolal.
- » 454 » 9 » $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, » $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.
- » 459 » 8 » butanodioïque, » butanedioïque.
- » 463 » 22, corriger ainsi l'équation : $+ \text{KOH} =$ | $+ 2\text{H}^2$
- $$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO}.\text{OK} \end{array}$$
- » 465 » 8, au lieu de : $\text{C}^{12}\text{H}^{34}\text{O}^2$, lire : $\text{C}^{12}\text{H}^{36}\text{O}^2$.
- » 465 » 17 » $\text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$, » $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.
- » 475, à la dernière équation ajouter : $+ \text{H}^2\text{O}$.
- » 476, ligne 6, au lieu de : propanoïque, » propanoïque.
- » 484, dernière formule au bas de la page :
au lieu de : $\text{CH}.\text{OK}$ lire : $\text{CO}.\text{OK}$
- $$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$$
- » 489, ligne 15 » phenediolméthanoïque, lire : phenediolméthanoïque.
- » 498 » 24 » méthylamine, » méthylammonium.
- » 498 » dernière » chlorure d'éthène, » chlorure d'éthane.
- » 499 » 18, corriger ainsi l'équation b)... = $2.\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzHK} + \text{H}^2$.
- » 500 au lieu de : $\text{H}^2\text{Az}.\text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} - \dots$ lire : $\text{H}^2\text{Az}.\text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} - \dots$
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_2^3 \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
- » 503, ligne 4, au lieu de : alamine, » alanine.
- » 505 » 7, équation a), au lieu de : $\text{C}^5\text{H}^5 \rangle \text{Az}$ lire : $\text{C}^6\text{H}^6 \rangle \text{Az}$.
- » 523 » 4 en remontant, » $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^{17}$ » $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{Az}$.

INTRODUCTION

Quelle place occupe la chimie dans l'ensemble des connaissances
humaines

On a cherché depuis longtemps à établir des liens entre les branches, si nombreuses et si variées, des connaissances humaines.

Descartes, un des premiers, a montré que, nos recherches ayant en définitive pour but la connaissance de la vérité, il est possible de classer les sciences d'après les résultats auxquels chacune d'elles nous conduit, suivant que les méthodes qu'elles comportent conduisent à des *vérités absolues*, dont on ne peut douter, ou à des *vérités relatives*.

Plus tard, *Is. Geoffroy Saint-Hilaire* plaça les résultats de la *physique*, de la *chimie*, des *sciences sociales* parmi les vérités relatives; ceux des *mathématiques* sont des vérités absolues.

Auguste Comte, le grand encyclopédiste, qui a illustré le commencement de ce siècle (1798-1857), a réuni l'*astronomie* aux mathématiques, et a placé la *biologie* parmi les sciences physiques et sociologiques.

	IS. GEOFFROY ST-HILAIRE	AUGUSTE COMTE	LES CONNAISSANCES ACTUELLES																				
Vérités	absolues	Mathématiques Astronomie	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 5px;">Sciences</td> <td style="padding: 0 5px;">{</td> <td>1 Mathématiques pures</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>2 Mécanique rationnelle</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td style="padding: 0 5px;">}</td> <td>3 Astronomie</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>4 Cristallographie</td> </tr> </table>	{	Sciences	{	1 Mathématiques pures				2 Mécanique rationnelle		}	}	3 Astronomie				4 Cristallographie				
			{	Sciences	{	1 Mathématiques pures																	
				2 Mécanique rationnelle																			
		}	}	3 Astronomie																			
			4 Cristallographie																				
relatives	Physique Chimie	Physique Chimie	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 5px;">Sciences</td> <td style="padding: 0 5px;">{</td> <td>5 Physique</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>6 Chimie</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td style="padding: 0 5px;">}</td> <td>7 Minéralogie</td> </tr> </table>	{	Sciences	{	5 Physique				6 Chimie		}	}	7 Minéralogie								
			{	Sciences	{	5 Physique																	
			6 Chimie																				
	}	}	7 Minéralogie																				
relatives	Sciences sociales	Biologie	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 5px;">Sciences</td> <td style="padding: 0 5px;">{</td> <td>8 Physiologie ⁽¹⁾</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>9 Géologie (Paléontologie Stratigraphie)</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td style="padding: 0 5px;">}</td> <td>10 Botanique ⁽²⁾</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>11 Zoologie</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>12 Anthropologie ⁽³⁾</td> </tr> </table>	{	Sciences	{	8 Physiologie ⁽¹⁾				9 Géologie (Paléontologie Stratigraphie)		}	}	10 Botanique ⁽²⁾				11 Zoologie				12 Anthropologie ⁽³⁾
			{	Sciences	{	8 Physiologie ⁽¹⁾																	
			9 Géologie (Paléontologie Stratigraphie)																				
	}	}	10 Botanique ⁽²⁾																				
			11 Zoologie																				
			12 Anthropologie ⁽³⁾																				
		Sociologie	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td> <td style="padding: 0 5px;">Sciences</td> <td style="padding: 0 5px;">{</td> <td>13 Sciences juridiques</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>14 Sciences économiques</td> </tr> </table>	{	Sciences	{	13 Sciences juridiques				14 Sciences économiques												
{	Sciences	{	13 Sciences juridiques																				
			14 Sciences économiques																				

(1) A la physiologie se rattachent: la pathologie, l'hygiène et la médecine.

(2) Par suite du grand développement qu'a pris l'étude des végétaux microscopiques, on a créé dans ces derniers temps la bactériologie.

(3) Dans ce groupe on peut ranger: l'archéologie, l'histoire, la littérature, la musique et les beaux-arts.

Le tableau ci-dessus résume la classification des connaissances actuelles et leur correspondance avec les classifications adoptées par ces deux savants.

L'inspection de ce tableau nous montre que, de toutes les connaissances actuelles, les seules qui conduisent toujours à des vérités absolues, sont les *sciences mathématiques*. Toutes les autres, même les sciences physiques, qui s'approchent le plus des vérités absolues, ne nous fournissent que des vérités relatives. De plus, la classification présente ce caractère que chaque science exige, pour être étudiée avec fruit, la connaissance de celles qui la précèdent.

Les *sciences mathématiques* sont indépendantes de la notion de matière : l'espace et le temps suffisent à leur étude. Les résultats auxquels on arrive dans ces sciences nous surprennent par leur exactitude.

Pour n'en citer qu'un exemple tiré du domaine de l'astronomie, les éclipses, que le calcul permet d'annoncer à l'avance, se réalisent rigoureusement à l'instant et au lieu annoncés.

La concordance du calcul et des faits observés est si grande que l'on a pu vérifier, chose que le calcul prévoit, qu'en un siècle la lune a accéléré son mouvement de translation de huit secondes.

Les mathématiques pures se divisent en : *arithmétique, géométrie, trigonométrie, algèbre, géométrie analytique, calcul infinitésimal, etc.*

Elles partent des vérités les plus simples et les plus évidentes nommées axiomes pour arriver à formuler des problèmes de plus en plus compliqués.

La *mécanique rationnelle*, bien qu'ayant son point de départ dans la mécanique pratique, n'exige cependant pas la notion de la matière pour la discussion mathématique de ses problèmes.

L'*astronomie* s'occupe de l'étude des lois mathématiques qui découlent des rapports de situation et de mouvement des corps célestes. Toutefois, celle-ci, par sa partie descriptive (astronomie physique), établit une transition entre les mathématiques pures et les sciences physico-naturelles.

La *crystallographie* est née des résultats acquis en étudiant les cristaux qui se trouvent dans la nature. Par sa partie géométrique, elle appartient aux sciences mathématiques et sert de transition entre les sciences mathématiques et les sciences physiques.

Quant aux *sciences physiques*, elles se rapprochent plus des mathématiques que toutes les autres connaissances humaines.

Jamin disait, en 1883, que la chimie est un chapitre de la physique, et celle-ci un chapitre de la mécanique rationnelle.

Les sciences physiques sont spécialement des sciences d'observation et d'expérimentation qui ont les sciences mathématiques à leur service. Elles sont comme subordonnées à l'étude de la matière dont elles tendent cependant à s'émanciper. La physique est arrivée, déjà en partie, à établir des lois mathématiques indépendantes de l'observation et de l'expérimentation, mais qui peuvent être vérifiées par cette voie.

C'est ce qui forme le grand et important chapitre de la physique mathématique.

La *physique* est la plus positive des sciences qui conduisent à des vérités relatives, la *chimie* la suit immédiatement.

Quant à la *minéralogie*, elle occupe une place à part plutôt par habitude et par suite de certaines nécessités spéciales, car elle n'est pas une science à part, attendu qu'elle étudie les minéraux au triple point de vue cristallographique, physique et chimique.

Les *sciences naturelles* peuvent être encore considérées comme des sciences descriptives. Mais, par la *physiologie*, non seulement elles se rattachent aux sciences d'observation et d'expérimentation, mais encore elles tendent à embrasser des horizons plus larges, à formuler des lois biologiques et à se rendre compte de la vie en elle-même et des transformations successives des êtres qui vivent à la surface de la terre.

Mais l'étude de la physiologie, sans laquelle on ne peut apprendre ni la botanique ni la zoologie, ne peut profiter sans la connaissance de la physique et de la chimie. La vue, l'ouïe, le mouvement reposent sur des phénomènes physiques, alors que la digestion, la respiration, la combustion générale sont des actes chimiques qui constituent les parties principales de la physiologie.

La *géologie*, par la *stratigraphie* et la *paléontologie*, sert de transition entre les sciences physiques et les sciences naturelles. La première est une continuation de la minéralogie dans l'étude physique de la terre, tandis que la *paléontologie*, en étudiant les flores et les faunes disparues, complète la *botanique* et la *zoologie*, et essaye d'établir l'ordre d'apparition sur la terre des animaux et des plantes, ainsi que les transformations par lesquelles les êtres vivants ont passé jusqu'à l'époque actuelle.

La *botanique* étudie non seulement la flore actuelle de notre planète, mais implicitement la flore disparue et toutes les grandes questions relatives à la géographie botanique.

La *zoologie* fait la même chose pour les animaux.

L'homme, non par un égoïsme particulier, mais par la nécessité de se mieux connaître, a senti le besoin de sortir son étude propre du cadre de la zoologie ; il a créé l'anthropologie, à côté de laquelle l'*archéologie*, l'*histoire*, la *philologie*, la *musique*, les *beaux-arts*, etc., forment séparément autant de grands chapitres relatifs à son développement.

Les *sciences sociales* sont celles des connaissances humaines qui reposent sur la base la moins certaine. Ainsi les *sciences juridiques* et la *théologie* sont en plus grande partie conventionnelles. Parmi les sciences sociales, il faut jusqu'à un certain point faire une exception pour les sciences économiques, qui, dans ces derniers temps, en reliant les nécessités de la vie normale aux lois biologiques, ont pris un développement important et même ont acquis quelques caractères des sciences exactes.

Les données statistiques dont elles se servent tendent à mettre en évidence les rapports qui existent entre la vie et les moyens matériels qui peuvent la favoriser ou l'entraver aussi bien pour les peuples que pour les individus.

Matière. Corps, leur classification. — La physique et la chimie s'occupent de l'étude de la matière.

Pour établir les ressemblances et les différences qui existent entre ces deux sciences, voyons d'abord ce que nous devons entendre par matière. L'univers comprend l'espace infini ainsi que les innombrables corps célestes qui, de toute éternité, le parcourent sans commencement ni fin.

Ce qui compose ces corps se nomme *substance* ou *matière*. Ses propriétés caractéristiques sont : l'*étendue* (c'est-à-dire la propriété qu'elle possède d'occuper une portion de l'espace) et la *pesanteur*.

A ces propriétés on peut ajouter l'*impénétrabilité*, c'est-à-dire la propriété en vertu de laquelle deux corps ne peuvent occuper en même temps la même région de l'espace ; comme nous le verrons plus loin, cette propriété n'appartient qu'à l'atome et à la molécule.

La terre, étant un corps céleste, représente une portion limitée de cette matière. A sa surface, nous pouvons isoler des fragments plus petits de la matière qui la compose, et ces fragments se nomment des *corps*. Par exemple : une pierre, un cheval, une graine, etc.

Un *corps* est, par conséquent, une portion limitée de matière, et l'ensemble des corps constitue la matière qui se trouve répandue dans l'univers.

L'étude de la matière résultera donc de l'étude des corps.

Les corps, bien que formés de la même matière, se présentent à nous avec des caractères variés, avec des formes diverses et sous différents états. Aussi les noms qu'on leur donne sont-ils très nombreux ; ainsi nous avons : les corps célestes, organiques, inorganiques, simples, gazeux, etc.

On a réuni dans le tableau suivant les principales catégories de corps, afin de saisir facilement les analogies et les différences qu'ils présentent.

		1. Célestes : Etoiles, planètes, comètes, nébuleuses, etc.			
Corps	2 Terrestres	Non organisés	Inorganiques	Métaux	} Appartiennent au domaine de la chimie inorganique.
			Composés	} idem. et à la minéralogie.	
					Organiques
			Organisés	} La botanique. La zoologie.	

Seuls les corps terrestres, qui composent notre planète, peuvent être soumis directement à nos moyens d'investigation.

Mais qu'on ne croie pas que les corps célestes soient entièrement soustraits aux recherches des hommes de science : les mathématiques donnent le moyen de trouver leur volume et leur densité ; la physique nous renseigne sur leur forme et la structure de leur surface par l'emploi des instruments d'optique, en même temps que la spectroscopie nous indique la nature des éléments dont ils sont composés.

Les corps terrestres peuvent être divisés en *corps organisés* et *corps non organisés*.

Les *corps organisés* sont des portions de matière ayant une forme extérieure bien définie, limités habituellement par des surfaces courbes et présentant une structure interne non homogène, parce qu'ils résultent de la réunion d'organes qui, à leur tour, sont composés de cellules ou de leurs dérivés (fibres, vaisseaux, etc.). Les organes diffèrent entre eux tant par leur structure particulière que par leur composition chimique (ainsi la racine diffère de la feuille, le cerveau diffère du foie, etc.). Cette catégorie de corps comprend les plantes et les animaux.

Les *corps non organisés* sont des portions de matière, ayant une forme extérieure accidentelle (une pierre, une motte de terre, etc.), ou une forme extérieure bien définie, terminée par des faces planes, comme en ont les cristaux. Ils se distinguent des précédents en ce qu'ils présentent la même structure et la même composition chimique dans leurs diverses parties.

Les *corps non organisés* se divisent à leur tour en *inorganiques* et *organiques*.

Les *corps inorganiques* peuvent avoir une origine naturelle ou artificielle ; dans le premier cas, on les trouve à la surface ou dans l'intérieur de la terre, tels sont : le sel, le gypse, le marbre, etc. ; dans le second cas, ils ont été préparés par l'homme avec le secours des forces chimiques, lesquelles ne diffèrent pas de celles que la nature a mises en jeu dans la fabrication des produits naturels : dans cette catégorie rentrent les métaux, l'acide sulfurique, etc.

Les *corps organiques* présentent au point de vue chimique les mêmes caractères que les *corps inorganiques*. La seule différence qui les distingue consiste en ce que la production des corps organiques dans la nature est ordinairement une conséquence de la vie des plantes et des animaux. Tels sont : le sucre, l'amidon, la stéarine, l'urée, etc.

La création de ces corps dans la nature étant due à des forces de même ordre que celles qui interviennent dans la production naturelle des corps inorganiques, le chimiste a réussi, en employant ces forces dans son laboratoire, à produire les corps organiques sans l'intervention de la vie végétale ou animale. C'est ainsi qu'on est arrivé à produire artificiellement l'urée, la glycérine, l'alcool, etc.

Par un emploi judicieux de ces forces le chimiste est même arrivé à créer des corps organiques et inorganiques qui n'existent pas dans la nature, par exemple : l'acide hydrofluosilicique, la fuchsine (chlorhydrate de rosaniline, etc.).

Molécules, atomes, corps simples et corps composés. — Pour comprendre ce qu'est un corps simple et ce qu'est un corps composé, nous commencerons par nous rendre compte de la divisibilité de la matière. L'observation montre que la matière peut être divisée par des moyens mécaniques en parties extrêmement petites.

Ainsi, l'on fait des feuilles d'or tellement minces qu'il faut en superposer 25 000 pour former l'épaisseur d'un millimètre.

Wollaston a fait des fils de platine de $1/200$ de millimètre de diamètre. Il en faudrait 2 kilomètres pour faire le poids de 1 gramme. On a fait des fils d'argent tellement fins que 1 mètre pèse seulement 0 gr. 008. Ces fils ont été ensuite dorés, et l'épaisseur de la couche d'or qui les recouvrait était à peine $1/360$ du diamètre de ce fil, et par suite l'épaisseur de cette couche d'or était seulement de $1/800000$ de millimètre.

Un milligramme d'acide picrique peut colorer un litre d'eau, et chaque goutte de cette eau contient la matière colorante à l'état de division extrême.

Un fragment de musc placé sur une balance peut parfumer longtemps l'espace environnant, sans que la balance accuse aucune perte de poids. Un millimètre cube de sang contient 6 millions de globules rouges. Ces exemples de divisibilité, quelque frappants qu'ils soient, ne sont pas comparables à ceux que nous offrent les êtres organisés : il y a en effet des animalcules, et particulièrement des végétaux microscopiques, tellement petits qu'il faut les grossir 3 000 fois pour les voir. Ces êtres se nourrissent, se meuvent et se reproduisent; leur corps est composé d'éléments encore plus petits.

Les exemples qui précèdent nous montrent à quel point on a pu pousser la division de la matière. Or il est clair que, quelque petites que soient les particules dans lesquelles a été partagé un fragment de matière, on peut, par la pensée, imaginer ces particules divisées en d'autres plus petites, ce qui pousserait à l'infini la divisibilité de la matière.

Cependant l'interprétation des phénomènes physiques et chimiques conduit à cette conséquence que la division de la matière doit avoir une limite; et l'on considère généralement la matière comme formée par la réunion de particules appelées *molécules*, séparées les unes des autres par des intervalles qu'on appelle des *espaces intermoléculaires*. Cette manière de voir explique très simplement des phénomènes physiques tels que les dilatations, la compressibilité, etc. — La molécule est la plus petite quantité de matière qui puisse exister libre.

Ce n'est pas cependant la dernière limite à laquelle puisse être poussée la divisibilité de la matière. Pour expliquer les phénomènes chimiques, on a été conduit en effet à considérer les molécules elles-mêmes comme formées de particules plus petites qu'on appelle des *atomes*. Les atomes qui composent une molécule peuvent être de même nature ou de natures différentes.

Ils ne peuvent être séparés les uns des autres que par des moyens chimiques.

On admet généralement que l'atome a une forme géométrique qui lui est propre, des dimensions et une densité particulières, ce qui implique l'exis-

tence de plusieurs espèces d'atomes. Ils sont d'ailleurs extrêmement petits : ainsi un atome d'hydrogène pèse à peine 2×10^{-23} grammes, et le diamètre d'un atome d'oxygène est 10^{-9} millimètres, de sorte que, dans un cube de 25×10^{-8} millimètres de côté, il tiendrait 60 milliards d'atomes d'oxygène, ou 240 000 milliards d'atomes d'hydrogène.

Les atomes se trouvent dans un mouvement de vibration continu. La vitesse avec laquelle ces vibrations s'effectuent et leur amplitude dépendent de l'énergie des atomes, laquelle est étroitement liée à la température. Elle varie dans le même sens que la température et devient nulle à -273° quand l'atome est en repos.

Les atomes, d'habitude, ne vibrent pas isolément, ils s'associent entre eux, en nombre varié, et forment des molécules, dans lesquelles ils vibrent d'une manière uniforme.

Le pouvoir d'attraction qui existe entre les atomes de la molécule se nomme *affinité*.

Une molécule peut être formée de un ou plusieurs atomes de même espèce ; dans ce cas, elle se nomme *molécule simple* ou *élément*.

Le corps formé de molécules de ce genre se nomme *corps simple*. Si, au contraire, les atomes qui constituent les molécules ne sont pas de même espèce, la molécule est dite *composée*, et le corps formé de molécules de ce genre est dit *corps composé*.

Ainsi le fer, le soufre, l'oxygène, etc., sont des corps simples ; la craie, la chaux, etc., sont des corps composés.

La force qui unit entre elles les molécules d'un corps se nomme *cohésion*.

Une molécule, soit simple, soit composée, formée de un ou plusieurs atomes, occupe un espace déterminé, quoique infiniment petit. Ainsi *William Thomson* affirme que, si l'on pouvait grossir une goutte d'eau (qui a ses molécules composées chacune de deux atomes d'hydrogène et de un d'oxygène) assez pour qu'elle ait le diamètre de la terre, les atomes d'hydrogène auraient la grosseur de grains de plomb, et ceux d'oxygène la grosseur d'une balle d'enfant.

O. E. Meyer, en 1877, a indiqué les dimensions relatives des molécules d'un certain nombre de corps :

	Diamètre de la molécule	Volume de la molécule (supposée sphérique)
Bioxyde de carbone	1,14	0,779
Chlore	0,96	0,459
Bioxyde de soufre	0,80	0,271
Ammoniaque	0,45	0,049
Vapeur d'eau	0,44	0,046

Lothar Meyer prétend que, pour les nombreuses substances étudiées, le diamètre d'une molécule varie de 10^{-6} à 10^{-7} millimètres à la température de 20° et sous la pression normale.

En calculant approximativement le nombre des atomes contenus dans un centimètre cube d'hydrogène, et comme l'on peut d'ailleurs connaître le poids de

celui-ci, on est arrivé à déterminer le poids d'une molécule d'hydrogène. On a trouvé une molécule d'hydrogène :

$$H^2 = \frac{0^{m},0835}{21 \times 10^{18}} = \frac{4}{10^{21}} = 4 \times 10^{-21} \text{ milligrammes } (1)$$

William Thomson a calculé que dans les corps simples ou composés les distances entre les molécules varient de 2×10^{-9} à 10^{-11} millimètres.

Le nombre des atomes qui constituent les molécules des corps simples est variable. On connaît des molécules qui contiennent un, deux, trois, etc., jusqu'à six atomes.

Ainsi nous trouvons des molécules formées d'un seul atome, dans le mercure, le zinc, etc.

- des molécules à deux atomes, dans l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, etc.
- des molécules à trois atomes, dans l'ozone.
- des molécules à quatre atomes dans le phosphore, l'arsenic, etc.
- des molécules à six atomes, dans le soufre (à $+ 600^{\circ}$) (2).

Quant aux corps composés, leur molécule doit nécessairement contenir au moins deux atomes différents, ainsi: le sel marin est formé de molécules composées chacune d'un atome de chlore et d'un atome de sodium; une molécule d'eau est formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène; une molécule d'alcool est faite de deux atomes de carbone, de six atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.

Le nombre des atomes différents qui entrent dans les molécules composées peut être très grand.

M. Schutzenberger prétend qu'une molécule d'albumine est formée de cent quatre-vingt-seize atomes: $C^{60}H^{100}O^{20}Az^{16}$. *Drechster* a isolé du foie de poisson la substance nommée *ïécorine*, dont les molécules sont formées chacune de trois cent quarante-huit atomes :



Symboles, formules et équations chimiques. — On connaît jusqu'à

(1) La connaissance du nombre des atomes que contient un volume déterminé d'un gaz résulte de l'étude physique des gaz.

On trouve ainsi que 1 centimètre cube d'hydrogène contient $21,10^{18}$ atomes d'hydrogène. — Comme, d'autre part, 1 centimètre cube d'H pèse $0^{m},0835$, on voit que

$$1 \text{ molécule d'H pèse: } \frac{0^{m},0835}{21 \times 10^{18}} = 4 \times 10^{-21}$$

(2) On ne connaît pas de corps dont les molécules soient formées de cinq atomes.

(3) *M. A. Griffiths* a obtenu récemment une globuline qui contient 1 780 atomes dans sa molécule: $C^{621}H^{814}Az^{176}SO^{169}$.

présent soixante-six corps simples, qui ont reçu chacun un nom particulier.

Pour éviter la difficulté d'écrire ces noms, on convient de les représenter par la lettre initiale de leur nom, et on la nomme le *symbole* du corps; par exemple : l'oxygène est représenté par le symbole O, le soufre par S, l'hydrogène par H, le carbone par C.

Lorsque plusieurs de ces noms commencent par la même lettre, on les distingue en ajoutant à la lettre initiale ¹ la seconde lettre du nom écrite en petits caractères, par exemple : l'aluminium = Al, l'argent = Ag, l'arsenic = As, le cuivre = Cu, le calcium = Ca, le cobalt = Co, le chrome = Cr, etc.

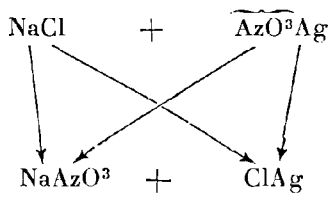
Pour représenter une molécule, on écrira à côté l'un de l'autre les symboles des corps simples dont elle est formée; ainsi le chlorure de sodium, qui est formé de chlore et de sodium, est représenté par le symbole NaCl. Lorsque dans une molécule composée se trouvent plusieurs atomes de même espèce, on indiquera leur nombre par un chiffre placé à la droite du symbole, un peu au dessus.

Ainsi, la molécule d'eau, formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène s'écrit H²O; la molécule d'acide sulfurique, formée d'un atome de soufre, de quatre atomes d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène s'écrit SO⁴H². Ces symboles constituent ce qu'on appelle les *formules chimiques*.

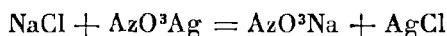
Si maintenant, dans une solution de sel marin (NaCl), nous versons une quantité convenable d'une solution d'azotate d'argent (AzO³Ag), nous voyons que la solution se trouble; au bout d'un certain temps, il se rassemble au fond du vase un corps blanc, qui est du chlorure d'argent (AgCl); en même temps, dans la liqueur reste dissous un sel incolore, qui est l'azotate de sodium (AzO³Na).

Il s'est produit, dans ce cas, un changement qu'on appelle une *réaction*, et qui consiste en ce que l'atome de sodium a été remplacé par l'atome d'argent dans la molécule de sel marin; et, réciproquement, le sodium s'est substitué à l'argent dans l'azotate d'argent.

Cette réaction peut être représentée de la manière suivante :



Ce qu'on a l'habitude d'écrire de la façon suivante :



Sous cette forme, nous remarquons que des deux côtés du signe =

se trouve le même nombre d'atomes de même espèce; nous avons par conséquent une *égalité* ou une *équation chimique*.

Le nombre des molécules qui entrent dans une réaction chimique se représente par un nombre écrit à la gauche du symbole; ainsi deux molécules d'acide chlorhydrique se représentent par 2HCl .

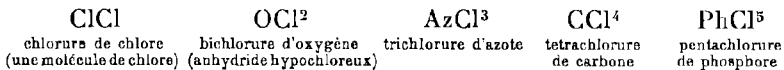
Valence des atomes. — Les atomes n'ont pas tous la même valeur dans leurs combinaisons. Ainsi, si nous considérons les molécules suivantes :



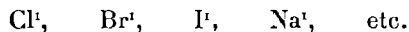
nous voyons que le chlore se combine avec un seul atome d'hydrogène, l'oxygène avec deux, l'azote avec trois, et le carbone avec quatre. On en conclut que l'oxygène vaut deux fois plus que le chlore vis-à-vis de l'hydrogène, l'azote trois fois, et le carbone quatre fois plus. Ce fait peut encore s'exprimer en disant que la *capacité de saturation* de l'oxygène est deux fois plus grande que celle du chlore, celle de l'azote trois fois, et celle du carbone quatre fois plus grande.

La capacité de saturation se nomme encore la *valence* de l'élément.

La valence des éléments choisis comme exemples se retrouve encore dans d'autres combinaisons, par exemple :



Les corps qui, comme le chlore, se combinent avec un atome d'hydrogène, se nomment *monovalents* et sont désignés par le chiffre romain I placé à la droite et au-dessus de leur symbole :



Les corps qui se combinent avec deux atomes d'hydrogène ou de tout autre corps monovalent se nomment *bivalents* et se distinguent par le chiffre romain II.



On aura de même :

Les corps trivalents : Az^{III} , Bo^{III} , Au^{III} , etc.

Les corps tétravalents : C^{IV} , Si^{IV} , Sn^{IV} , etc.

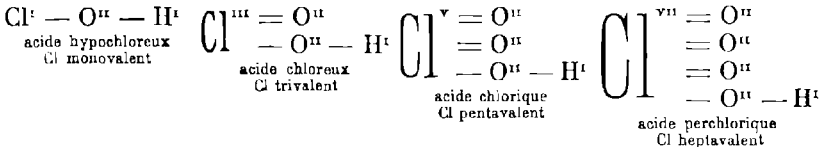
Les corps pentavalents : Ph^{V} , As^{V} , Ta^{V} , etc.

Les corps hexavalents : Mo^{VI} .

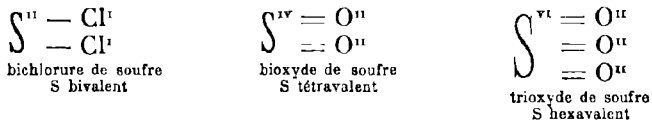
On a même signalé des corps qui ont une valence supérieure à la sixième.

La valence n'est pas un caractère fixe des atomes. Elle peut croître ou diminuer, suivant les diverses circonstances dans lesquelles se trouve l'atome ; ainsi le phosphore est trivalent dans le trichlorure de phosphore (PhCl³). Il est pentavalent dans le pentachlorure de phosphore (PhCl⁵) ; l'iode, dans ses combinaisons avec Cl, peut être mono et trivalent : ICl (monochlorure d'iode), Cl³I (trichlorure d'iode).

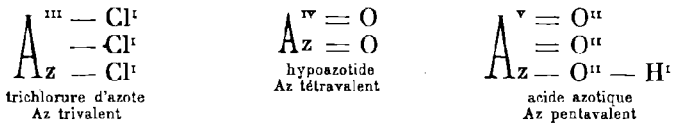
On a remarqué cependant que les corps monovalents ne possèdent ordinairement que des valences impaires. Exemple :



De même pour les corps bivalents, la valence reste généralement paire :

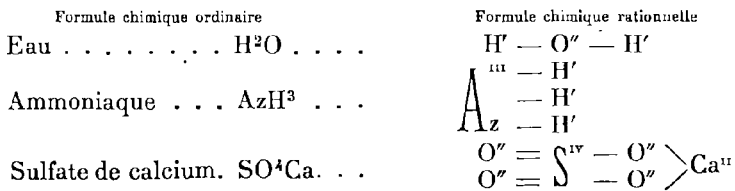


Toutefois il y a des corps, à la vérité fort peu nombreux, qui peuvent passer d'une valence paire à une valence impaire et inversement. Ex. :



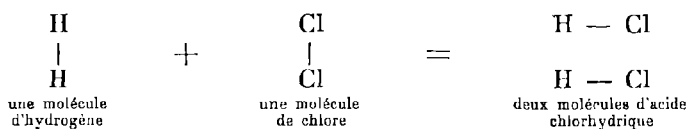
La considération de la valence des éléments nous permet de nous rendre compte non seulement de l'espèce et du nombre des atomes qui entrent dans une molécule, mais aussi de la manière dont ces atomes sont groupés, en nous montrant les liaisons qui existent entre les différents atomes de la molécule.

Mais, pour représenter le groupement des atomes dans une molécule quelconque, la *formule chimique* ordinaire (voir page 9) n'est plus suffisante ; il faut alors séparer les uns des autres les différents atomes, en les reliant par leurs valences respectives ; la formule ainsi écrite devient une formule *rationnelle* ou de *constitution* :

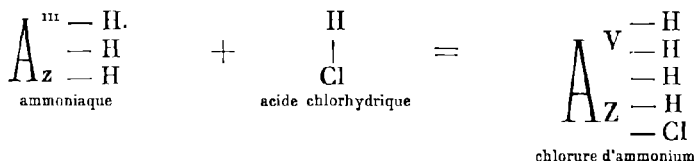


Les formules rationnelles se déduisent naturellement de l'étude des réactions et des propriétés des corps. Elles présentent une importance considérable, surtout en chimie organique.

Combinaisons et décompositions. — Quand deux ou plusieurs atomes s'unissent pour donner naissance à une molécule (et par suite à un corps) jouissant de propriétés nouvelles, nous disons qu'ils *se sont combinés* ou qu'ils ont formé une *combinaison*.



Les combinaisons se font aussi avec les atomes des molécules composées. Ex. :



Dans ce cas, la valence de l'azote s'est élevée de 3 à 5.

Le contact même intime des corps ne suffit pas toujours pour provoquer leur combinaison. Ainsi, si nous prenons du fer réduit en poudre et du soufre, et si nous les mélangeons intimement, ils ne se combineront pas, et nous pourrions les séparer par des moyens physiques.

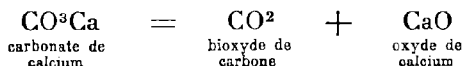
Si nous promenons un aimant dans le mélange, nous pourrions isoler le fer; en lavant le mélange avec du sulfure de carbone (CS_2), nous enlèverons le soufre par dissolution. Dans ce cas on a un mélange et non une combinaison.

Mais, si nous chauffons ce mélange, il s'allumera et développera de la chaleur et de la lumière. En même temps, le soufre et le fer perdent leurs propriétés respectives : ils se combinent et forment du sulfure de fer ($\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$).

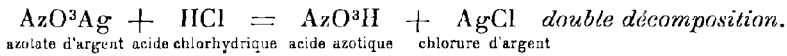
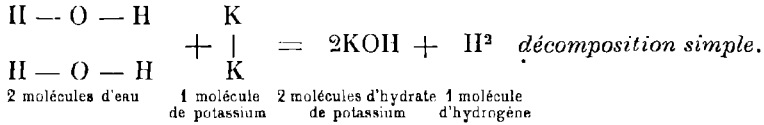
Et si nous pulvérisons finement ce sulfure de fer, nous ne pourrions plus, ni au moyen de l'aimant ni par le sulfure de carbone, séparer le fer du soufre.

Le sulfure de fer est, par conséquent, une combinaison de soufre avec le fer, ayant des propriétés différentes de celles du soufre et du fer dont elle est formée.

La séparation d'une molécule composée en ses éléments ou en d'autres molécules plus simples se nomme *décomposition*. Exemple :



Quand deux molécules réagissent l'une sur l'autre, il peut se produire une *décomposition simple* ou une *double décomposition*. Exemple :



On voit que de toutes ces décompositions résultent des corps ayant une composition différente de celle des corps que l'on fait réagir et, par suite, doués de propriétés différentes.

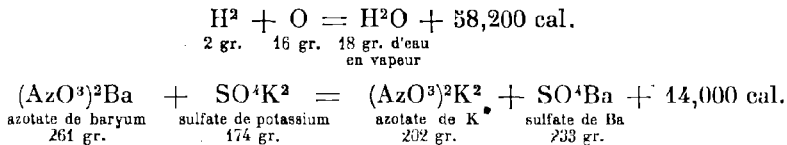
Phénomènes et lois thermo-chimiques. — Nous avons vu plus haut que, lorsque le soufre se combine avec le fer pour donner du sulfure de fer, il se produit de la chaleur et même de la lumière.

La production de chaleur s'observe dans un très grand nombre de cas, non seulement lorsque deux ou plusieurs corps simples ou composés se combinent entre eux, mais encore lorsque deux corps mis en présence se décomposent mutuellement en donnant naissance à des corps nouveaux.

Ainsi, lorsque 2 grammes d'hydrogène se combinent à 16 grammes d'oxygène pour former de l'eau, il y a en même temps dégagement de 58 200 calories (1).

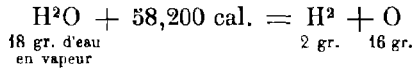
Lorsque l'on mélange deux dissolutions contenant l'une 261 grammes d'azotate de baryum, l'autre 174 grammes de sulfate de potassium, il se forme du sulfate de baryum, qui se précipite, et de l'azotate de potassium, qui reste dessous, et il se dégage 14 000 calories.

Il résulte de ce fait d'expérience que, si l'on admet pour le moment (ce que l'on verra plus loin) que l'atome d'H pèse 1 et l'atome d'O pèse 16, que la molécule d'azotate de baryum pèse 261, et la molécule de sulfate de potassium pèse 174, les équations chimiques qui représentent les combinaisons ou les réactions devront être complétées de la façon suivante :



(1) La calorie est l'unité de chaleur; elle se définit: la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 0 à 1°. En physique, on emploie une unité 1 000 fois plus grande, que l'on appelle grande calorie: c'est la chaleur qu'il faut fournir à 1 kilogramme d'eau pour élever sa température de 0 à 1° centigrade.

Inversement, l'expérience montre que, pour décomposer 18 grammes de vapeur d'eau en O et H, il faut leur fournir précisément la quantité de chaleur dégagée lors de leur formation, c'est-à-dire 58 200 calories :



Ainsi la production de l'eau a lieu avec dégagement de chaleur, et sa décomposition est accompagnée, au contraire, d'une absorption de chaleur.

La mise en jeu d'une certaine quantité de chaleur, positive quand elle est dégagée, négative quand elle est absorbée, est un fait général dans les transformations chimiques, et qui peut jusqu'à un certain point servir à caractériser les réactions.

Comment la science l'explique-t-elle ?

La physique nous apprend que les différents agents tels que la chaleur, la lumière, l'électricité, etc., ne sont que des modes différents de mouvement, c'est-à-dire des manifestations diverses de l'énergie, qui peuvent, par suite, se transformer l'une dans l'autre, et en travail. Ainsi, lorsque l'on porte un corps à une température suffisamment élevée, il devient lumineux. Exemples : le fer, l'argent fondu, etc. ; on admet dans ce cas que la chaleur s'est transformée en lumière.

En déchargeant une bouteille de Leyde dans un fil métallique fin, celui-ci s'échauffe et peut même fondre; ici c'est l'électricité qui s'est transformée en chaleur.

Lorsqu'un projectile rencontre un obstacle, il s'échauffe et peut devenir incandescent; dans ce cas, c'est le mouvement qui s'est transformé en chaleur.

Or nous avons vu plus haut que les atomes sont dans un mouvement continu de vibration, mais ils ne se meuvent pas tous avec la même vitesse (dans les mêmes conditions de température et de pression), ils ne renferment donc pas la même quantité d'énergie.

Quand les atomes se combinent pour former des molécules composées, ils ne conservent pas l'énergie qu'ils possédaient dans les molécules simples; leur énergie propre peut suivant les cas augmenter ou diminuer.

Ainsi, si nous mélangeons un volume d'oxygène, possédant une énergie e , avec deux volumes d'hydrogène possédant une énergie e' , le mélange possédera une énergie $E = e + e'$.

Mais, si l'on vient à provoquer, au moyen d'une étincelle électrique, la combinaison de ces deux gaz, il se produira deux volumes de vapeur d'eau, et une quantité de chaleur égale à 58 200 calories est mise en liberté.

Or la physique nous apprend que, toutes les fois que l'énergie mécanique se transforme en chaleur, pour chaque calorie mise en liberté il y a une consommation de 4,17 joules (1); et inversement, toutes les fois

(1) L'unité absolue C. G. S. de travail ou d'énergie a été appelée *erg*; c'est le travail accompli par l'unité de force (la dyne) pour déplacer son point d'application de 1 centimètre dans la direction de la force.

Le joule est l'unité pratique de travail ou d'énergie. Cette unité vaut 10⁷ ergs.

que, dans un système l'énergie diminue de 4,17 joules, il apparaît à la place une calorie.

On admet que ce principe, appelé *principe de l'équivalence de la chaleur et de l'énergie*, s'applique aux atomes, de sorte que le dégagement de chaleur qui accompagne la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène nous montre que l'énergie propre E' des molécules de vapeur d'eau qui résultent de cette combinaison doit être plus petite que l'énergie E du mélange d'H et d'O. De plus, la perte d'énergie $E - E'$ peut s'évaluer puisqu'elle équivaut aux 58 200 calories dégagées, et l'on a :

$$E - E' = 58\,200 \times 4,17 \text{ joules.}$$

Réactions exothermiques. — Réactions endothermiques. — Il résulte de ce qui précède que les réactions chimiques peuvent être divisées en deux catégories : celles qui s'effectuent avec dégagement de chaleur, ou réactions exothermiques ; celles qui sont accompagnées d'une absorption de chaleur, ou réactions endothermiques. Ces deux sortes de réactions se distinguent elles-mêmes en combinaisons et en décompositions, de sorte qu'il y a lieu de considérer :

1° Les *combinaisons exothermiques*, ou combinaisons directes. Elles se produisent quelquefois à la température ordinaire (combustion de As, Sb dans le chlore). Mais elles exigent ordinairement, pour se produire, l'intervention d'une certaine quantité d'énergie, négligeable d'ailleurs vis-à-vis de celle qui est mise en jeu dans la réaction. L'énergie provocatrice peut intervenir sous forme de chaleur (combinaison d'H et d'O, en présence d'un corps enflammé), sous forme d'électricité (étincelle jaillissant dans un mélange d'H et d'O), ou de lumière (combinaison d'H et de Cl), ou de travail mécanique, choc, compression (combinaison d'H et O dans le briquet à air).

Ces combinaisons présentent ce caractère que, une fois commencées, elles se continuent d'elles-mêmes ; jusqu'à ce qu'elles soient complètes, elles exigent d'ailleurs, pour se produire, la condition que les corps soient en contact intime : ainsi les corps se combinent plus facilement quand ils sont en poudre, ou à l'état liquide, et surtout à l'état gazeux.

Les molécules qui prennent naissance par suite de ces combinaisons contiennent une énergie chimique moindre que celles qui les ont formées, et présentent une plus grande stabilité ; aussi faut-il pour les décomposer leur restituer l'énergie qu'elles ont perdue en se formant.

Lorsque la chaleur dégagée par ces combinaisons se développe brusquement, il peut se produire des phénomènes lumineux (combustions vives). Si, au contraire, elle se développe lentement, elle se dissipe à mesure, et ne peut être constatée qu'avec des précautions spéciales.

2° Les *décompositions exothermiques* sont beaucoup moins nombreuses que les combinaisons. On peut citer la décomposition du chlorure d'azote, qui détone à 80° ou par le choc ; celle de l'anhydride hypochloreux, qui détone à 30° ou par l'action de l'étincelle électrique.

C'est pourquoi ces décompositions sont dites *explosives*. Il existe cependant des corps qui en se décomposant dégagent de la chaleur sans

que cette décomposition soit ordinairement accompagnée d'une explosion, tels sont l'eau oxygénée⁽¹⁾, l'acide iodhydrique, le cyanogène, l'acétylène, l'ozone, les composés oxygénés de l'azote, etc. On leur donne néanmoins le nom de *corps explosifs*. En effet, M. Berthelot a réussi à rendre leur décomposition véritablement explosive dans certaines conditions : ainsi le protoxyde d'azote détone par un choc violent ; l'acétylène, le bioxyde d'azote, etc., détonent par l'explosion d'une petite capsule de fulminate de mercure ; le propanetriol trinitrique (nitroglycérine), qui se décompose régulièrement au contact d'un corps enflammé, détone violemment par le choc.

Les décompositions exothermiques présentent, comme les combinaisons, ce caractère que, une fois commencées par l'intervention d'une très petite quantité d'énergie provocatrice, elles se continuent d'elles-mêmes jusqu'à ce qu'elles soient complètes ; dans cette catégorie de réactions rentrent toutes celles qui se produisent sans l'intervention d'une énergie étrangère, et que nous avons déjà désignées sous le nom de doubles décompositions : telles sont les décompositions des sels par les acides, les bases et les sels, le déplacement d'un métal par un autre (précipitation de Cu par Fe, de Ag par Cu, ou Hg, etc.).

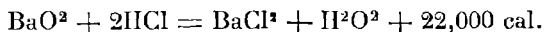
3^e Les *combinaisons endothermiques* ou indirectes.

Si nous considérons un corps qui en se décomposant dégage de la chaleur, il est clair que ses éléments ne pourront se combiner que si on leur fournit précisément l'énergie qu'ils perdent sous forme de chaleur, lors de leur séparation. La formation d'un tel corps sera donc endothermique.

Comme exemple, on peut citer l'éthine (acétylène), le bioxyde d'hydrogène, l'ozone.

On peut remarquer que les combinaisons endothermiques sont toujours incomplètes : elles sont limitées par la décomposition du corps explosif qui prend naissance.

L'énergie nécessaire aux combinaisons endothermiques peut être empruntée soit à l'électricité (formation d'éthine par combinaison du C et de l'H sous l'influence de l'arc voltaïque), soit à la chaleur (formation d'ozone, Troost et Hautefeuille). Mais le plus souvent cette énergie est fournie par une réaction exothermique qui se produit en même temps : ainsi le bioxyde d'hydrogène, corps endothermique, se produit grâce à la chaleur que dégage la formation du chlorure de baryum.

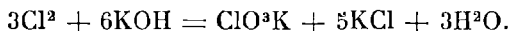


Les 22 000 calories qui se dégagent dans cette réaction représentent la différence entre la chaleur dégagée par la formation de BaCl² et la chaleur absorbée par la formation de H²O².

De même, quand on fait passer un courant de chlore dans une solution d'hydrate de potassium, il se forme du chlorate de potassium,

(1) La décomposition de l'eau oxygénée en H²O + O est exothermique, tandis que sa décomposition en ses éléments est endothermique.

composé endothermique, grâce à la réaction exothermique qui fournit en même temps du chlorure de potassium.



4° *Les décompositions endothermiques.* — Considérons enfin un corps qui se forme avec dégagement de chaleur : il faudra évidemment, pour le décomposer, lui fournir la quantité d'énergie qui correspond à la chaleur dégagée lors de sa formation. De même que les combinaisons exothermiques sont les plus nombreuses, les décompositions endothermiques sont celles qui se rencontrent le plus fréquemment. Exemple : la décomposition de l'eau par la chaleur, par l'électricité ; celle du gaz ammoniac par l'étincelle, etc.

Ces décompositions, pas plus que les combinaisons endothermiques, ne peuvent être complètes, puisque les éléments mis en liberté peuvent se recombinaisonner en dégageant de la chaleur.

Dissociation. — Les décompositions sont, ainsi que nous l'avons vu, de deux sortes, suivant qu'elles s'effectuent avec dégagement ou avec absorption de chaleur.

Dans le premier cas, comme les éléments mis en liberté ne peuvent pas se combiner directement, la décomposition, si elle s'effectue en vase clos, n'aura d'autre limite que la résistance du vase ; à l'air libre, elle sera complète : c'est le cas de tous les composés exothermiques, comme les carbonates de plomb, de magnésium, qui ne se forment pas directement par la combinaison de l'acide carbonique avec les oxydes correspondants. Ainsi du chlorate de potassium étant chauffé en vase clos, comme l'oxygène et le chlorure de K qui se forment ne peuvent pas se combiner directement pour reformer le chlorate, la tension de l'oxygène augmentera jusqu'à la limite de résistance du récipient.

Dans le second cas, au contraire, les produits de la décomposition peuvent se recombinaisonner directement en dégageant de la chaleur. Il en résulte que, si la décomposition s'effectue en vase clos, elle sera forcément limitée. On donne le nom de *dissociation* à ce genre de décomposition limitée par la recombinaison inverse des produits de la décomposition.

Le phénomène de la dissociation a été découvert par Sainte-Claire Deville d'après cette remarque que la température de la flamme de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène ne dépasse pas 2 500°. Or la quantité de chaleur dégagée par la combinaison exothermique de l'hydrogène et de l'oxygène est suffisante pour porter les produits de la combustion à une température de 6 800°. Deville a émis l'idée que, si la température de la flamme n'atteint pas cette valeur, ainsi que le montre l'expérience, cela tient à ce qu'une partie de l'eau a été décomposée, réaction qui absorbe une certaine quantité de la chaleur dégagée par la combinaison de H et O et l'expérience a pleinement confirmé cette manière de voir.

L'étude de la dissociation conduit à des résultats remarquablement nets quand on expérimente sur un corps solide qui donne par sa décomposition un corps solide et un gaz : tel est le cas du carbonate de calcium, dont la dissociation a été étudiée par Debray.

Dans un tube de porcelaine qui communique, d'une part, avec une pompe à mercure, d'autre part avec un manomètre, on introduit du carbonate de Ca pur (spath d'Islande), et on le chauffe à différentes températures constantes pro-

duites par l'ébullition de certains liquides, tels que Hg (350°), S (440°), Cd (860°), Zn (1 040°).

Après avoir fait le vide dans le tube, on le porte à 350° : la décomposition est nulle, car le manomètre n'indique pas d'augmentation de pression; à 440°, la décomposition commence, à peine sensible; mais à 860° le manomètre indique une pression de 85 millimètres. Si alors on fait le vide en maintenant la température à 860°, la pression d'abord très faible, croît peu à peu et se fixe de nouveau à 85 millimètres. Si ensuite on porte la température à 1 040°, le manomètre indique une pression constante égale à 520 millimètres.

Il résulte de là qu'à une température déterminée CO_2 dégagé par le carbonate de calcium exerce sur ce corps une pression déterminée; l'expérience prouve, de plus, que cette pression : 1° augmente avec la température; 2° est indépendante de la capacité du récipient et du poids de carbonate de calcium employé.

Cette pression a reçu le nom de *tension de dissociation*. Inversement si, après avoir fait le vide un certain nombre de fois, de façon à mettre en liberté de l'oxyde de calcium, on comprime du gaz carbonique dans le récipient à 1 040°, la pression diminue peu à peu, et si la quantité de CaO libre est suffisante, la pression se fixe à 520 millimètres. Si l'on abaisse la température à 860°, la pression dans les mêmes conditions se fixe à 85 millimètres.

On arrive à des résultats analogues en étudiant la dissociation des chlorures d'argent ammoniacaux, qui se prêtent mieux encore à cette étude, car ils se dissocient à des températures plus basses que le carbonate de calcium.

Quant aux composés qui, par leur décomposition, fournissent des produits tous gazeux, l'étude quantitative de leur dissociation présente en général de grandes difficultés.

Mais on peut toujours mettre en évidence leur décomposition partielle, à condition de séparer les produits de la décomposition, de façon à empêcher leur recombinaison ultérieure.

Ainsi Deville a montré la dissociation de l'eau en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine poreuse placé dans l'axe d'un tube de porcelaine imperméable fortement chauffé; dans l'espace annulaire on fait passer un courant de CO_2 : sous l'action de la chaleur l'eau se dissocie; l'hydrogène traverse le tube poreux plus vite que l'oxygène et se trouve entraîné par le courant de CO_2 . Quant à l'oxygène, il se dégage du tube central avec un peu de CO_2 qui a traversé le tube poreux. Si l'on recueille les gaz qui se dégagent du tube central et de l'espace annulaire sur une cuve contenant une lessive de potasse, on obtient un mélange tonnant d'H et d'O dans la proportion de 1 centimètre cube pour un gramme de vapeur d'eau.

Le phénomène de la dissociation est général : tous les composés qui peuvent se former directement éprouvent cette décomposition incomplète quand on les maintient en présence des produits de leur décomposition. Un grand nombre de corps que l'on a considérés longtemps comme indécomposables par la chaleur se dissocient quand on les chauffe suffisamment : tels sont l'acide chlorhydrique HCl, le bioxyde de soufre SO_2 , l'oxyde de carbone CO, etc.

Deville a indiqué un dispositif qui permet, en général, de mettre en évidence la dissociation de ces corps : il consiste dans un tube en porcelaine dans l'axe duquel on place un tube en laiton mince traversé par un courant d'eau froide. Le tube de porcelaine étant fortement chauffé, on fait passer dans l'espace annulaire le gaz que l'on veut dissocier, après avoir recouvert le tube de laiton d'une substance capable de fixer l'un des produits de la décomposition, ce qui empêche ces produits de se recombinaison.

Ainsi, pour montrer la dissociation de HCl, on recouvre le laiton d'une

pellicule d'amalgame d'argent, qui est attaquée par le chlore et non par HCl, et l'on constate qu'il s'est formé du chlorure d'argent et du chlorure de mercure.

Le dispositif de Deville porte le nom d'appareil *chaud et froid*.

Lois de la thermochimie. — Il résulte de ce qui précède que la détermination des quantités de chaleur qui interviennent dans les transformations chimiques présente une très grande importance, puisqu'elles représentent la variation d'énergie éprouvée par le système lors de la transformation.

Il faut remarquer cependant que toute la chaleur mise en jeu dans une transformation chimique déterminée ne correspond pas nécessairement au travail chimique (combinaison, décomposition ou changement allotropique) ; souvent une partie de cette chaleur correspond à un travail physique : tel est le cas de deux gaz qui fournissent en se combinant un volume gazeux plus petit que la somme des volumes primitifs (condensation) ou encore le cas où deux gaz fournissent par leur combinaison un liquide ou un solide (changement d'état).

M. Berthelot, qui a déterminé de nombreuses données thermo-chimiques, les a réunies en un certain nombre de principes, parmi lesquels les plus importants ont été énoncés par lui de la façon suivante (1) :

1° *Principe des travaux moléculaires.* — « La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques (combinaisons, décompositions, changements allotropiques) ou physiques (condensation, changements d'état) accomplis dans cette réaction. »

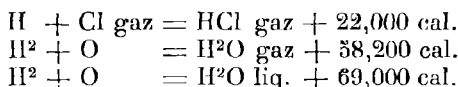
Exemples : 1 gramme d'hydrogène en se combinant avec 35,5 grammes de chlore forme 36,5 grammes d'acide chlorhydrique, et il se dégage 22 000 calories ; dans ce cas, la chaleur dégagée correspond tout entière au travail chimique de la combinaison, car le produit de la réaction est gazeux comme les corps qui entrent en réaction, et le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants. — On peut dans ce cas prendre la chaleur dégagée comme mesure de l'*affinité* du Cl pour H, c'est-à-dire de la résultante des actions qui maintiennent ces éléments combinés dans l'acide chlorhydrique.

2 grammes d'H, en se combinant avec 16 grammes d'O forment 18 grammes d'eau liquide, et il se dégage 69 000 calories. Dans ce cas la chaleur dégagée se décompose ainsi : d'une part, la chaleur dégagée par le travail chimique de la combinaison, et par la condensation des trois volumes de gaz en deux ; d'autre part, la chaleur correspondant au travail physique de la liquéfaction de la vapeur d'eau formée. Or 18 grammes de vapeur d'eau en se transformant en eau liquide dégagent 10 800 calories, il reste donc pour le travail chimique 58 200 calories qui peuvent mesurer l'affinité d'H pour O.

On voit, par cet exemple, que dans les équations thermo-chimiques on devra spécifier l'état sous lequel se trouvent les corps composants et

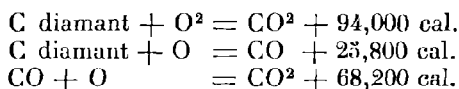
(1) *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermo-chimie*, par M. BERTHELOT.

les composés :



2° *Principe de l'équivalence calorimétrique des transformations chimiques.* — « 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, pour transformer le carbone en bioxyde de carbone, on peut opérer de deux façons : ou bien brûler le carbone dans un excès d'oxygène ; ou bien le transformer d'abord en oxyde de carbone, puis ce dernier en bioxyde. Or :



Ce qui montre que la somme des quantités de chaleur dégagées, d'une part, par la transformation de C en CO, d'autre part par la transformation de CO en CO², est égale à la quantité de chaleur que dégage la transformation directe de C en CO².

Dans l'application de ce principe, il est absolument nécessaire de spécifier l'état sous lequel se trouvent le corps qui éprouve des changements physiques ou chimiques et les produits de ces changements.

Ainsi 12 grammes de carbone à l'état de diamant dégagent, en se transformant en CO², 94 000 cal., tandis que le même poids de carbone amorphe dégagerait 97 000 calories.

De ce principe on peut déduire un certain nombre de conséquences :

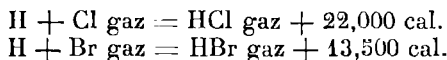
a. « La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée lors de la formation du même composé, attendu que l'état final et l'état initial sont identiques. »

b. « La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations physiques et chimiques est la somme des quantités de chaleur dégagée dans chaque transformation isolée, tous les corps étant ramenés à des états physiques identiques. »

Ce principe permet de calculer la chaleur dégagée dans certaines réactions difficilement réalisables : ainsi la décomposition du bioxyde d'hydrogène H²O² en H²O + O dégage 21 480 cal. ; par suite, sa formation à partir de l'eau absorbera la même quantité de chaleur, et par conséquent sa formation à partir des éléments dégagera une quantité de chaleur égale à la chaleur de formation de l'eau, 69 000 cal., diminuée de la chaleur de formation de H²O², c'est-à-dire

$$69\,000 - 21\,480 = 47\,520 \text{ calories.}$$

c. « Lorsqu'un corps se substitue à un autre, la chaleur dégagée est la différence entre la chaleur de formation directe du terme final et celle de la combinaison primitive. » Exemple :



D'après ce principe, le déplacement de Br par Cl dans HBr doit dégager $22\ 000 - 13\ 500 = 8\ 500$ calories, ce que l'expérience vérifie.

d. « Si l'on opère deux séries de transformations en partant de deux états initiaux distincts, pour aboutir au même état final, la différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas sera précisément la quantité dégagée ou absorbée lorsqu'on passe de l'un de ces états initiaux à l'autre.

Exemples : la combustion d'une molécule d'éthine (acétylène) C^2H^2 dégage 310 000 cal. : l'éthine représente le premier état initial; d'autre part, 24 grammes de C diamant et 2 grammes d'H, en brûlant séparément dégage :

$$2 \times 94,000 + 69,000 = 257,000 \text{ cal.}$$

On en conclut que la formation de l'éthine à partir de C diamant, et d'H est accompagnée de la mise en jeu de :

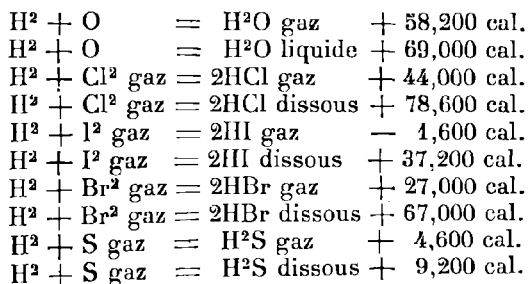
$$257,000 - 318,000 = - 61,000 \text{ cal.}$$

c'est-à-dire qu'une molécule d'éthine absorbe pour se former 61 000 cal.

3^e Principe du travail maximum. — « Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité, lumière) tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur, » et par conséquent : « Toute action chimique capable d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur. »

Ce principe, qui se vérifie dans un très grand nombre de cas, permettrait, s'il était absolument général, de prévoir le sens et la nature des réactions qui se produiront lorsque l'on mettra en présence des corps capables de réagir les uns sur les autres directement.

Ainsi, d'après le tableau suivant :



On prévoit :

1° Que le chlore déplacera le brome, l'iode dans HBr, gazeux ou dissous ;

2° Que le chlore et le brome déplaceront l'iode dans HI gazeux ou dissous, et le soufre dans H²S ;

3° Que l'iode déplacera S dans H²S dissous, tandis que, au contraire, S déplacera I dans HI gazeux.

L'expérience montre que toutes ces réactions se passent dans un sens conforme au principe.

Il en est de même pour le déplacement d'un métal par un autre, et pour les décompositions des sels par les acides, les bases ou les sels. (Voir *Lois de Berthollet*.)

Distinction de la physique et de la chimie. — Nous avons vu que tous les corps simples ou composés, et par suite la matière, sont composés d'atomes réunis dans des centres de vibrations que nous avons appelés molécules.

La *physique* et la *chimie* s'occupent toutes deux de l'étude des molécules et des atomes, mais chacune de ces sciences les étudie à un point de vue spécial.

Pour comprendre les faits dont s'occupent la physique et la chimie, prenons un exemple :

Quand les molécules dont un corps est formé exécutent un nombre de vibrations variant de 18 à 23 000 vibrations par seconde, elles peuvent impressionner, par l'intermédiaire de l'air, l'organe de l'ouïe en produisant la sensation du son.

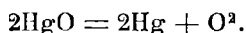
Si, par le moyen de la chaleur, nous augmentons l'énergie de ces molécules, de manière que le nombre de leurs vibrations augmente et atteigne quelques millions par seconde, nous observons que la température et le volume du corps augmentent en même temps que sa densité diminue. Il arrive alors que le corps n'impressionne plus le sens de l'ouïe, mais le sens du toucher, en produisant la sensation de la chaleur.

Dans ce cas les molécules du corps possédant une énergie plus grande, c'est-à-dire se mouvant avec une vitesse plus grande, et les vibrations ayant des amplitudes plus grandes, il s'ensuit que l'espace qui sépare les molécules augmente, et par suite le volume total du corps augmente. Si nous faisons croître encore davantage la vitesse de vibration jusqu'à 400 et même 700 trillions par seconde, le corps devient lumineux, il impressionne l'organe de la vue et nous donne la sensation des couleurs du spectre ou de la lumière blanche.

Dans tous ces cas, la molécule reste intacte en ce qui concerne l'espèce et le nombre des atomes qui la composent : il n'y a eu de changé que les distances respectives des molécules et leur énergie. Les modifications de ce genre portent le nom de *phénomènes physiques*. La science qui s'occupe de l'étude de ces phénomènes est la *physique*.

Mais, si le corps chauffé avait été de l'oxyde rouge de mercure (HgO), nous aurions observé que sa couleur rouge disparaît ; le corps est rem-

placé peu à peu par une substance grisâtre, liquide, douée de l'éclat métallique et volatile : le mercure (Hg). Dans ce cas, la molécule d'oxyde de mercure n'existe plus, elle a été décomposée, c'est-à-dire séparée en corps simples dont elle était formée : mercure et oxygène. Le mercure est resté dans le vase, mais l'oxygène gazeux s'est dégagé :



Les changements de cette sorte, qui détruisent la molécule, se nomment *phénomènes chimiques*, et la science qui s'occupe de l'étude de ces phénomènes se nomme la *chimie*.

On voit donc que la physique conserve la molécule dans son intégrité, tandis que la chimie décompose la molécule, et avec ses éléments (les atomes) elle crée d'autres molécules plus simples ou plus complexes.

Analyse, synthèse. — Pour établir la constitution des corps, la chimie emploie deux méthodes différentes : l'analyse et la synthèse.

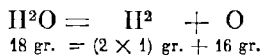
L'analyse chimique consiste dans la séparation d'un corps composé en d'autres corps de plus en plus simples, jusqu'à ce qu'on arrive aux corps simples qui le constituent. Le but de la méthode analytique est de décomposer les molécules composées en molécules simples. En décomposant l'oxyde de mercure en oxygène et mercure, nous avons fait l'analyse de ce corps.

Quand on se contente de rechercher seulement l'*espèce*, c'est-à-dire la *qualité* des atomes qui composent la molécule, l'analyse se nomme *qualitative*. Exemple :

Si on fait passer un courant électrique dans un voltamètre plein d'eau, on obtient de l'O sur l'électrode + et de l'hydrogène sur la négative. On en conclut que l'eau est formée d'O et d'H.

Mais, quand on veut déterminer la *quantité* de chacun des corps simples qui entrent dans une molécule, on fait une *analyse quantitative*. Exemple :

Dix-huit grammes d'eau sont formés de 2 grammes d'hydrogène et de 16 grammes d'oxygène, ce qu'on peut représenter par la formule :



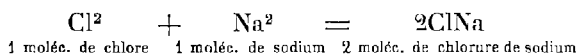
Avant de résoudre un corps en ses éléments, ou d'en faire l'analyse élémentaire, on peut dans certains cas passer par une ou plusieurs opérations intermédiaires. Considérons en effet un morceau de granit : on y distingue nettement trois espèces minérales distinctes : le feldspath, le quartz et le mica ; l'opération par laquelle on isole ces trois substances composées se nomme *analyse immédiate*.

Cette opération s'applique non seulement aux substances minérales, mais encore aux corps organiques. Considérons en effet un citron. Nous pourrions tout d'abord le distinguer en deux parties : l'écorce et le jus. De l'écorce on

extrait une huile essentielle, odorante, combustible, et une matière colorante jaune, et il reste un principe ligneux insoluble constituant la masse principale de l'écorce.

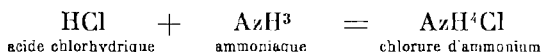
De même du jus de citron nous pourrions extraire l'acide citrique, corps solide, cristallisé, puis des matières sucrées, une matière gommeuse, une substance albuminoïde et enfin des sels minéraux : la séparation de ces différents principes immédiats est un nouvel exemple d'analyse immédiate.

La *synthèse chimique* est une méthode qui procède à l'inverse de l'analyse. Elle se propose de constituer un corps composé, soit en partant de ses éléments : telle est la synthèse du chlorure de sodium au moyen du chlore et du sodium :



soit en partant de molécules composées, plus simples que celle que l'on veut préparer.

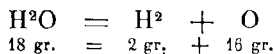
Exemple :



La synthèse chimique a fait dans ces derniers temps, et surtout entre les mains de M. Berthelot, d'immenses progrès. Par elle on est arrivé à créer, non seulement un grand nombre de corps que fabriquent les animaux et les végétaux, mais encore des corps que l'on ne trouve pas dans la nature.

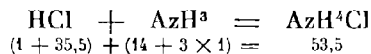
La synthèse complète l'analyse ; elle achève de déterminer la constitution des corps composés.

Principe de la conservation de la matière. — Qu'il s'agisse d'une analyse ou d'une synthèse, nous avons vu que les phénomènes chimiques peuvent être représentés par des équations. Ainsi : l'analyse de l'eau :



Cette égalité exprime ce fait expérimental, que la somme des poids des corps dans lesquels l'eau a été décomposée est égale au poids de l'eau décomposée.

De même, dans une synthèse, la somme des poids des composants est égale au poids du corps formé. Exemple :



On ne connaît à cette règle aucune exception. Aussi en résulte-t-il que dans toute réaction chimique, le nombre des atomes restant le même dans les deux termes de l'équation qui la représente, la somme de leurs poids restera aussi la même dans les deux termes.

Lavoisier le premier a établi que dans toutes les réactions chimiques la matière ne se crée ni ne se détruit : elle ne fait que se transformer ; elle se conserve. Ce principe s'énonce quelquefois sous cette forme concise : « Dans les réactions chimiques, rien ne se perd, rien ne se crée. »

Lois des combinaisons chimiques. — 1^o Lois des combinaisons en poids :

Les combinaisons chimiques sont soumises aux trois lois numériques suivantes :

A. *Loi des proportions définies*, ou loi de Proust.

Les poids de deux corps qui se combinent pour former un même composé sont dans un rapport invariable, quel que soit le procédé employé pour produire la combinaison, ou pour faire l'analyse du composé.

Par exemple, l'eau peut être produite de différentes façons : soit par distillation de l'eau naturelle, ou par combinaison d'H et d'O, ou par réduction de l'oxyde de cuivre par H. Mais, quelle que soit son origine, l'analyse montre que l'eau contient 2 grammes d'H pour 16 grammes d'O, ou un multiple de 2 grammes d'H pour le même multiple de 16 grammes d'O, de sorte que, si l'on faisait passer une étincelle électrique dans un mélange de 2 grammes d'H et de 20 grammes d'O, les deux gaz se combineraient pour faire de l'eau, dans le rapport de 2 à 16, et il resterait un excès de 4 grammes d'oxygène.

Cette loi peut se prévoir dans l'hypothèse des atomes : en effet, le nombre des atomes des différents corps simples qui se combinent pour former un composé déterminé étant indépendant des circonstances dans lesquelles se forme le composé, il est clair que les poids de ces corps simples qui se combinent doivent présenter un rapport invariable.

B. *Loi des proportions multiples*, ou loi de Dalton.

Deux corps simples peuvent, en se combinant, donner naissance à plusieurs composés différents ; dans ce cas : *Les poids de l'un des corps simples qui se combinent à un même poids de l'autre présentent entre eux des rapports simples.*

Ainsi le chlore et l'iode forment deux composés différents, appelés l'un protochlorure, l'autre trichlorure d'iode. L'analyse indique que ces deux composés présentent la composition suivante :

protochlorure ICl		trichlorure ICl ₃	
I	78,45	I	54,38
Cl	21,85	Cl	45,62
	<hr/>		<hr/>
	100,00		100,00

Si, au lieu de rapporter la composition de ces deux corps à 100 grammes du composé, on la rapporte, comme l'a fait Dalton, à un même poids,

par ex. 100 grammes de l'un d'eux, l'iode, on trouve que :

dans le protochlorure	100 gr.	d'iode sont combinés à	27,96 gr.	de Cl.
— trichlorure	100	— —	83,88	—

ou bien encore dans le protochlorure	127 gr.	d'I sont combinés à	35,5	de Cl.
et dans le trichlorure	127	— —	35,5×3	—

On vérifierait de même que, dans les différents composés que le chlore forme avec l'oxygène, les poids d'oxygène combinés avec un même poids, 71 grammes de Cl, sont respectivement

$$16 \times 1, \quad 16 \times 3, \quad 16 \times 4, \quad 16 \times 5, \quad 16 \times 7$$

c'est-à-dire sont entre eux comme les nombres simples 1, 3, 4, 5, 7.

Cette loi s'explique également dans l'hypothèse des atomes.

D'abord, puisque la valence d'un atome dépend des circonstances où on le place, on conçoit que deux corps simples puissent se combiner en différentes proportions, suivant les circonstances.

D'autre part, l'atomé étant la plus petite quantité de matière qui puisse entrer en combinaison, il est certain que les combinaisons ne pourront se produire qu'entre des nombres entiers d'atomes ; par exemple : p atomes de l'un des corps simples se combinant à m atomes de l'autre pour former un premier composé, et à n atomes pour former un deuxième composé, dans le rapport $\frac{m}{n}$, m et n seront nécessairement des nombres entiers et simples.

C. *Loi des nombres proportionnels.* — *Les poids de deux corps simples qui s'unissent à un même poids d'un troisième représentent exactement ou multipliés par des nombres simples, les poids proportionnellement auxquels ces corps s'unissent entre eux et aux autres corps.*

Ainsi 16 grammes d'oxygène se combinent à 2 grammes d'hydrogène pour former 18 grammes d'eau, H^2O .

D'autre part, 71 grammes de chlore se combinent à 2 grammes d'hydrogène pour former 73 grammes d'acide chlorhydrique, H^2Cl^2 .

Or les poids de chlore et d'oxygène qui se combinent pour former l'anhydride hypochloreux sont précisément 71 et 16, c'est-à-dire les poids de ces corps qui se combinent respectivement à un même poids d'hydrogène.

De plus, on connaît encore d'autres composés du chlore et de l'oxygène, et l'analyse montre que les poids d'oxygène qui se combinent à 71 grammes de chlore dans ces divers composés sont des multiples de 16 par 3, 4, 5, 7.

Il résulte de cette loi qu'il est possible de faire un tableau des poids des différents corps simples qui se combinent à un certain poids de l'un d'eux, et les nombres inscrits dans ce tableau ont reçu le nom de *nombres proportionnels*. Comme l'on peut choisir arbitrairement le poids de l'un des corps simples qui servira de point de départ, on voit

qu'il existe une infinité de systèmes de ce genre. On compare ordinairement les nombres proportionnels des différents corps simples à celui de l'hydrogène, que l'on prend comme unité.

Il faut remarquer cependant que, même avec ce choix d'une unité, le système des nombres proportionnels n'est pas entièrement déterminé, parce que deux corps simples peuvent se combiner en plusieurs proportions : de sorte qu'un même corps simple admet autant de nombres proportionnels qu'il forme de composés, et tous ces nombres seront, d'après la loi de Dalton, des multiples de l'un d'entre eux.

Pour fixer définitivement les nombres proportionnels, c'est-à-dire pour choisir entre ces multiples celui que l'on inscrira dans le tableau, on se placera à des points de vue divers : on pourra, par exemple, les choisir de façon que les composés soient représentés par les formules les plus simples, ou bien encore de façon que des composés doués de propriétés chimiques analogues soient représentés par des formules analogues.

Nous conviendrons de choisir ces nombres proportionnels de façon qu'ils se confondent avec les poids atomiques.

2° *Lois des combinaisons en volumes* (Gay-Lussac). — A la suite de ses nombreux travaux sur la composition des gaz, Gay-Lussac, dès 1805, établit que la loi des proportions définies est démontrée non seulement par la considération des poids, mais aussi par celle des volumes. Il a énoncé la loi suivante :

Il existe toujours un rapport simple non seulement entre les volumes des gaz qui se combinent, mais encore entre le volume du composé et le volume de chacun des gaz composants.

Exemple : 1 volume de chlore se combine à 1 volume d'hydrogène pour former 2 vol. d'acide chlorhydrique ;

1 vol. d'oxygène se combine à 2 vol. d'hydrogène pour former 2 vol. de vapeur d'eau ;

1 vol. d'azote se combine à 3 vol. d'hydrogène pour former 2 vol. de gaz ammoniac.

Ces exemples montrent :

1° Que les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux comme 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, en rapports évidemment simples ;

2° Que le volume du composé présente avec le volume de chaque composant un rapport simple.

En effet, pour l'acide chlorhydrique, le rapport des volumes :

$$\text{pour l'eau} \quad \frac{\text{HCl}}{\text{H}} = \frac{2}{1} \quad \frac{\text{HCl}}{\text{Cl}} = \frac{2}{1},$$

$$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{H}^2} = \frac{2}{2} \quad \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{O}} = \frac{2}{1},$$

pour le gaz ammoniac

$$\frac{\text{AzH}^3}{\text{H}^3} = \frac{2}{3} \quad \frac{\text{AzH}^3}{\text{Az}} = \frac{2}{1}.$$

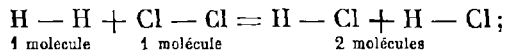
REMARQUE I. — Si les volumes des composants sont égaux, le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants : c'est le cas de l'acide chlorhydrique.

Si les volumes des composants sont inégaux, le volume du composé est toujours plus petit que la somme des volumes des composants : il y a contraction. Cette contraction est de $\frac{1}{3}$, quand les volumes qui se combinent sont entre eux comme 1 et 2 (eau); elle est de $\frac{1}{2}$, quand les volumes des composants sont entre eux comme 1 et 3 (gaz ammoniac).

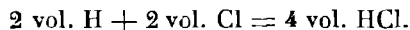
REMARQUE II. — En partant de cette remarque que tous les gaz se dilatent et se contractent sensiblement de la même quantité dans les mêmes conditions de température et de pression, Avogadro et Ampère ont émis cette hypothèse, que tous les gaz simples ou composés contiennent le même nombre de molécules dans le même volume.

Il en résulte que l'acide chlorhydrique, par exemple, étant formé par la combinaison de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, si l'on représente par n le nombre de molécules de ces deux éléments que renferment les volumes qui se combinent :

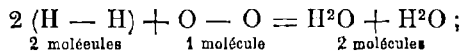
Comme la combinaison a lieu sans contraction, n molécules de Cl + n molécules d'H, donneront $2n$ molécules d'acide chlorhydrique. Or chaque molécule d'acide chlorhydrique est formée d'un atome de Cl et d'un atome d'H: donc les $2n$ molécules de HCl renferment $2n$ atomes de Cl, provenant de n molécules, et $2n$ atomes de H provenant également de n molécules : en d'autres termes, une molécule de Cl ou d'H renferme 2 atomes. La formation de l'acide chlorhydrique est donc, en quelque sorte, une double décomposition que l'on peut représenter ainsi :



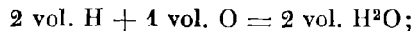
ou en volumes



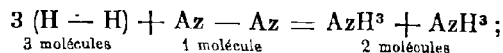
On représentera de la même façon la formation de l'eau :



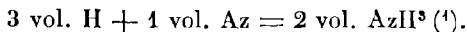
ou en volumes



et celle du gaz ammoniac :



ou en volumes

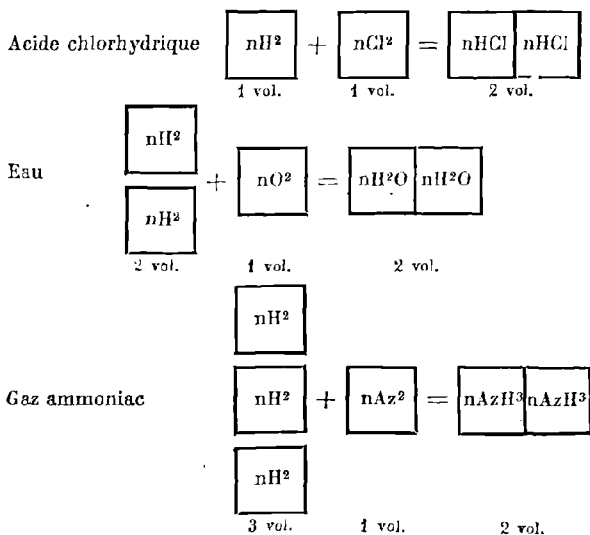


Poids moléculaires. Poids atomiques. — En exposant les lois numériques des combinaisons en poids, telles qu'elles résultent de l'expérience, nous avons vu que ces lois sont une conséquence immédiate de la conception des atomes :

« En effet, si la combinaison résulte de la juxtaposition d'atomes possédant un poids invariable et s'unissant toujours suivant les mêmes proportions pour un composé donné, il est clair que, dans un tel composé, les éléments seront nécessairement unis suivant des rapports pondéraux invariables, ces rapports exprimant précisément les poids relatifs des atomes (loi des proportions définies). En second lieu, si un corps s'unit à un autre corps en plusieurs proportions, celles-ci ne représentent autre chose que les poids de plusieurs atomes, qui sont nécessairement multiples du poids de l'un d'eux (2). »

De plus, si les atomes non seulement se combinent entre eux, mais encore se déplacent et se remplacent mutuellement, les nombres proportionnellement auxquels se font ces substitutions représenteront les poids relatifs des atomes ; en d'autres termes, les nombres que nous avons appelés *nombres proportionnels* ne sont autre chose que les *poids atomiques* des éléments.

(1) Si le nombre des molécules contenues dans un volume de gaz est n , et si nous représentons les volumes égaux par des carrés égaux, nous pourrions représenter les réactions précédentes de la façon suivante :



(2) WURTZ, *Théorie atomique*.

Si, par exemple, dans 48 grammes d'eau nous projetons 23 grammes de sodium, nous recueillons 1 gramme d'hydrogène, et il reste 40 grammes d'hydrate de sodium : nous sommes donc conduits à dire que, dans cette réaction, un ou plusieurs atomes de sodium ont remplacé un ou plusieurs atomes d'H, et l'expérience montre que les poids relatifs des atomes d'H et de Na sont 1 et 23, ou des multiples entiers de ces nombres.

De même, si dans une solution contenant 159 grammes de sulfate de cuivre (vitriol bleu) nous introduisons une lame de zinc pesant 65 grammes, nous verrons cette lame disparaître peu à peu, en même temps qu'il se dépose du cuivre métallique, et, lorsque la lame de zinc sera entièrement dissoute, la liqueur sera décolorée ; enfin, le poids de cuivre déposé sera trouvé égal à 63 grammes. Ici encore on peut dire qu'un ou plusieurs atomes de zinc ont déplacé un ou plusieurs atomes de cuivre, et que les poids relatifs des ces atomes sont 63 (Cu) et 65 (Zn) ou des multiples de ces nombres.

Il est clair que la détermination des poids absolus des atomes est impossible, et que l'expérience ne peut donner que leurs poids relatifs : on a l'habitude de les exprimer relativement au poids de l'atome d'hydrogène, qui est le plus petit de tous, et que l'on prend égal à 1.

Même une fois cette unité adoptée, l'expérience est insuffisante à déterminer les poids atomiques des éléments, ainsi que nous l'avons déjà vu à propos de la loi des nombres proportionnels ; en effet, un corps simple peut se combiner à un autre corps simple en plusieurs proportions, de sorte que l'analyse des divers composés que forment ces deux corps simples fournira autant de poids atomiques qu'ils forment de composés, et tous les nombres ainsi obtenus seront des multiples ou sous-multiples de l'un d'entre eux.

Pour choisir parmi ces multiples celui qu'il convient d'adopter comme poids atomique d'un élément, on commence par déterminer le poids moléculaire du corps simple ou d'un composé dont il fait partie, c'est-à-dire le poids de la plus petite quantité de la substance qui puisse exister libre.

Poids moléculaires. — La détermination des poids moléculaires des corps simples ou composés repose sur l'hypothèse déjà citée plus haut et qui a été émise pour la première fois par Avogadro (1811), puis développée par Ampère (1814) : *Des volumes égaux d'un gaz ou d'une vapeur, mesurés à la même température et sous la même pression, contiennent le même nombre de molécules.*

Soient alors deux gaz différents, occupant le même volume V à la température t et sous la pression H . Les poids P et P' de ces gaz sont donnés par les relations :

$$P = V \times 0,001.293 \times d \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t},$$

$$P' = V \times 0,001.293 \times d' \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha' t},$$

d et d' étant les densités de ces gaz par rapport à l'air, et α leur coefficient commun de dilatation.

En divisant ces équations membre à membre, on a :

$$\frac{P}{P'} = \frac{d}{d'}$$

D'autre part, soit n le nombre de molécules de chacun des gaz : ce nombre n est inconnu, mais, d'après la loi d'Avogadro, il est le même pour les deux gaz ; et soient p et p' les poids moléculaires des deux gaz considérés, il est clair que

$$\begin{aligned} P &= np \\ P' &= np' \end{aligned}$$

donc

$$\frac{P'}{P} = \frac{p'}{p} = \frac{d'}{d} \quad (1)$$

Ce qui montre que les poids moléculaires p et p' de deux gaz sont proportionnels à leurs densités par rapport à l'air.

Pas plus que les poids des atomes, les poids des molécules ne peuvent être déterminés en valeur absolue ; on les évalue d'habitude relativement au poids de la molécule d'hydrogène.

La première idée qui vient à l'esprit, c'est d'attribuer à la molécule d'hydrogène un poids égal à 1. Or nous avons vu (lois des combinaisons en volume) par quelles considérations on est amené à conclure que la molécule d'hydrogène contient deux atomes. Si donc on attribue, comme nous l'avons fait, à l'atome d'hydrogène un poids égal à 1, la molécule d'hydrogène pèsera 2 ; alors, en remplaçant dans la formule (1) p' par 2 et d' par 0,06926, densité de l'hydrogène par rapport à l'air, l'équation devient :

$$p = d \times \frac{2}{0,06926} = d \times 28,88$$

Donc : *Le poids moléculaire d'un corps simple ou composé s'obtient en multipliant par le nombre 28,88 la densité de sa vapeur prise par rapport à l'air.*

On voit donc que la détermination des poids moléculaires des corps gazeux ou susceptibles de se vaporiser se fait par une méthode d'une remarquable généralité, attendu qu'il suffira de déterminer la densité de vapeur de ce corps, ce que la physique nous apprend à faire.

Dans la pratique, on rencontre une difficulté due à ce que la densité de vapeur d'un corps varie avec la température et la pression auxquelles on la détermine.

Parmi ces variations, les unes sont dues à des causes purement physiques ; elles proviennent de ce que les gaz ne suivent pas rigoureusement la même loi de dilatation, ni la même loi de compressibilité ; dans

ce cas on devra prendre la vapeur à un point suffisamment éloigné de son point de liquéfaction pour que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac lui soient applicables ; en particulier pour les gaz, on prendra leur densité à 0° et sous la pression de 760 mm de mercure.

Mais on connaît des corps dont la densité de vapeur présente des variations telles que l'on ne peut pas les attribuer à des causes physiques.

Ainsi la densité de la vapeur de soufre déterminée entre 440 et 500° a pour valeur 6,6, quelle que soit la pression à laquelle on opère. A des températures comprises entre 500 et 860°, en opérant à température constante et à pression variable, on obtient pour la densité des nombres inférieurs à 6,6, et d'autant plus petits que la pression est plus faible ; de même, en opérant sous pression constante et à des températures croissant de 500 à 860°, les nombres que l'on obtient vont en diminuant : dans les deux cas, les nombres obtenus sont supérieurs à 2,2. Enfin, à des températures supérieures à 860°, la densité de la vapeur de soufre reste sensiblement constante et égale à 2,2, quelle que soit la pression.

Les particularités que présente la vapeur de soufre ont été constatées pour la vapeur d'iode, pour le chlore et pour un grand nombre de corps.

Voici comment on peut se rendre compte des variations de densité que présente la vapeur de soufre.

Si l'on adopte comme densité le nombre 6,6, trouvé entre 450 et 500°, le poids moléculaire du soufre sera :

$$p_s = 6,6 \times 28,88 = 190,6.$$

Or le nombre que l'on adopte pour le poids atomique du soufre est, comme nous le verrons, 32, c'est-à-dire sensiblement $\frac{1}{6}$ du poids moléculaire précédent. On est ainsi conduit à admettre que, à des températures variant entre 450 et 500°, toutes les molécules de soufre contiennent chacune six atomes.

Quand on élève la température sans dépasser 860°, les molécules se dissocient en partie, et la vapeur de soufre est formée de deux sortes de molécules, les unes contenant chacune six atomes, les autres n'en contenant que deux ; et la proportion de molécules dissociées est d'autant plus forte que la température est plus élevée ; enfin, à des températures supérieures à 860°, toutes les molécules de soufre sont dissociées et ne contiennent chacune que deux atomes ; en effet, le poids moléculaire du soufre est alors :

$$p_s = 2,2 \times 28,88 = 63,36.$$

nombre sensiblement double du poids atomique 32.

On voit par cet exemple qu'il est absolument nécessaire de déterminer la densité de vapeur des différents corps dans des conditions de

température et de pression où cette densité est constante et possède la valeur que l'on appelle *densité limite*. De cette façon les poids moléculaires de tous les corps simples correspondent au même volume qui est le volume occupé par $H^2 = 2$, c'est-à-dire que, si l'on prend comme unité arbitraire de volume le volume occupé par $H = 1$, les poids moléculaires correspondent tous à deux volumes.

Le tableau suivant renferme les poids moléculaires d'un certain nombre de corps simples ou composés déduits de la loi des volumes.

NOMS	DENSITÉS par RAPPORT A L'AIR	DOUBLES DENSITÉS par rapp. à l'hydrogène	POIDS MOLÉCULAIRES	FORMULES
Hydrogène	0,0692	2	2	H^2
Chlore	2,44	70,5	71	Cl^2
Brome	5,54	159,0	160	Br^2
Iode	8,716	251,7	254	I^2
Oxygène	1,1056	31,9	32	O^2
Soufre	2,2	63,5	64	S^2
Azote	0,9714	28,0	28	Az^2
Phosphore	4,12	127,6	124	Ph^4
Arsenic	10,6	306,0	300	As^4
Eau	0,6235	18,0	18	H^2O
Hydrogène sulfuré . .	1,1912	34,2	34	H^2S
Bioxyde de soufre . .	2,234	64,5	64	SO^2
Ammoniaque	0,591	17,07	17	AzH^3
Hydrogène phosphoré	1,184	34,2	34	PhH^3
Méthane	0,559	16,1	16	CH^4
Fluorure de bore . . .	2,3694	68,4	68	$BoFl^3$
Perchlorure de fer . .	11,39	328,9	325	Fe^2Cl^6
Chlorure mercurique.	9,8	283,0	274	$HgCl^2$

Poids atomiques. — Pour déterminer le poids atomique d'un corps simple A, c'est-à-dire le poids de la plus petite quantité de ce corps qui entre en combinaison, considérons un composé gazeux ou volatil qui renferme ce corps simple.

Soit p son poids moléculaire déterminé par la loi des volumes :

$$p = d \times 28,88$$

Ce poids représente la somme des poids des atomes dont le corps composé est formé. Or la molécule a la même composition que le corps tout entier, dont elle est en quelque sorte l'image réduite : il en résulte que, si l'on détermine par l'analyse chimique les poids des différents

corps simples que contient un poids quelconque P du composé, on en déduira les poids de ces corps simples que contient le poids de la molécule p , et, en particulier, le poids p_A du corps simple considéré que contient la molécule; ce poids p_A sera le poids de l'atome du corps A , si la molécule composée ne contient qu'un atome de A ; ce sera un multiple du poids atomique si la molécule contient plusieurs atomes de A .

En répétant ce raisonnement pour tous les composés gazeux ou volatils qui contiennent le corps simple A , on voit que les poids p_A, p'_A, p''_A, \dots etc., ainsi déterminés, représentent le poids atomique de A ou ses multiples par des nombres entiers.

On est donc conduit à chercher le plus grand commun diviseur de tous ces nombres, et l'on aura le poids atomique du corps A . Voici comment on appliquera le raisonnement précédent: on inscrira dans un tableau tous les corps gazeux ou volatils qui contiennent le corps A ; en regard de chacun d'eux on écrira le poids moléculaire déterminé par la loi des volumes, et le poids du corps A contenu dans la molécule, poids que donne l'analyse du composé: le plus grand commun diviseur des nombres de la troisième colonne sera le poids atomique de A .

Appliquons cette détermination aux poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène, en ne prenant qu'un petit nombre de composés contenant ces éléments.

Poids atomique de l'hydrogène :

Noms des composés volatils contenant H	Poids moléculaires	Poids d'hydrogène contenu dans la molécule
Hydrogène	2	2
Eau	18	2
Acide chlorhydrique	36,5	1
Ammoniaque	17	3
Hydrogène sulfuré	34	2
Méthane.	16	4
Ethanol (alcool).	46	6
Méthane trichloré (chloroforme).	119,5	1
	plus g. c. diviseur	1

Poids atomique de l'oxygène :

Noms des composés volatils contenant O	Poids moléculaires	Poids d'O contenu dans la molécule
Oxygène	32	32
Eau	18	16
Protoxyde d'azote.	44	16
Bioxyde d'azote.	30	16
Ethanol	46	16
Acide méthanoïque (formique)	46	32
Ethane-oxy-éthane (éther)	74	16
	plus g. c. diviseur	16

D'après cela, le poids atomique de H est 1, et celui de O = 16. Le tableau relatif à l'hydrogène confirme les raisons qui nous ont conduits à admettre 2 comme poids moléculaire de H : en effet, si on attribuait à la molécule d'H un poids égal à 1, le plus grand commun diviseur déduit de la troisième colonne serait un nombre fractionnaire $1/2$.

La méthode précédente s'applique évidemment à la détermination du poids atomique des corps qui ne sont pas volatils, pourvu qu'ils fournissent des composés volatils.

Considérons, par exemple, le carbone qui, quoique n'étant pas volatil, entre dans la composition d'un grand nombre de composés gazeux ou facilement volatils.

Noms des corps	Poids moléculaires	Poids de C contenu dans la molécule
Carbone	inconnu	inconnu
Méthane	16	12
Ethène (éthylène)	28	24
Ethine (acétylène)	26	24
Anhydride carbonique	44	12
Oxyde de carbone	28	12
Benzène	78	72
	plus g. c. diviseur	12

Le poids atomique du carbone est donc 12.

La seule différence qui existe entre le cas d'un corps non volatil et celui d'un corps capable de se vaporiser est la suivante :

Considérons un corps simple volatil, dont le poids moléculaire est p , et soient a son poids atomique déterminé, comme on vient de le voir, et n le nombre d'atomes contenus dans la molécule.

On a

$$p = n \times a,$$

et l'expérience montre que n est toujours un nombre simple, 1, 2, 4. On voit par là qu'il sera toujours possible de déterminer le nombre d'atomes que contient la molécule d'un corps simple volatil, c'est-à-dire ce que l'on appelle son atomicité.

Si $n = 1$, la molécule est dite monoatomique : c'est le cas de Hg, Cd, Zn. Dans ce cas, le poids moléculaire est égal au poids atomique.

Les corps simples diatomiques, c'est-à-dire ceux pour lesquels $n = 2$, sont Cl, Br, H, O, Az, etc. Leur poids moléculaire est double du poids atomique.

Pour Ph, As, $n = 4$, la molécule contient quatre atomes.

Si donc, dans une réaction, on veut représenter la plus petite quantité d'un corps simple qui puisse exister libre, on devra écrire Hg, Cd, Zn, H², Cl², O², Az², Ph⁴, As⁴.

Au contraire, dans le cas d'un corps qui n'est pas volatil, et dont, par conséquent, on ne connaît pas le poids moléculaire, on ne pourra pas

déterminer le nombre d'atomes que contient la molécule : c'est le cas du carbone.

Enfin, lorsqu'il s'agit des corps simples qui ne forment pas de composés volatils, comme les métaux alcalins, l'argent, le platine, etc., on détermine leur poids atomique par la *loi des chaleurs spécifiques*.

Dulong et Petit ont fait remarquer que, si pour tous les corps simples dont on peut déterminer le poids atomique par la loi des volumes on fait le produit du poids atomique a par la chaleur spécifique C de l'élément, on obtient un nombre sensiblement constant, dont la valeur moyenne est 6,4 :

$$a \times C = 6,4.$$

Ce qui revient à dire que la chaleur atomique de ces éléments, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un atome de chacun d'eux pour élever sa température de 1°, est la même.

Si l'on étend cette remarque à ceux des éléments dont on ne peut pas déterminer le poids atomique par la loi des volumes, on voit que ce poids atomique s'obtiendra en divisant le nombre 6,4 par la chaleur spécifique de l'élément.

Prenons par exemple le potassium : l'analyse du chlorure de potassium montre que dans ce composé 35,5 grammes de chlore sont combinés à 39 grammes de potassium : le poids atomique de ce métal sera donc 39 ou un multiple de ce nombre ; on admet le nombre 39 parce que pour le potassium

$$\frac{6,4}{C} = \frac{6,4}{0,1635} = 38,66,$$

nombre très voisin de 39.

Dans l'application de la loi de Dulong et Petit, il faut avoir soin d'employer la chaleur spécifique d'un élément déterminé à la température à partir de laquelle cette chaleur spécifique reste constante.

Ainsi, pour le carbone (diamant), la chaleur spécifique varie de la valeur 0,0635 (à -50°) à la valeur 0,4589 (à 985°).

Or, si l'on prend la valeur 0,4589 déterminée par Weber, on a :

$$p \times C = 12 \times 0,4589 = 5,51$$

nombre sensiblement inférieur à 6,4 ; on est donc amené à penser que, à des températures supérieures à 985° , la chaleur spécifique du carbone irait encore en croissant, ce que la difficulté des expériences n'a pas permis de vérifier.

Nous donnons dans le tableau suivant la liste des corps simples connus, avec leur poids atomique et leur chaleur spécifique.

NOMS	SYMBOLES des ATOMES et leur valence	POIDS ATOMIQUES D'APRÈS L. MEYER ET SECBERT			CHALEURS SPÉCIFIQUES
		habi- tuellement employés	H = 1	O = 1	
Aluminium.	Al ^{III, IV}	27,0	27,04	1,694	0,2143
Antimoine	Sb ^{III, V}	120	119,6	7,494	0,0508
Argent	Ag ^I	108	107,66	6,7456	0,0360
Arsenic	As ^{III, V}	75	74,9	4,693	0,0814
Azote (nitrogène).	Az = N ^{III, V}	14	14,01	0,8779	(0,36)
Baryum	Ba ^{II}	137	136,86	8,575	(0,047)
Béryllium.	Be ^{I, III}	9,1	9,08	0,569	0,4079
Bismuth	Bi ^{III, V}	208	207,5	13	0,0308
Bore	Bo ^{III, V}	11	10,9	0,683	0,366 à 233°
Brome	Br ^{I, III, V, VII}	80	79,76	4,997	0,0843
Cadmium	Cd ^{II}	112	111,7	7	0,0367
Calcium	Ca ^{II}	40	39,91	2,501	0,167
Carbone	C ^{IV}	12	11,97	0,7502	0,459 à 985°
Cérium.	Ce ^{III, IV}	141	141,2	8,847	0,0448
Césium	Cs ^I	133	132,7	8,313	»
Chlore	Cl ^{I, III, V, VII}	35,5	35,37	2,2159	(0,18)
Chrome	Cr ^{II, VI}	52,5	52,45	3,284	0,100
Cobalt	Co ^{II, IV}	59	58,6	3,67	0,1076
Cuivre	Cu ^{II}	63	63,18	3,959	0,0952
Étain.	Sn ^{IV}	118	117,35	7,353	0,0562
Fer.	Fe ^{II, IV, VI}	56	55,88	3,501	0,1138
Fluor.	Fl ^I	19	19,06	1,194	(0,26)
Gallium	Ga ^{IV}	69	69,9	4,38	0,079
Germanium	Ge ^V	72,31	»	»	»
Hydrogène.	H ^I	1	1	0,06265	(2,3)
Indium.	In ^{III}	113,4	113,4	7,108	0,0569
Iode	I ^{I, III, V, VII}	127	126,54	7,9284	0,0541
Iridium	Ir ^{II, IV, VI}	193	192,5	12,06	0,0326
Lanthane	La ^{IV}	139	138,5	8,680	0,0449
Lithium	Li ^I	7	7,01	0,439	0,9408
Magnésium	Mg ^{II}	24	23,94	1,5	0,2499
Manganèse.	Mn ^{II, IV, VI, VII}	55	54,8	3,43	0,1217
Mercure	Hg ^{I, II}	200	199,8	12,52	0,0319
Molybdène.	Mo ^{IV}	96	95,9	6,01	0,0722
Nickel	Ni ^{II, IV}	58,8	58,6	3,67	0,1082
Niobium	Nb ^V	94	93,7	5,87	»
Or	Au ^{I, III}	196,7	196,2	12,29	0,0324
Osmium	Os ^{II, IV, VI, VIII}	199	195	12,2	0,0311
Oxygène.	O ^{II}	16	15,96	1	(0,25)
Palladium	Pd ^{II, IV, VI}	106,5	106,2	6,66	0,0593
Platine.	Pt ^{II, IV, VI}	197,18	194,34	12,177	0,0324
Plomb	Pb ^{II, IV}	207	206,39	12,932	0,0314

NOMS	SYMBOLES des ATOMES et leur valence	POIDS ATOMIQUES D'APRÈS L. MEYER ET SEUBERT			CHALEURS SPÉCIFIQUES
		habi- tuellement employés	H = 1	O = 1	
Potassium	K ^I	39	39,03	2,446	0,1655
Rhodium	Rh ^{II, IV, VI}	104	104,1	6,52	0,0580
Rubidium	Rb ^I	85	85,2	5,34	(0,077)
Ruthénium	Ru ^{II, IV, V, VIII}	104	103,5	6,49	0,0611
Scandium	Sc	»	43,97	2,755	»
Sélénium	Se ^{II, IV, VI}	79	78,87	4,942	0,0762
Silicium	Si ^{IV}	28	28	1,754	0,203 à 232 ^a
Sodium	Na ^I	23	22,995	1,4408	0,2934
Soufre	S ^{II, IV, VI}	32	31,98	2,0037	0,1776
Strontium	Sr ^{II}	87,5	87,3	5,47	(0,074)
Tantale	Ta ^V	182	182	11,42	»
Tellure	Te ^{II, IV, VI}	128	126,7	8	0,0474
Terbium	Tb	(150)	»	»	»
Thallium	Tl ^{I, III}	204	203,7	12,76	0,0336
Thorium	Th ^{IV}	231,5	231,96	14,534	»
Titane	Ti ^{IV}	48	50,25	3,15	(0,13)
Tungstène (Wolfram)	W ^{IV, VI}	184	183,6	11,50	0,0334
Uranium	U ^{IV, V, VI}	240	239,8	15,03	0,0276
Vanadium	V ^{III, V}	51,2	51,1	3,20	»
Yterbium	Yb	173	172,6	10,81	»
Yttrium	Y ^{III}	89	89,6	5,61	»
Zinc	Zn ^{II}	65	64,88	4,065	0,0955
Zirconium	Zr ^{IV}	90	90,4	5,66	0,0662
Erbium (*)	Er ^{III}	169	169	10,40	»
Didyme	Di ^{IV}	145	145	9,09	0,0456
Holmium	»	»	»	»	»
Samarium	Sa	150	150	»	»
Thulium (**).	»	»	»	»	»

(*) Ces cinq derniers semblent, d'après les recherches les plus récentes, être des mélanges d'autres corps simples.

(**) L'élément x (?) de Soret.

Classification des corps simples. — Nous n'avons pas encore en chimie de classification scientifique des corps simples. On a fait cependant depuis quelque temps de nombreuses tentatives pour grouper les éléments, en se plaçant à des points de vue divers. Mais les différentes classifications que l'on a proposées ne peuvent être exposées utilement qu'à la suite de l'étude des corps et lorsque leurs propriétés seront connues. Les classifications seront, par conséquent, exposées à la fin de la chimie inorganique.

Avant d'aller plus loin, il est cependant nécessaire de savoir que l'étude de la chimie peut se diviser en deux branches :

I. — La *chimie inorganique*, qui s'occupe spécialement de l'étude des corps simples et des composés qu'ils forment entre eux et que l'on nomme *corps inorganiques*;

II. — La *chimie organique*, qui s'occupe de l'étude des *corps organiques*.

Les corps organiques sont toujours formés de carbone combiné avec un petit nombre de corps simples, principalement avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, etc. Aussi leur étude a-t-elle été appelée la *chimie du carbone*. Comme telle, la chimie organique ne serait qu'un chapitre de la chimie inorganique et pourrait être placée avec l'étude du carbone. Mais les composés du carbone sont extrêmement nombreux. De plus, l'origine de ces corps est toute particulière, puisque leur création est réalisée normalement par les plantes et les animaux, et que ce n'est que dans certains cas que l'on a pu les former synthétiquement dans les laboratoires. Aussi a-t-on conservé l'habitude de faire de la chimie organique une étude particulière.

La chimie inorganique se subdivise à son tour en plusieurs branches : afin de faciliter l'étude des corps simples, et pour réunir ceux qui présentent entre eux le plus de ressemblance, on les a partagés en trois groupes, et chaque groupe se subdivise en familles, eu égard à la valence et aux propriétés essentielles des éléments :

Groupe I : H.

<i>Groupe II</i> : (métalloïdes); famille	I :	Fl, Cl, Br, I
»	II :	O, S, Se, Te
»	III :	a) Az, Ph, As, Sb, Bi b) Va, Nb, Ta
»	IV :	a) C, Si, Ge, Sn b) Ti, Zr, Th
»	V :	Bo
<i>Groupe III</i> : (métaux); famille	I :	a) Li, Na, K, Rb, Cs b) Ag
»	II :	a) Ca, Sr, Ba b) Be, Mg c) Zn, Cd, Hg d) Cu, Pb
»	III :	a) Au b) Ga, In, Tl
»	IV :	a) Al, Sc, Y, La, Yb b) Cr, Mo, W, Ur c) Mn d) Fe, Ni, Co e) Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir

L'*hydrogène* forme un groupe à part, car il présente des caractères qui appartiennent à la fois aux métalloïdes et aux métaux.

Au point de vue physique, les *métalloïdes* sont des corps gazeux, liquides ou solides. Dans ce dernier état, ils ont un aspect terne non

CHIMIE INORGANIQUE

GROUPE I

HYDROGÈNE

Symbole et poids atomique H = 1; poids moléculaire H² = 2.

Historique. — Ce corps a été isolé pour la première fois, en 1766, par Cavendish, qui lui a donné le nom d'*air inflammable*. Les alchimistes le connaissaient dès le xv^e siècle et avaient observé qu'il se produit quand on traite le fer par l'acide sulfurique. *Paracelse* au xvi^e siècle, *Turquet de Mayerne* et *Boyle* (Angleterre) au xvii^e siècle observèrent son inflammabilité; puis Lémery l'a décrit en détail dans son *Cours de chimie* en 1700. *Lavoisier* montra en 1783 qu'il entre dans la composition de l'eau, et lui donna le nom qu'il porte (Hydrogène = qui engendre l'eau).

État naturel. — L'hydrogène libre a été trouvé par Bunsen, parmi les gaz qui forment les *fumeroles* de l'*Islande*; *Ch. Deville* et *Leblanc* ont constaté sa présence dans les *fumeroles* de Toscane.

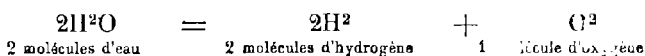
Plusieurs eaux minérales gazeuses contiennent de l'hydrogène. Il sort de terre en même temps que des carbures d'hydrogène dans les localités où se trouve le pétrole.

L'analyse spectrale révèle sa présence dans la *photosphère* du soleil et des autres étoiles fixes.

En outre, l'hydrogène se trouve dans d'innombrables combinaisons. Ainsi l'eau est formée d'hydrogène dans la proportion de 1/9 de son poids. Les goudrons, les résines fossiles, la houille, les pétroles en contiennent. Enfin les plantes et les animaux comptent l'hydrogène parmi les éléments dont sont composés leurs tissus.

Préparation. — L'hydrogène s'obtient par la décomposition de l'eau ou de certains acides.

1^o Par l'*électrolyse* de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition par le courant électrique. L'eau étant composée d'*hydr. gène* électro-positif et d'*oxygène* électro-négatif, si l'on plonge dans ce liquide deux conducteurs réunis aux pôles d'une pile, on obtiendra un dégagement d'hydrogène sur l'électrode négative et d'oxygène sur la positive :



On prend deux molécules d'eau pour représenter cette réaction, parce que, si l'on n'en avait pris qu'une on aurait dégagé un seul atome d'oxygène qui ne peut exister à l'état de liberté, sa molécule étant formée de deux atomes.

L'appareil dans lequel se fait d'habitude la décomposition de l'eau se nomme *voltamètre*; il a été imaginé par *Carlisle* et *Nicholson* en 1801.

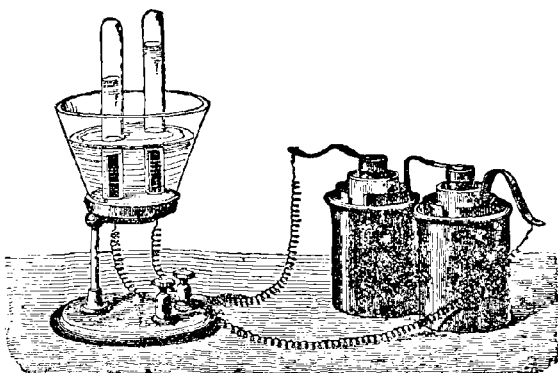


FIG. 1. — Voltamètre.

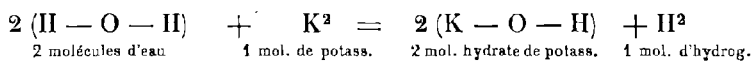
Cet appareil se compose d'un vase en verre dont le fond est traversé par deux fils de platine que l'on met en communication avec les pôles d'une pile formée de deux éléments Bunsen. A l'intérieur du vase ces fils se terminent chacun par une lame

de platine formant *électrode*.

Si l'on a soin de rendre l'eau conductrice de l'électricité en l'acidulant au moyen de quelques gouttes d'acide sulfurique, on voit, aussitôt que le circuit est fermé, des bulles gazeuses se dégager sur les électrodes. Comme d'ailleurs ces gaz ne se dégagent qu'autour des électrodes, il suffit, pour les recueillir, de recouvrir ces dernières avec deux petites éprouvettes pleines d'eau acidulée. L'hydrogène recueilli sur l'électrode négative possède un volume double de celui de l'oxygène.

2° *Par l'action des métaux sur l'eau.*

a) A la température ordinaire, le *potassium* et le *sodium* décomposent l'eau en fournissant un hydrate alcalin qui se dissout dans l'eau et de l'hydrogène qui se dégage.



On voit que la réaction se passe entre 2 molécules d'eau et 2 atomes de métal, ces deux derniers se substituant respectivement à un atome d'hydrogène de chacune des molécules d'eau.

Pour mettre en évidence cette décomposition, il suffit de projeter à la surface de l'eau un petit morceau de potassium fraîchement coupé et bien essuyé avec du papier buvard. Aussitôt que le fragment de métal touche l'eau, on le voit tourner à la surface, en même temps qu'il émet une flamme pourpre; finalement la flamme s'éteint et il se produit une petite explosion qui projetterait au loin de la potasse brûlante, si

l'on n'avait eu soin de prendre un vase à bords un peu élevés (*fig. 2*). Tous ces phénomènes s'expliquent facilement : en effet, la formation de l'hydrate de potassium dégage assez de chaleur non seulement pour enflammer l'hydrogène qui brûle avec la teinte que lui donne la vapeur de potassium, mais encore pour fondre le métal et caléfier l'eau à son contact.

Lorsque tout le métal a disparu, la température s'abaisse, et le globule de potasse très chaud, venant brusquement au contact de l'eau, la vaporise avec une légère explosion. Avec le sodium la réaction est moins violente, et l'hydrogène ne s'allume que si le métal a été enveloppé d'un petit morceau de papier buvard.

Si l'on voulait recueillir l'hydrogène produit par ce procédé, voici comment on pourrait opérer.

On renverse une éprouvette pleine d'eau sur une terrine contenant de l'eau ; d'autre part, au moyen d'une petite corbeille en toile métallique (*fig. 3*) on maintient au fond de l'eau un fragment de sodium bien net, enveloppé de papier buvard. En soulevant légèrement l'éprouvette au-dessus des bulles d'hydrogène qui se dégagent, on les recueille facilement.

b) A haute température, la vapeur d'eau, en passant sur certains métaux portés au rouge (tels que le fer, le zinc, etc.), se décompose.

L'oxygène se combine avec le métal en donnant un *oxyde métallique*, et l'hydrogène reste libre. Cette préparation se fait dans l'appareil ci-après (*fig. 4*).

La vapeur d'eau produite dans une petite cornue passe dans un tube de fer contenant un faisceau de fils de fer que l'on chauffe au

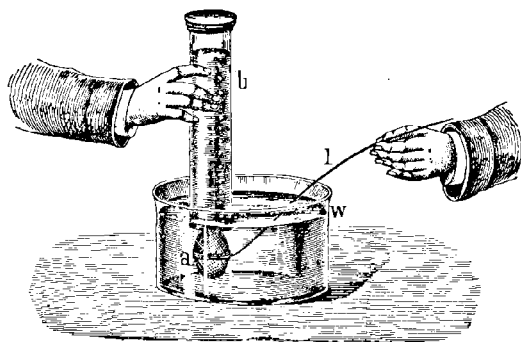


FIG. 3. — Préparation de l'hydrogène par le sodium.

rouge sur une grille à gaz. L'oxygène de l'eau forme avec le fer de l'oxyde salin ou magnétique de fer Fe^3O^4 , l'hydrogène se dégage. On le recueille sur la cuve à eau (*l'*).

Cette expérience a été faite par Lavoisier en 1783. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

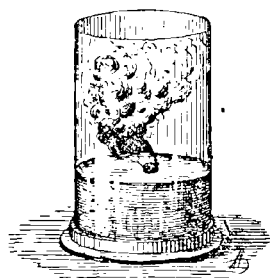
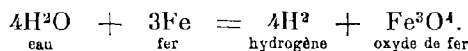


FIG. 2. — Préparation de l'hydrogène par le potassium.

3^e Par la décomposition des acides par les métaux.

On emploie habituellement l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfu-

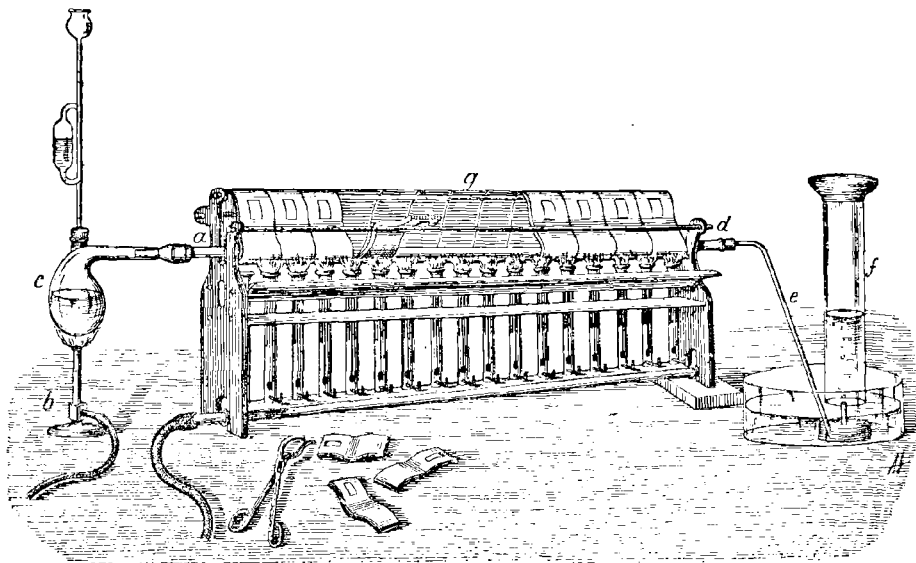
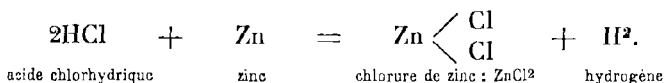
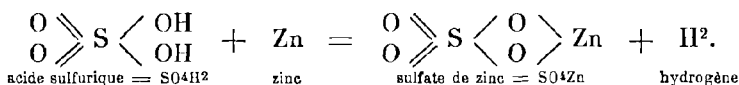


FIG. 4. — Décomposition de l'eau par le fer à chaud.

rique, et comme métaux le zinc ou le fer. La réaction peut être indiquée par l'équation suivante :



Ou avec l'acide sulfurique :



Ainsi avec 60 grammes de zinc et 90 grammes de SO_4H^2 on obtient 20 litres d'hydrogène. Pour que la réaction marche d'une manière régulière, l'acide doit être dilué avec dix parties d'eau (1).

L'appareil employé pour cette réaction se compose d'un flacon de verre à deux tubulures appelé flacon à hydrogène (fig. 5), dans lequel on introduit du zinc en grenaille ou en lames et de l'eau. Une des tubulures

(1) La dilution de l'acide sulfurique se fait en versant lentement l'acide dans l'eau et non pas l'eau dans l'acide.

est fermée par un bouchon que traverse un tube de verre S, portant un petit entonnoir, par lequel on introduit l'acide.

La seconde tubulure est fermée par un bouchon traversé par un tube T recourbé, dont l'extrémité libre plonge dans l'eau du vase C et aboutit dans l'éprouvette E pleine d'eau.

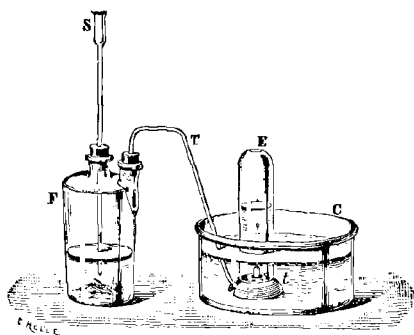


FIG. 5. — Préparation de l'hydrogène par l'acide sulfurique et le zinc.

Quand on veut produire de l'hydrogène par intermittences, on emploie des appareils au moyen desquels on peut, à volonté, arrêter le dégagement de gaz et, par suite, l'usure du zinc, ou produire un courant d'hydrogène.

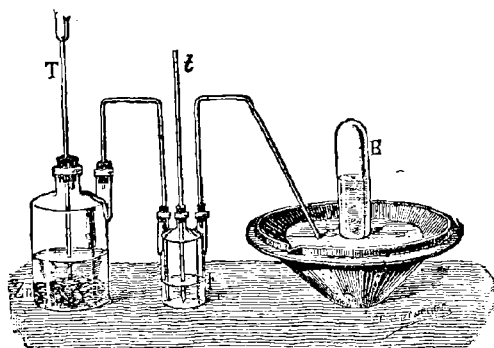


FIG. 6. — Appareil pour la préparation de l'hydrogène, avec flacon laveur.

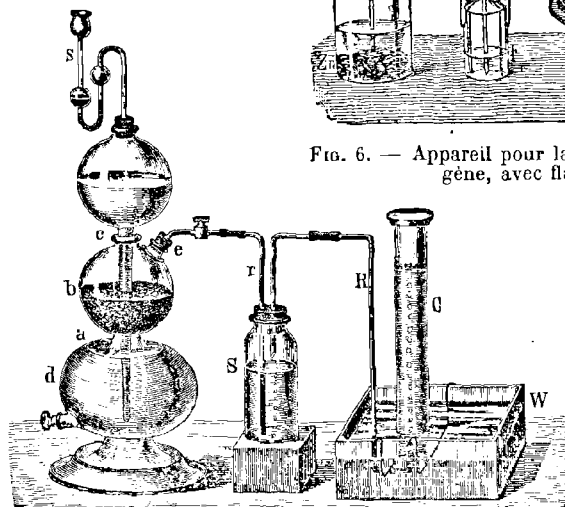


FIG. 7. — Appareil de Kipp.

Tel est l'appareil de Kipp (*fig. 7*). Il se compose de deux parties, toutes deux en verre.

La partie inférieure, qui sert en même temps de pied à l'appareil, comprend deux réservoirs *d* et *b* séparés par un étranglement *a* et communiquant ensemble; la partie supérieure est formée d'un réservoir qui se

prolonge inférieurement par un long tube *e*; elle s'adapte sur le col du réservoir

voir *b*, qu'elle ferme exactement, et le tube *c* descend jusqu'au fond du réservoir *d*.

Les réservoirs *d* et *b* portent chacun une tubulure: celle de *d* est bouchée à l'émeri et sert à vider l'appareil; celle de *b* est fermée par un bouchon de caoutchouc que traverse la douille d'un robinet *er*. Pour monter l'appareil, on

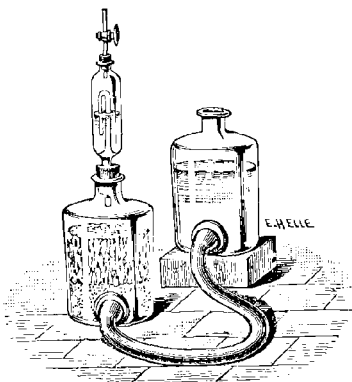


Fig. 8. — Appareil Sainte Claire Deville pour la préparation continue de l'hydrogène.

emboîte les deux parties, puis par la tubulure de *e*, d'où on a enlevé le bouchon de caoutchouc, on introduit d'abord quelques cailloux de silex qui obstruent l'étranglement, puis de la grenaille de zinc dont on remplit *b* à moitié. Cela fait, on verse par la tubulure de *S* de l'eau acidulée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique au 1/10^e, de façon que ce liquide baigne le zinc dans la moitié de sa hauteur, et on met le robinet *er* en place. Le zinc est attaqué, l'hydrogène chasse l'air de l'appareil et se dégage à son tour. Si l'on ferme le robinet *e*, le gaz s'accumule dans *b*, sa pression refoule peu à peu le liquide acide et le force à monter en *c*, de sorte que le zinc cesse d'être attaqué quand on n'a pas besoin de l'appareil.

Cet appareil peut servir à préparer de la même façon les gaz que l'on prépare d'ordinaire dans les flacons dits à hydro-

gène, tels que l'hydrogène sulfuré, le bioxyde de carbone, etc.

Un autre appareil qui sert dans les mêmes conditions que le précédent, mais peut fournir une plus grande quantité de gaz, c'est celui de H. Sainte-Claire Deville (*fig. 8*). Il se compose de deux flacons de verre de 4 à 10 litres de capacité, munis chacun d'une tubulure inférieure. On réunit les deux flacons par ces tubulures, au moyen d'un caoutchouc; l'un de ces flacons est destiné à recevoir le liquide acide, il communique librement avec l'atmosphère; l'autre reçoit le zinc sur une couche de cailloux de silex ou de morceaux de verre: ce flacon se ferme par un bouchon qui porte un flacon laveur avec un robinet. Les deux flacons étant sur le même plan, le liquide acide baigne le zinc et, si le robinet est ouvert, l'hydrogène se dégage; si l'on ferme le robinet, la pression du gaz refoule le liquide dans le premier flacon, et le zinc n'est plus attaqué.

Lorsque l'on veut conserver des quantités un peu considérables de gaz, on emploie des appareils de forme particulière qu'on appelle des *gazomètres*. L'un des plus employés est celui de Pepys que l'on fait en tôle plombée, en zinc ou en cuivre rouge (*fig. 9*). Il se compose d'un réservoir *B* surmonté d'une

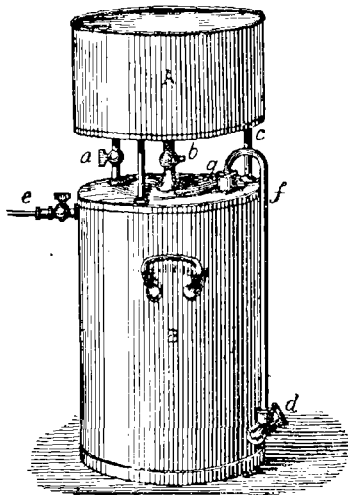


Fig. 9. — Gazomètre de Pepys.

cuvette A : la cuvette et le réservoir communiquent ensemble par deux tubes munis de robinets et partant tous deux du fond de la cuvette : l'un de ces tubes, qui part du centre de la cuvette *b*, aboutit au sommet du réservoir ; l'autre *a* descend jusqu'au fond. Le réservoir porte, de plus :

- 1° Une tubulure supérieure *e* à robinet ;
- 2° Une tubulure inférieure fermée par un bouchon à vis *d* ;
- 3° Un tube à niveau *f*.

Pour se servir de ce gazomètre, on commence par le remplir d'eau : pour cela, on ferme *d*, on ouvre tous les autres robinets, et on fait arriver un courant d'eau dans la cuvette. Quand le gazomètre est plein d'eau, on ferme les robinets qui étaient ouverts, et par la tubulure *d* débouchée on fait arriver dans le gazomètre le tube par lequel le gaz se dégage.

On peut avec cet appareil produire un courant de gaz : pour cela on verse de l'eau dans la cuve, et on ouvre le robinet *a*, l'eau qui pénètre dans le gazomètre accumule le gaz et, quand on ouvre *e*, il s'écoule avec telle vitesse que l'on veut. On peut aussi recueillir une éprouvette de gaz : pour cela, après avoir déterminé une certaine pression à l'intérieur, on ouvre *b* et au-dessus de l'orifice du tube on place une éprouvette renversée pleine d'eau.

Propriétés physiques. — L'hydrogène pur est un gaz incolore, inodore et insipide. C'est le plus léger de tous les gaz. Sa densité par rapport à l'air est de 0,06926. A 0° et 760 millimètres, un litre d'hydrogène pèse 0 gr. 0893, il est donc 14,43 fois plus léger que l'air. C'est pour cela que, si l'on retourne une éprouvette remplie d'hydrogène l'ouverture en haut, l'hydrogène s'élève et peut remplacer l'air d'une autre éprouvette placée au dessus, l'ouverture en bas (fig. 10).

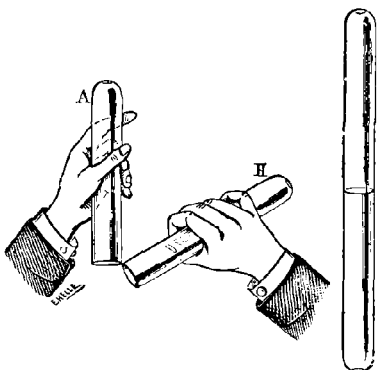
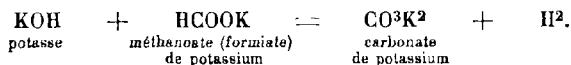


FIG. 10. — Ascension de l'hydrogène dans une éprouvette pleine d'air.

R. Pictet, pour le liquéfier, le prépare dans un vase de fer très résistant *o* (fig. 11) en chauffant de la potasse avec du méthanoate de potassium. Il se fait du carbonate de potassium et de l'hydrogène pur et sec.



Le récipient communique avec un tube de fer très résistant A que l'on refroidit à -180° : le gaz atteint dans l'appareil une pression de 650 atmosphères. En ouvrant le robinet qui fermait le tube, Pictet vit s'échapper un jet liquide, opaque, bleu d'acier; même il entendit sur le sol dallé « un crépitement analogue au bruit que fait de la grenaille qui tombe à terre », ce qui est l'indice d'une solidification partielle de l'hydrogène.

M. Cailletet a également liquéfié l'hydrogène, mais d'après un principe différent. Le gaz sec et pur est introduit sur le mercure dans le récipient O qu'il remplit entièrement, sauf une petite quantité de mercure qui sert de bouchon

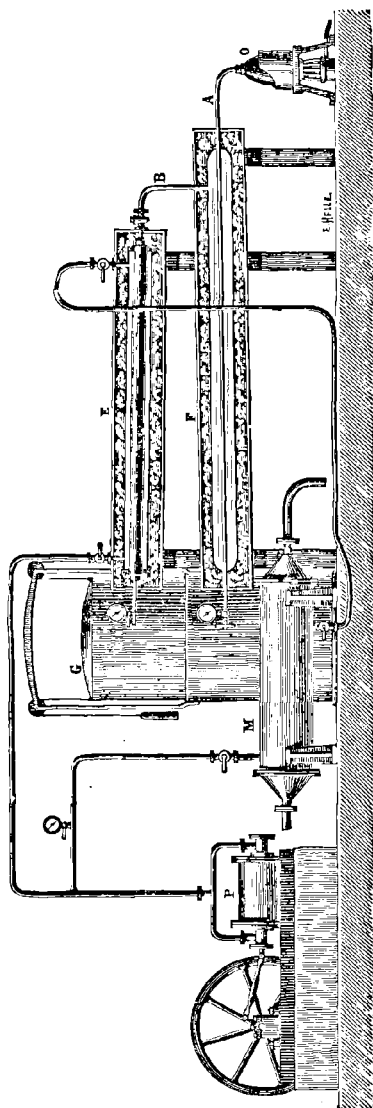


Fig. 11. — Appareil de Pictet pour la liquéfaction des gaz.

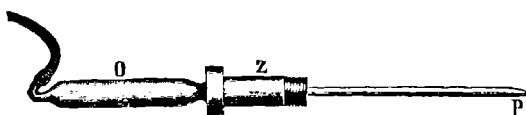


Fig. 12. — Tube de Cailletet.

à la partie inférieure (Fig. 12). Ce récipient est ensuite fixé par un écrou de bronze z, dans un bloc creux en acier qui contient du mercure dans sa partie inférieure : le réci-

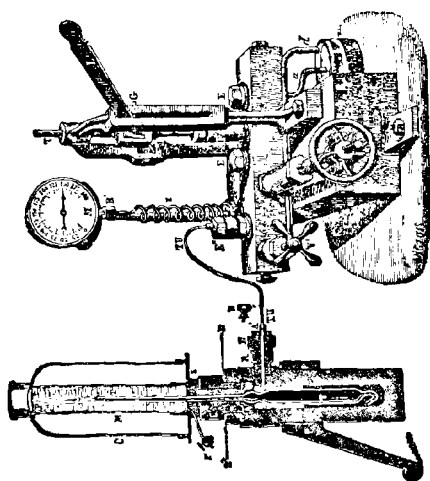


Fig. 13. — Pompe de Cailletet.

piet est disposé de façon que la partie renflée soit dans le bloc d'acier, et la partie capillaire à l'extérieur. Cette dernière peut être entourée d'un mélange réfrigérant. Cela fait, on met le bloc d'acier en communication avec une presse hydraulique particulière. Le gaz est peu à peu comprimé à 300 atmosphères en même temps qu'il est refroidi à -29° , il est tout entier accumulé dans la portion ca-

pillaire P du tube ; à ce moment, au moyen d'un volant, on produit une *détente* du gaz, c'est-à-dire que l'on fait brusquement diminuer la pression : il s'ensuit un refroidissement qui peut abaisser la température de près de 200° , et

l'on voit le tube P se remplir d'un fin brouillard, indice de la liquéfaction de l'hydrogène ; ce brouillard disparaît très vite.

L'hydrogène est le seul gaz qui conduise bien la chaleur et l'électricité ; la première de ces propriétés s'accroît quand la pression augmente ; sous ce rapport, l'hydrogène se rapproche des métaux.

Diffusion. — Graham a montré que les vitesses V et V' avec lesquelles deux gaz de densités d et d' traversent un orifice étroit sont en raison inverse des racines carrées de ces densités.

$$\frac{V}{V'} = \frac{\sqrt{d'}}{\sqrt{d}}$$

D'après cette loi, l'hydrogène étant de tous les gaz le plus léger, doit être celui qui traverse le plus vite les orifices étroits. En effet, l'hydrogène se diffuse avec une remarquable facilité à froid à travers une enveloppe poreuse, et même à travers des enveloppes métalliques au premier abord imperméables, telles que des tubes de platine ou d'acier, pourvu que la température soit suffisamment élevée.

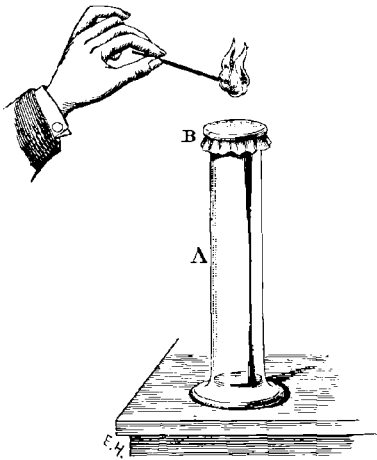


FIG. 14. — Diffusion de l'hydrogène.

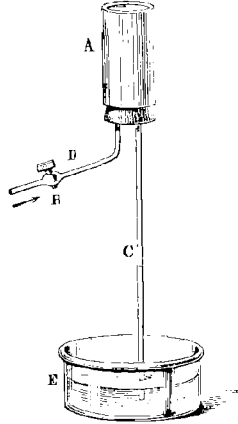


FIG. 15. — Diffusion de l'hydrogène.

La diffusion de l'hydrogène peut être mise en évidence par les expériences suivantes :

1° Si l'on ferme, avec une membrane B, une éprouvette A pleine d'hydrogène (*fig. 14*), le gaz traverse la membrane et peut être enflammé.

2° Un vase poreux A (diaphragme de pile Bunson) est fermé par un bouchon que traversent deux tubes (*fig. 15*). Le tube C, long de 75 centi-

mètres, plonge dans de l'eau colorée, et le tube D, qui plonge jusqu'au fond du vase poreux, sert à amener l'hydrogène. Quand on a fait passer dans le vase poreux un courant d'hydrogène assez prolongé pour que l'air en ait été chassé, on ferme le robinet H, et l'on voit aussitôt le liquide s'élever dans le tube : on en conclut qu'il s'est produit dans le vase poreux un vide partiel qui est dû évidemment à ce que l'hydrogène est sorti du vase poreux plus vite que l'air n'y est rentré.

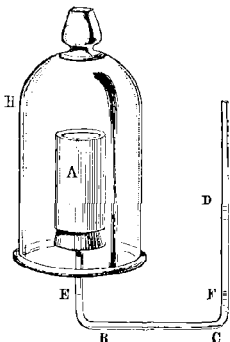


FIG. 16. — Diffusion de l'hydrogène.

3° On peut faire l'expérience en sens inverse.

Le bouchon qui ferme le vase poreux est traversé par un seul tube recourbé en U que l'on a à moitié rempli d'eau colorée (fig. 16).

Le liquide étant au même niveau dans les deux branches, si l'on vient à recouvrir le vase poreux d'une cloche pleine d'hydrogène H, on voit aussitôt une dénivellation se produire, qui indique dans le vase poreux une augmentation de pression, due à ce que l'hydrogène entre dans le vase poreux plus vite que l'air n'en sort.

4° Enfin, pour prouver la perméabilité des métaux tels que le platine ou l'acier, Deville dispose l'expérience suivante :

Un tube de platine ou de fer disposé dans un fourneau (fig. 17) porte, d'une part, un robinet R, d'autre part un tube de verre recourbé verticalement M long de 0^m,80 et plongeant dans du mercure.

Le fourneau étant chauffé au rouge, on fait passer dans le tube un courant d'hydrogène qui se dégage par le mercure ; puis, quand l'air est chassé de l'appareil, on ferme le robinet R, et l'on voit aussitôt le mercure s'élever dans le tube vertical M.

Propriétés chimiques.—L'hydrogène peut se combiner directement avec un certain nombre de corps des groupes II et III sous l'influence de la chaleur, de la lumière ou de l'électricité.

Exemples : Corps du groupe II (métalloïdes). Sous l'influence de la lumière, il se combine au chlore.

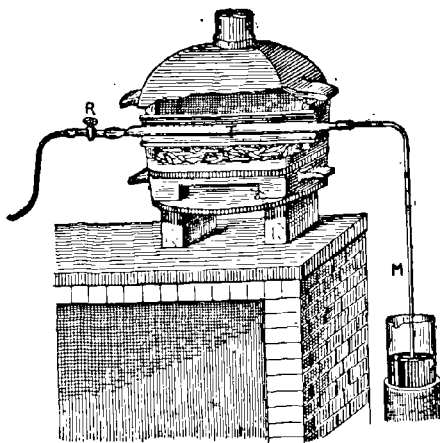
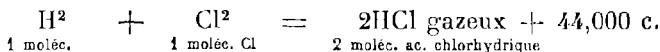
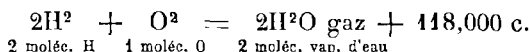


FIG. 17. — Diffusion de l'hydrogène à travers les métaux.



Il se combine à l'oxygène en donnant de l'eau :



Cette combinaison peut être provoquée par la chaleur, par exemple par le contact d'un corps *enflammé*. C'est ce qu'on exprime en disant que l'hydrogène est combustible.

Cependant ce n'est pas un corps comburant, c'est-à-dire qu'il n'entretient pas la combustion. Ainsi, si d'une éprouvette pleine d'hydrogène tenue l'orifice en bas (*fig. 18*) on approche une bougie allumée, les couches d'hydrogène en contact avec l'air s'enflamment. Mais, si l'on enfonce la bougie dans l'éprouvette, elle s'éteint, puis se rallume lorsqu'on la sort avec précaution, en passant par les couches enflammées.

Si l'on fait d'avance un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions indiquées par l'équation de combustion, et qu'on approche un corps enflammé, il se produit une violente explosion; le mélange de deux volumes d'H et d'un volume d'O est un mélange détonant. Cette remarque explique le soin avec lequel il faut chasser l'air des appareils où l'on produit de l'hydrogène, avant d'enflammer ce gaz à l'orifice de l'appareil.

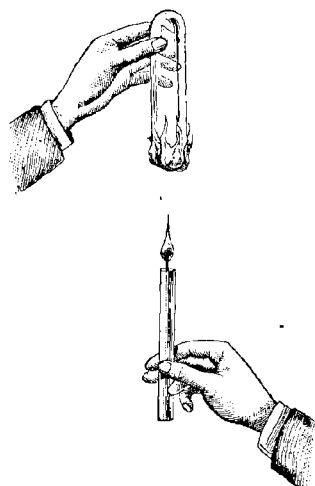


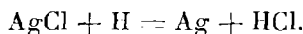
FIG. 18. — Inflammation de l'hydrogène.

Enfin la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène peut être provoquée par une étincelle électrique ou par la mousse de platine. (Voir au *Platine*.)

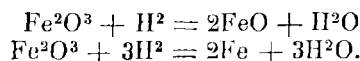
Quel que soit d'ailleurs le moyen employé pour combiner l'hydrogène avec l'oxygène, le produit de la combinaison est toujours de l'eau.

L'hydrogène peut se combiner aux métalloïdes même quand ils sont en combinaison.

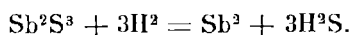
Ainsi il réduit le chlorure d'argent légèrement chauffé :



Il réduit le sesquioxyde de fer précipité et séché à basse température, et le fait passer à l'état de protoxyde de fer ou même de fer métallique qui s'enflamment tous deux quand on les projette dans l'air :



Il ramène aussi le sulfure d'antimoine à l'état métallique en donnant de l'hydrogène sulfuré :



Toutes ces réactions peuvent être réalisées en faisant passer un cou-

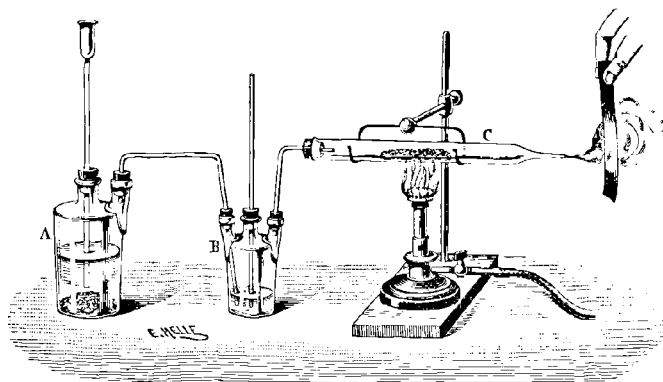


FIG. 19. — Réduction des oxydes, etc., par l'hydrogène.

rant d'hydrogène sec (fig. 19) sur la substance qu'il s'agit de réduire ; celle-ci est contenue dans un tube de verre dont l'extrémité est effilée et qu'on appelle un *tube à réduction*.

La flamme de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène est très pâle et à peine visible, ainsi qu'on peut le constater en enflammant le jet d'hydrogène qui se dégage de l'appareil de la figure 20, à condition de terminer le tube à dégagement par un bout de tube de platine ou de terre de pipe. Cela tient à ce que le pro-

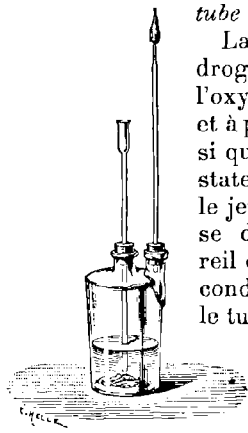


FIG. 20. — Flamme de l'hydrogène.

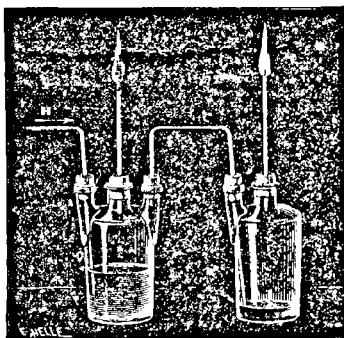


FIG. 21. — Flamme d'hydrogène pur et flamme d'hydrogène mélangé aux vapeurs de benzène.

duit de la combustion est gazeux. Mais, si l'on fait passer l'hydrogène par un flacon contenant du benzène (fig. 21) (le flacon de droite), ou même sur un tampon de coton imbibé de benzène, on introduit dans la flamme des parcelles de

charbon qui, étant portées à l'incandescence, communiquent plus d'éclat à la flamme.

Cette combustion de l'hydrogène peut donner lieu à certaines particularités curieuses; en effet, si l'on entoure la flamme d'un tube de verre assez long, ouvert aux deux bouts, on entend un son très pur dont la hauteur dépend des dimensions du tube. C'est l'expérience dite de l'*harmonica chimique* (fig. 22). On voit, en effet, la flamme rentrer et sortir alternativement, et la présence du tube a pour effet de rendre périodiques ces mouvements de la flamme, et, par suite, de produire un son, parce que les vibrations de la flamme se transmettent à l'air du tuyau.

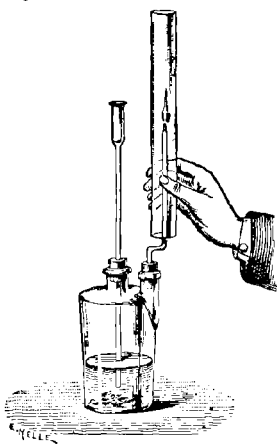


FIG. 22. — Harmonica chimique.

Avec les métaux, l'hydrogène forme des combinaisons qu'on appelle des hydrures: tels sont l'hydrure de sodium, Na^2H ; l'hydrure de palladium, Pd^2H .

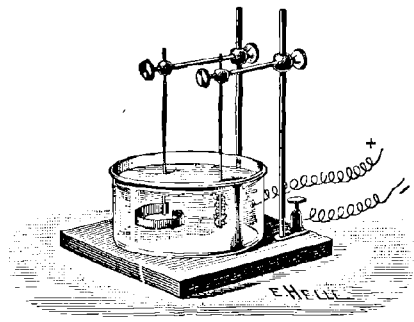


FIG. 23. — Hydrogénation du palladium.

La formation de ce dernier peut être mise en évidence de la façon suivante. On électrolyse de l'eau en prenant comme électrode positive une lame de platine, et comme électrode négative une lame de palladium (fig. 23). Cette dernière a été vernie sur sa face extérieure. Comme le palladium augmente de volume en absorbant l'hydrogène, on voit peu à peu la lame de palladium s'enrouler en spirale. Cette forme disparaît, et la lame redevient plane, si on la chauffe, ce qui détruit l'hydrure de palladium, ou si l'on intervertit le sens du courant.

En résumé, on peut voir que, dans la plupart de ses réactions, l'hydrogène se conduit comme un métal.

Usages de l'hydrogène. — Ils reposent, soit sur sa légèreté, soit sur son inflammabilité et sur la grande quantité de chaleur qu'il dégage en brûlant.

La première propriété est utilisée dans le gonflement des ballons; malheureusement, les ballons gonflés avec ce gaz se dégonflent très vite: aussi préfère-t-on souvent le gaz d'éclairage.

La seconde propriété intervient dans la construction du *chalumeau à gaz*

oxydrique (fig. 24), dans lequel on a soin de ne mélanger les deux gaz qu'à une petite distance de l'orifice. Ce chalumeau produit des températures très

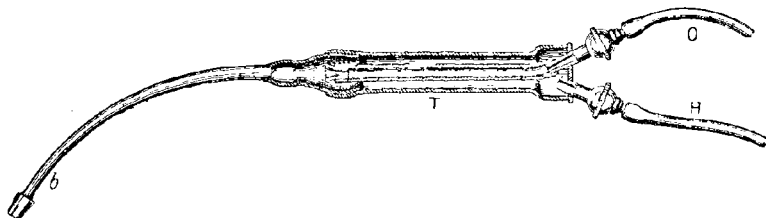


FIG. 24. — Chalumeau à gaz oxyhydrique.

élevées, et peut servir à fondre le platine, à souder le plomb à lui-même sans interposition d'un métal étranger (soudure autogène). Si l'on introduit dans la flamme de ce chalumeau un bâton de chaux ou de magnésie, on obtient une lumière très intense (*lumière Drummond*) (fig. 25).

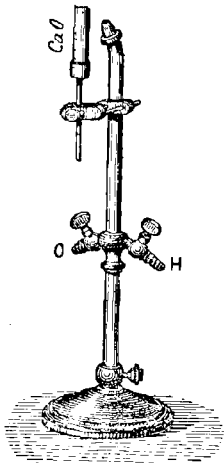


FIG. 25. — Chalumeau pour la lumière Drummond.

Enfin, sur la propriété que possède l'éponge de platine d'enflammer un mélange d'hydrogène et d'oxygène est fondée la construction du *briquet à hydrogène*. Cet appareil (fig. 26) se compose d'une cloche qui plonge dans de l'eau acidulée et à l'intérieur de laquelle est suspendu un cylindre de zinc. Le haut de la cloche communique avec un petit tube à robinet: quand on ouvre le robinet, l'hydrogène s'échappe par un ajutage, et le jet de gaz mélangé d'air vient frapper un fragment d'éponge de platine, qui devient incandescent et allume l'hydrogène. Le jeu du robinet amène du même

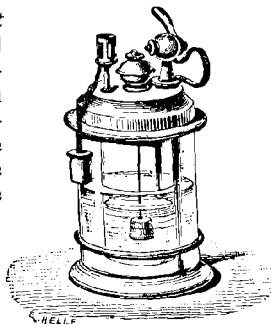


FIG. 26. — Briquet à hydrogène.

coup une petite lampe à essence devant le jet d'hydrogène enflammé.

GRUPE II (MÉTALLOIDES)

FAMILLE I. — Elle comprend les corps suivants : fluor, chlore, brome et iode; on les appelle aussi *éléments halogènes*, parce qu'ils se combinent directement avec les métaux en donnant des *sels*.

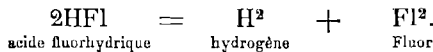
FLUOR



Historique. — *Davy*, les frères *Knox* et, plus tard, *Fremy* ont signalé le fluor sans avoir pu l'isoler. *Moissan*, en 1887, l'a isolé d'une manière complète.

État naturel. — Le fluor n'existe pas à l'état de liberté dans la nature. Il est très répandu, quoique en petite quantité à la fois. Il se trouve combiné avec le calcium dans le fluorure de calcium (fluorine), avec l'aluminium et le sodium dans la cryolite, avec le phosphate de calcium dans l'apatite, et avec le silicate d'aluminium dans la topaze. On le trouve encore dans les os et dans l'émail des dents.

Préparation. — Moissan a préparé le fluor en décomposant par un courant électrique l'acide fluorhydrique anhydre, rendu bon conducteur par un peu de fluorhydrate de fluorure de potassium.



Le fluor étant, dans ce cas, électro-négatif se rend au pôle +, et l'hydrogène étant électro-positif se rend au pôle —.

L'appareil se compose d'un tube en U en platine (*fig. 27*) bouché par deux bouchons de cryolite, par lesquels passent les électrodes de platine et qu'on avait rempli d'acide fluorhydrique liquide.

Le tube en U est plongé dans un vase de verre contenant un liquide très volatil, le méthane monochloré (chlorure de méthyle), qui le refroidit à -50° . Le courant électrique est produit par une pile de 30-50 éléments. Le fluor se dégage par le tube F et a pu être étudié (1).

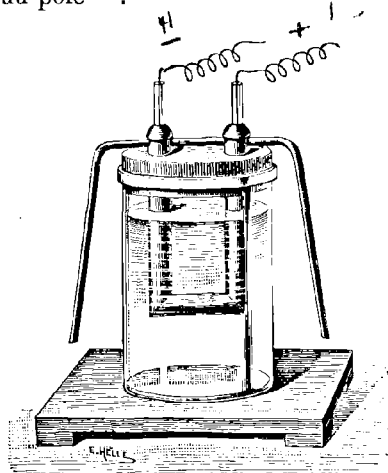


FIG. 27. — Préparation du fluor.

Propriétés physiques et chimiques.

— Le fluor est un corps gazeux, incolore, ayant une odeur pénétrante très désagréable.

Il se combine directement, et en dégageant une grande quantité de chaleur, avec la plupart des corps simples.

(1) Avec 26-28 éléments Bunsen montés en série on obtient 3-4 litres de fluor par heure.

Le *phosphore* s'y enflamme en donnant du fluorure de phosphore.

Le *soufre* fond et peut s'enflammer.

L'*iode* y brûle avec une flamme pâle en donnant un composé gazeux.

L'*arsenic*, l'*antimoine*, le *silicium cristallisé* y brûlent avec éclat.

Il est absorbé par la plupart des métaux qui sont transformés en fluorures.

Mis au contact du *chlorure* de *potassium* fondu, il le décompose, se combine avec le *potassium* et met le chlore en liberté.

Mis en contact avec l'eau, il la décompose, se combine avec l'*hydrogène*, en formant de l'*acide fluorhydrique*, et laisse l'oxygène libre à l'état d'ozone. (Voir *Oxygène*.) Il détruit à peu près toutes les substances, c'est pour cela qu'on ne peut le conserver dans aucune espèce de vase.

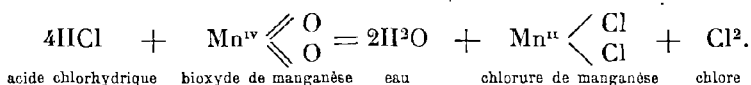
CHLORE



Historique. — Le *chlore* a été découvert, en 1774, par *Scheele*, chimiste suédois, mais c'est seulement en 1809 que *Gay-Lussac*, *Thénard* et *Curandeu*, le 5 mai 1810, en France, *Humphry Davy*, le 12 juillet 1810, en Angleterre, prouvèrent que c'est un corps simple. Le nom de chlore (jaune vert) lui a été donné en 1813 par Gay-Lussac.

Etat naturel. — Il n'existe pas libre dans la nature, mais on le trouve dans une foule de combinaisons telles que : l'*acide chlorhydrique* qui se dégage des volcans ; les chlorures de *sodium*, de *potassium*, de *magnésium*, qui existent dans les eaux de la mer, le *chlorure d'argent*, etc.

Préparation. — On le prépare en décomposant l'*acide chlorhydrique* par le bioxyde de manganèse (MnO^2) (procédé de Scheele).



L'appareil dans lequel se fait la réaction (*fig.* 28) se compose d'un ballon de verre ou d'un vase en grès que l'on chauffe au bain-marie et dans lequel on met du bioxyde de manganèse en grains sur lequel on verse de l'*acide chlorhydrique* concentré.

Le chlore produit passe par un flacon laveur D contenant un peu d'eau de chaux, qui retient le bioxyde de carbone, car le bioxyde de manganèse naturel contient souvent des carbonates et l'*acide chlorhydrique* entraîné.

Quand on veut l'avoir sec, on le fait passer par une éprouvette contenant du chlorure de calcium F.

On le recueille par déplacement dans un flacon H, en utilisant sa grande densité. On peut le conserver en bouchant le flacon avec un bouchon de liège paraffiné.

Ce procédé fournit tout le chlore du chlorure de sodium.

Industrie du chlore. — La préparation industrielle du chlore a pris dans ces dernières années une extension énorme, depuis que l'usage des chlorures décolorants et, en particulier, du chlorure de chaux (mélange d'hypochlorite et de chlorure de calcium avec un excès d'hydrate de Ca) s'est universellement répandu.

Dans presque toutes les usines, on prépare le chlore par le procédé de Scheele, dans lequel on emploie soit le bioxyde de manganèse naturel, soit le manganèse régénéré (voir plus loin); il n'y a d'autre différence entre le procédé industriel et le procédé employé dans les laboratoires que dans la forme et les dimensions des vases dans lesquels se produit la réaction.

Primitivement on employait des vases de grès que l'on chauffait au bain-marie ou à la vapeur, et que l'on introduisait dans ce but dans une caisse en bois ou en maçonnerie.

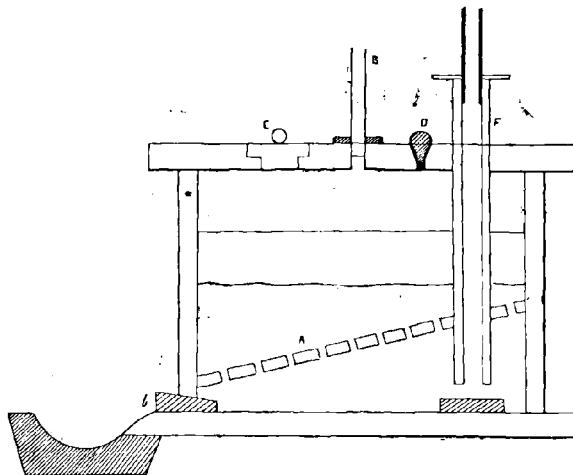


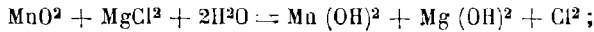
FIG. 29. — Still pour la préparation industrielle du chlore.

Maintenant que la fabrication du chlore a pris une énorme extension, on emploie de grandes caisses rectangulaires en pierre du Yorkshire ou en lave de Volvic, taillées dans un seul bloc ou bien, quand il s'agit de très grands appareils, composées de dalles réunies entre elles par des cercles de fer et un mastic à base d'asphalte. On leur donne le nom de stills (*fig. 29*). A une certaine distance du fond se trouve une grille inclinée A formée de barreaux de grès, sur laquelle on place le manganèse. — C est une ouverture par laquelle on introduit le manganèse; par D on verse HCl. — E est un tuyau de plomb par lequel se dégage le chlore. — F est un prisme de grès percé dans le sens de la longueur par lequel on fait arriver la vapeur jusqu'à ce que la température ait atteint 90°. — Enfin, en b on fait écouler les résidus.

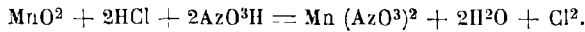
Quand on emploie le procédé de Berthollet, il faut chauffer plus fort afin de liquéfier le sulfate de sodium qui empâte le résidu : on opère alors dans une chaudière dont le fond est en fonte et la partie supérieure en plomb.

Parmi les autres procédés qui ont été proposés pour préparer industriellement le chlore, on peut citer :

1° Le *procédé de Clemm*, qui consiste à traiter par la vapeur à 200-300° un mélange de bioxyde de manganèse en poudre et de chlorure de magnésium, que l'on obtient en grande quantité dans le traitement de la carnallite (KCl, MgCl²) (Stassfurt) :



2° Le *procédé de Schlaesing* qui consiste à chauffer du bioxyde de manganèse avec un mélange de HCl et d'acide azotique :



Régénération du manganèse. — Une opération très importante de l'industrie du chlore consiste dans la régénération du bioxyde de manganèse, ou du moins d'un composé du manganèse capable de fournir ultérieurement du chlore en agissant sur HCl. — Les résidus de la préparation du chlore se composent essentiellement d'une solution de MnCl² contenant HCl libre et du perchlorure de fer. Plusieurs procédés ont été proposés pour utiliser ces résidus :

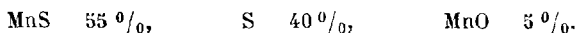
1° Le plus ancien est le procédé *Balmain* : on neutralise les résidus de chlore au moyen des eaux ammoniacales des usines à gaz ; il se forme du chlorure d'ammonium qui reste dissous, et le précipité d'hydrate manganéux Mn(OH)² est grillé dans un four jusqu'à ce qu'il commence à brûler comme de l'amadou ; dans ce grillage il se transforme en oxydes supérieurs de Mn ;

2° Le procédé *Dunlop*, employé dans l'usine Tennant, à Glasgow, repose sur cette remarque, que le carbonate de Mn chauffé à 250° perd son CO² et se transforme en une combinaison de 2MnO³ + MnO.

Les résidus de chlore éclaircis par dépôt sont d'abord saturés par un lait de chaux, puis traités par de la craie en poudre qui, au-delà de 100°, précipite le manganèse à l'état de carbonate, lequel est ensuite calciné et grillé.

3° Le procédé *Gatty* est intéressant, parce qu'il permet d'utiliser aussi bien les résidus du procédé de Berthollet que ceux du procédé de Scheele. Ces résidus formés soit de chlorure, soit de sulfate de Mn, sont transformés en azotate ; pour cela, on évapore la solution, et après que le sulfate de sodium (dans le cas où on a employé le procédé de Berthollet) s'est déposé, on ajoute du nitrate de sodium, et le mélange est desséché, puis chauffé au rouge ; il se dégage des vapeurs nitreuses que l'on utilise pour la fabrication de l'acide sulfurique, et il reste un résidu formé de peroxyde de Mn et de NaCl ou de sulfate de Na ; on sépare ces deux sels du peroxyde de Mn par lixiviation ;

4° Le procédé *Hoffmann* présente le grand avantage de combiner l'utilisation des résidus de chlore avec celle des résidus de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. Il a été employé à Dieuze (Alsace-Lorraine). Il consiste à transformer le chlorure de Mn en sulfure au moyen de la lessive jaune que l'on obtient par lixiviation des marcs de soude, laquelle contient surtout des polysulfures de Ca. On obtient un précipité qui contient :

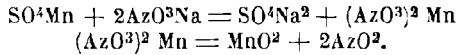


Ce précipité, d'où l'on peut extraire le soufre par fusion, est ensuite grillé, ce qui dégage SO², que l'on dirige dans les chambres de plomb. (Voir *Fabri-*

cation de l'acide sulfurique.) Il reste une cendre qui contient :

SO ⁴ Mn	44,5 0/0
Peroxyde de Mn	18,9
Protoxyde de Mn.	36,6

On mélange cette cendre avec du nitrate de sodium, et on chauffe à 300°, ce qui donne du sulfate de Na et du nitrate de Mn qui se décompose en peroxyde de Mn et en AzO² :



Les vapeurs nitreuses sont utilisées pour la fabrication de l'acide sulfurique ;

5° Le procédé *Weldon* est le plus employé. — Les résidus de chlore saturés par le carbonate de calcium, qui précipite en même temps l'alumine et le peroxyde de fer sont mélangés avec de l'hydrate de calcium (chaux éteinte). Il se forme un précipité d'hydrate manganoux, mélangé de chaux, et la liqueur contient CaCl² en solution. — Dans ce mélange on fait passer un courant d'air à 70°.

Si au MnCl² on ajoutait une quantité de chaux exactement convenable pour précipiter Mn(OH)², l'hydrate manganoux formerait par oxydation une combinaison de MnO² et MnO (Mn²O³, manganite de manganèse), qui ne convient pas à la préparation du chlore. Si, au contraire, on ajoute une quantité de chaux double, non seulement tout l'hydrate de manganèse est précipité, mais encore le bioxyde de Mn qui se forme par oxydation se combine à la chaux en excès pour former du manganite de calcium MnO³Ca, qui présente sur le bioxyde de manganèse naturel l'avantage d'être attaqué même par HCl étendu.

L'extrême simplicité de ce procédé le fait employer de préférence aux autres, malgré la grande consommation de HCl qu'il entraîne.

Le procédé *Weldon* a été perfectionné par la substitution de la magnésie à la chaux. Il se forme dans ce cas du MgCl² qu'il suffit de calciner pour régénérer la magnésie et HCl.

Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur suffocante et irritante. Respiré en quantité notable, il produit l'*hémoptysie* (crachement de sang). Sa densité est 2,45.

Un litre de chlore pèse 3 gr. 17. A 0°, sous une pression de 6 atmosphères, il se liquéfie, alors que sous la pression normale la température doit être abaissée à — 40°. A l'état liquide il est huileux et jaune, sa densité est 1,33 et il bout à — 33°,5.

Un litre d'eau dissout, à 0°, 1,44 de chlore. Jusqu'à + 8°, contrairement aux autres gaz, sa solubilité croît jusqu'à 3 × 1,44 pour 1 litre d'eau ; puis elle décroît. Sa solution se nomme *eau de chlore* et se prépare dans l'appareil de la figure 30. Si l'on refroidit cette solution à 0°, il se dépose des cristaux d'*hydrate de chlore*, Cl² + 10H²O. Ces cristaux se décomposent par la chaleur en eau et chlore.

Faraday s'en est servi pour la préparation du chlore liquide. Il a

introduit des cristaux d'hydrate de chlore dans un tube de verre recourbé (fig. 31) et fermé aux deux bouts.

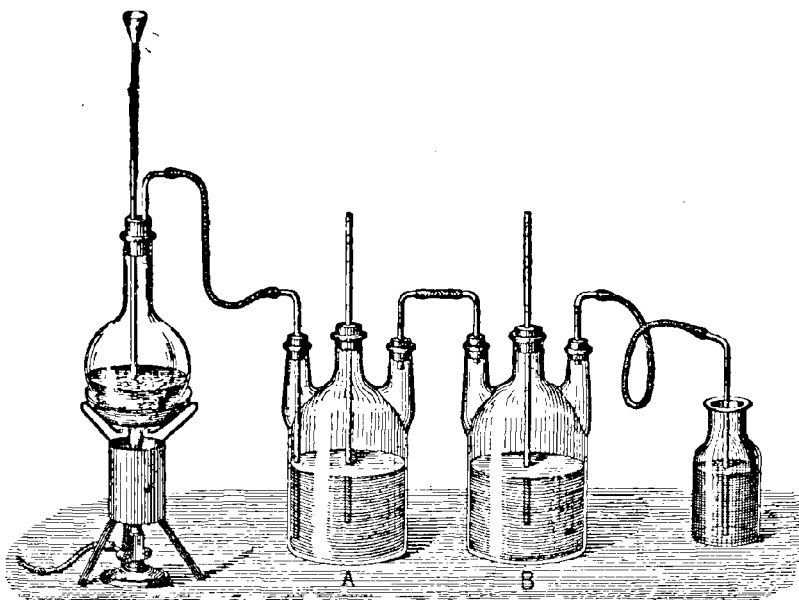


FIG. 30. — Préparation de l'eau de chlore.

La branche qui contient les cristaux est chauffée à 35° , et le chlore se liquéfie dans l'autre branche, qui est refroidie par un mélange de glace et de sel.

Propriétés chimiques. — Le chlore se combine directement avec l'hydrogène et presque tous les corps des groupes II et III. Ces combinaisons ont lieu avec dégagement de chaleur et parfois de lumière.

Les seuls corps simples qui ne se combinent pas directement au chlore sont l'oxygène, l'azote, le carbone et le fluor.

On peut réaliser facilement un certain nombre de combinaisons avec le chlore.

Ainsi, avec l'hydrogène, la combinaison est extrêmement violente à la lumière du soleil ou à celle du magnésium ; à la lumière diffuse elle est plus lente, et à l'obscurité elle ne se fait plus du tout : il suffit de remplir

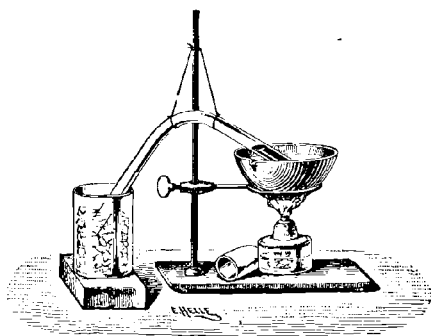


FIG. 31. — Liquéfaction du chlore.

à l'obscurité un flacon en verre mince de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, et de le lancer au soleil pour le voir voler en éclats.

Le phosphore introduit dans un vase contenant du chlore (fig. 32) s'allume et se transforme en trichlorure de phosphore PhCl_3 , si le phosphore est en excès ; ou en pentachlorure de phosphore PhCl_5 , si c'est le chlore qui est en excès. L'arsenic ou l'antimoine en poudre, projetés dans un flacon plein de Cl sec (fig. 33), s'allument spontanément en produisant des vapeurs vénéneuses de trichlorure d'arsenic AsCl_3 ou de trichlorure d'antimoine, SbCl_3 .

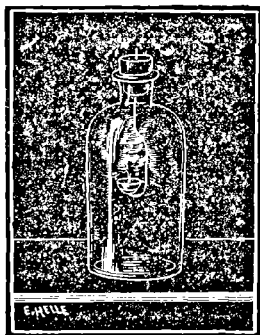


FIG. 32. — Combustion du phosphore dans le chlore.

Parmi les métaux, le potassium, introduit froid dans un vase contenant du chlore, s'allume spontanément en se transformant en chlorure de potassium KCl .

Le cuivre et le zinc brûlent également dans le chlore si les métaux ont été chauffés au rouge sombre, et se transforment en chlorure de cuivre CuCl_2 (fig. 34) ou en chlorure de zinc ZnCl_2 .

Le mercure est attaqué par le chlore à la température ordinaire, ce qui fait qu'on ne peut recueillir ce gaz sur la cuve à mercure.

Action sur l'eau. — Si on fait passer un courant de chlore saturé de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on recueille de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique. Ainsi le chlore peut décomposer l'eau, quoique la combinaison de l'hydrogène et du chlore dégage 44 000 calories par molécule, tandis que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en dégage 58 200. Cela tient à ce qu'à la température de l'expérience la vapeur d'eau est dissociée.

A froid, le chlore peut encore décomposer l'eau sous l'action de la lumière solaire ; aussi faut-il conserver l'eau de chlore dans des flacons noirs. Cette réaction s'explique par cette remarque que la formation d'acide chlorhydrique gazeux dégage 22 000 calories, et la dissolution de ce gaz en dégage 15 600 par molécule, de sorte que la formation d'une molécule d'acide chlorhydrique dissous dégage 38 500 cal. Or la décomposition d'une molécule

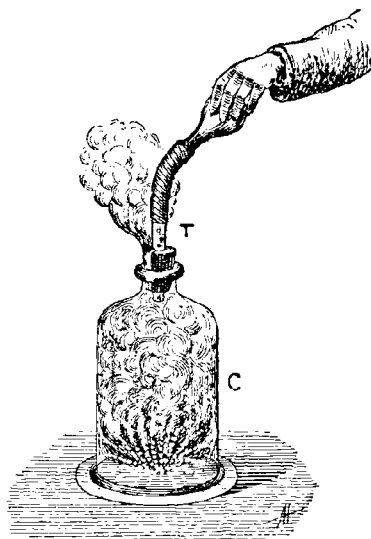
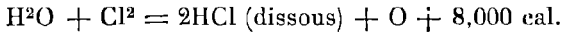


FIG. 33. — Combustion de l'antimoine dans le chlore.

d'eau n'en exige que 69 000, et fournit deux molécules d'acide chlorhydrique dissous avec dégagement de 77 000 calories, de sorte que dans la décomposition de l'eau par le chlore il reste 9 600 cal. disponibles.



On conçoit donc que, grâce à cette énergie disponible, il puisse se produire en même temps que la décomposition de l'eau d'autres réactions même endothermiques.

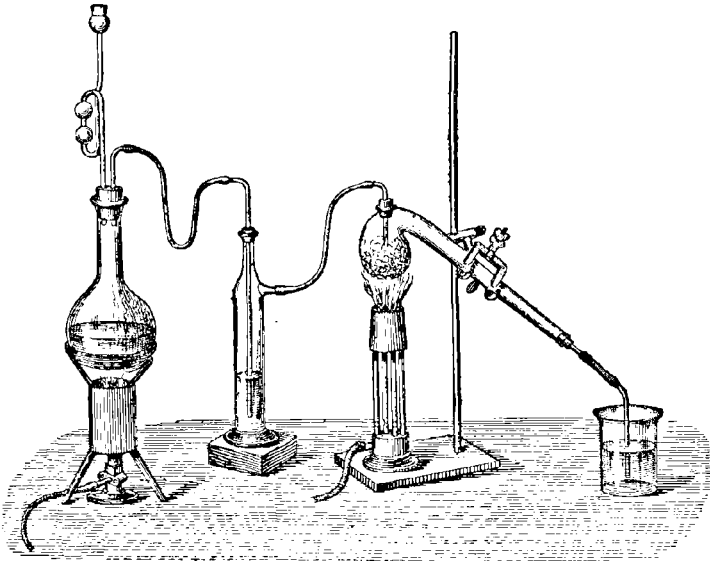


FIG. 34. — Combinaison de cuivre ou de zinc avec le chlore.

C'est ainsi que le chlore peut se combiner à l'oxygène de l'eau et former de l'acide hypochloreux dissous, parce que la formation de ce corps n'absorbe que 5 800 cal.

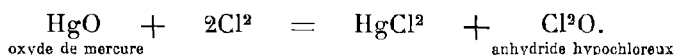
Il peut même se former de l'acide chlorique dissous, car la formation d'une molécule de ce corps exige 12 000 cal. ; or elle a lieu concurrentement avec la formation de cinq molécules d'acide chlorhydrique dissous, c'est-à-dire avec le dégagement de $8\,000 \times 5 = 40\,000$ cal.

La décomposition de l'eau par le chlore se fera encore plus facilement si elle a lieu en présence d'un corps oxydable, c'est-à-dire d'un corps qui dégage de la chaleur en se combinant à l'oxygène. C'est ainsi que l'acide sulfureux dissous est transformé par le chlore en acide sulfurique ; les sels ferreux, en sels ferriques, etc.

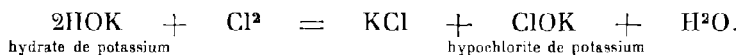
Action sur les oxydes. — Des considérations thermiques analogues à celles qui précèdent permettent d'expliquer l'action du chlore sur les

oxydes. On a en effet en présence deux réactions : l'une ordinairement endothermique, c'est la décomposition de l'oxyde ; l'autre exothermique, c'est la chloruration du métal. Si cette dernière réaction dégage plus de chaleur que la première n'en absorbe, il y aura une certaine quantité de chaleur disponible, et par suite il pourra se produire corrélativement certaines réactions endothermiques.

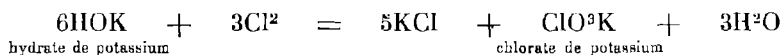
C'est ainsi que le chlore agissant sur l'oxyde de mercure donne du chlorure de mercure et de l'anhydride hypochloreux :



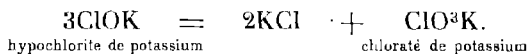
Le chlore agissant sur l'hydrate de potassium donne, si la solution est froide et étendue, du chlorure et de l'hypochlorite de potassium :



Si la solution est chaude et concentrée, il se fait du chlorate de K :



par suite de la transformation exothermique de l'hypochlorite en chlorate.

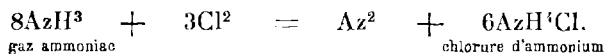


Action sur les substances hydrogénées. — L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique son action sur les substances qui contiennent ce corps.

C'est ainsi que le chlore décompose l'hydrogène sulfuré.



Cette réaction est utilisée pour détruire les émanations sulfureuses. Il décompose le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur.

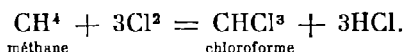


Si les gaz sont secs, il peut y avoir dégagement de lumière. Ainsi, lorsque l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac (*fig.* 35, combustion de AzH^3 dans Cl) dans un flacon de chlore, le gaz s'allume spontanément.

Dans cette réaction, la chaleur dégagée peut provoquer la formation de chlorure d'azote (corps endothermique).

C'est encore à son affinité pour l'hydrogène et aux propriétés oxydantes qui en résultent quand il agit en présence de l'eau, que l'on explique l'action du chlore sur les matières colorantes ; il décolore en effet le tournesol, l'indigo, l'encre, etc.

Enfin le chlore, en agissant sur les matières organiques hydrogénées, donne lieu à de nombreux phénomènes de substitution. Exemple : l'action du chlore sur le méthane et la formation du méthane trichloré (chloroforme) :



Usages du chlore. — La plus grande partie du chlore que produit l'industrie est employée à la fabrication des chlorures décolorants et désinfectants que l'on emploie pour blanchir le linge, la pâte à papier, pour détruire les émanations des fosses d'aisances, ainsi que les miasmes (germes des maladies), surtout en temps d'épidémie.

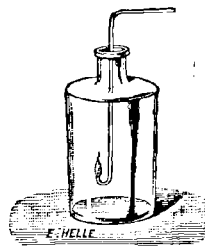


FIG. 35. — Combustion du gaz ammoniac dans le chlore.

BROME

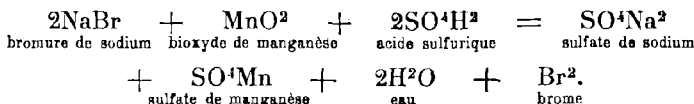


Historique. — Le brome a été découvert en 1826 par le chimiste français *Balard*, dans les eaux mères des marais salants. On le nomme *Brome* à cause de son odeur désagréable.

État naturel. — Le brome ne se trouve pas à l'état libre dans la nature. Il existe à l'état de *bromure de sodium*, de *potassium* ou de *magnésium*, dans certaines eaux minérales, dans les eaux de la mer (0 gr. 4 à 0 gr. 6 de bromure de magnésium par litre) et particulièrement dans l'eau de la mer Morte qui contient 1 gr. 3 de bromure de potassium et 3 gr. 152 de bromure de magnésium par litre. Suivant *Terreil*, les eaux de la mer Morte à une profondeur de 800 mètres contiennent jusqu'à 7 gr. 93 de brome par litre.

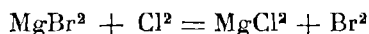
Le sel gemme extrait de certaines mines contient également de petites quantités de bromure de sodium.

Préparation. — Le brome se prépare d'après le même principe que le chlore, en traitant le bromure de sodium (NaBr) par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse :

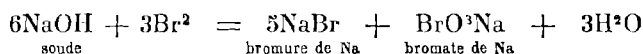


Quant au bromure de sodium, on peut l'obtenir impur en faisant passer un courant de chlore dans les eaux mères des marais salants.

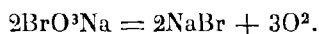
Le chlore déplace le brome des bromures :



et la liqueur rougit. On rassemble le brome au moyen d'un dissolvant (benzène, éther, sulfure de carbone). On sépare la solution de brome et on la traite par une lessive de soude ; il se fait du bromure et du bromate de sodium :



et le dissolvant peut servir de nouveau. Quant à la solution aqueuse, on l'évapore à sec et on la calcine, ce qui décompose le bromate en bromure et O :



L'appareil diffère un peu de l'appareil à chlore, parce que le brome

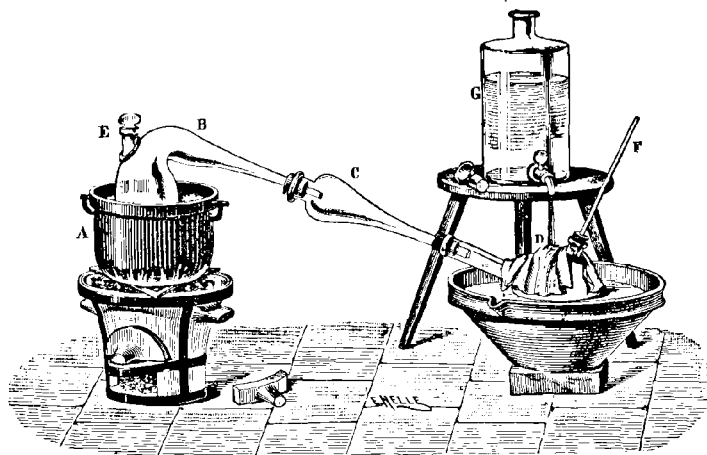


FIG. 36. — Préparation du brome.

est liquide. En E, on chauffe le mélange ; le brome se condense dans le ballon D, qui est refroidi par l'eau froide qui coule du vase G (fig. 36).

Propriétés physiques. — Le brome est un corps liquide de couleur rouge brun, d'une odeur désagréable et suffocante, d'un goût âcre et brûlant. Ses vapeurs irritent fortement les voies respiratoires, et à l'état liquide il est brûlant et très vénéneux. Sa densité à 0° est de

3.18. Il bout à 63°, et à cette température la densité de sa vapeur est 5,94. A — 24°,5 il se solidifie en se transformant en lamelles cendrées.

A 0°, il forme avec l'eau l'*hydrate de brome* = Br² + 10H²O analogue à l'hydrate de chlore. A 15°, il se dissout dans 33 volumes d'eau.

Le chloroforme, le benzène, l'éther et le sulfure de carbone le dissolvent en grande quantité en se colorant en rouge.

Propriétés chimiques. — Le brome a à peu près les mêmes propriétés chimiques que le chlore.

Il se combine directement à la température ordinaire avec I, S, As, Sb, Ph, Bo, Si et avec les métaux. Il ne se combine pas directement avec C, Az et O. L'énergie de combinaison du brome est plus faible que celle du chlore. Ainsi, il ne se combine pas avec H à la température ordinaire comme le chlore, mais seulement à la température de 300 à 400°, à laquelle il peut décomposer l'eau pour lui enlever H. Ses combinaisons avec l'oxygène sont plus stables que celles du chlore.

Emploi. — Le brome sous la forme de bromure de sodium ou de potassium s'emploie en médecine comme sédatif du système nerveux; à l'état de bromure d'argent AgBr, on l'emploie en photographie.

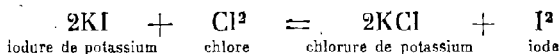
IODE



Historique. — L'iode a été trouvé par *Courtois*, en 1811, dans les cendres des plantes nommées *Varechs*. L'étude approfondie de ce corps a été faite par *Gay-Lussac*, en 1815, et vers la même époque par H. Davy, en Angleterre.

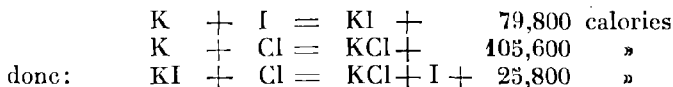
Etat naturel. — L'iode n'existe pas à l'état de liberté. Il se trouve surtout à l'état d'iodure de sodium dans les cendres des plantes maritimes *fucus* et *varechs*, ainsi que dans les éponges et dans le foie du poisson *gadus morrhua* (d'où on extrait l'huile de foie de morue). Il existe sous forme de sels dans les eaux de la mer et dans certaines eaux minérales, ainsi que dans les mines de sel de *Stassfurt* (Prusse).

Préparation. — L'iode se prépare en traitant l'iodure de potassium ou de sodium dissous dans l'eau par le chlore gazeux. L'iode se précipite en poudre brune.

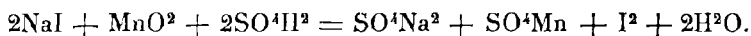


Cette substitution du chlore à l'iode s'explique par les données.

thermo-chimiques, car :



On peut encore le préparer par un procédé analogue à celui qui fournit du chlore et du brome, en chauffant un mélange d'iodure alcalin, d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse :



Dans ce cas, l'iode distille et se condense dans les parties froides de l'appareil. Enfin, quand on l'extrait des eaux mères du salpêtre du Chili, où il existe à l'état d'iodate, il faut d'abord réduire ce sel par l'acide sulfureux.

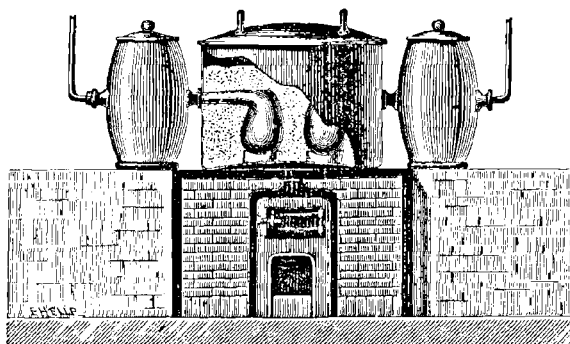
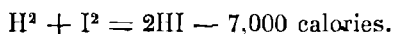


FIG. 37. — Sublimation de l'iode.

Pour obtenir l'iode pur, on le sublime dans des cornues de terre qui sont chauffées dans un bain de sable. L'iode se volatilise et se condense à l'état de pureté dans les vases extérieurs (*fig. 37*).

Propriétés physiques. — L'iode est un corps solide, gris d'acier, cristallisé en lames opaques, doué d'un éclat semi-métallique. Sa densité est de 4,5. Il fond à 113°,6 et bout à 200°, en donnant des vapeurs violettes dont la densité est 8,7. En chauffant les vapeurs d'iode à 1 400°, leur densité tombe à 5,3, ce qui prouve que la molécule tend à se *dissocier* en molécules ne renfermant chacune qu'un atome, comme le *cadmium*, le *mercure*, etc. Il est soluble dans l'alcool (*teinture d'iode*) et dans l'éther qu'il colore en brun, tandis que le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone le dissolvent en se colorant en violet.

Propriétés chimiques. — Il se combine directement avec S, Se, Te, Ph, As, Sb, Si, Bo, et avec de nombreux métaux. Son énergie de combinaison est beaucoup plus faible que celle du fluor, du chlore et du brome, par lesquels il est déplacé de ses combinaisons. Ainsi, il ne se combine avec H qu'à 440° en donnant naissance à l'*acide iodhydrique*, qui est une combinaison endothermique :



Ses combinaisons avec l'oxygène sont plus stables que les composés analogues des autres corps de sa famille.

L'iode bleuit l'amidon. Cette propriété constitue un réactif extrêmement sensible de l'iode. Voici comment on peut opérer : on fait bouillir quelques centigrammes d'amidon avec 50 centimètres cubes d'eau. On ajoute à cette liqueur une solution étendue d'iodure de potassium, puis quelques gouttes d'eau de chlore.

Le chlore décompose l'iodure de potassium et met en liberté l'iode, qui colore l'amidon.

La couleur bleue disparaît par la chaleur et réapparaît à froid. Un excès de chlore fait disparaître la coloration, parce que l'iode est oxydé par le chlore et transformé en acide iodique ; mais un réducteur comme l'acide sulfureux fait reparaitre la coloration bleue.

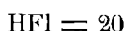
Emploi. — L'iode s'emploie en médecine, et la photographie en consommation de grandes quantités.

RÉCAPITULATION

Symbole et Valence. . .	Fl ^I	Cl ^{I, III, V, VII}	Br ^{I, III, V, VII}	I ^{I, III, V, VII}
Poids atomique	19	35,37	79,76	126,5
Température de fusion .	—	—	— 7°	+ 113°
» d'ébullition	—	— 33°	+ 63°	+ 200°
Densité.	—	1,33 (Liq.)	3,18 (Liq.)	4,97 (Solide)
Coloration (gaz)	incolore	jaune vert	rouge	violet
» (liquide)	—	jaune	rouge brun	cendré
» (solide)	—	—	—	gris foncé
Chaleur de combinaison avec l'hydrogène . . .	—	+ 22,000 cal.	+ 9,500 cal.	— 7,000 cal.
Chaleur de combinaison avec le potassium . . .	—	+ 105,600 cal.	+ 93,000 cal.	+ 79,800 cal.

Combinaisons des halogènes (F, Cl, Br, I) avec l'hydrogène

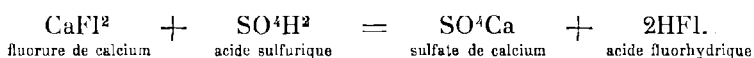
ACIDE FLUORHYDRIQUE



Historique. — *Scheele*, en 1774, observa qu'en traitant le fluorure de calcium par l'acide sulfurique il se dégage un gaz qui attaque le verre.

Gay-Lussac et *Thénard*, en 1808, réussirent à le préparer en employant un vase de plomb (une retorte). *Fremy* se servit le premier de vase de platine.

Préparation. — L'acide fluorhydrique ne se trouve pas libre dans la nature. Il se prépare en chauffant le fluorure de calcium pulvérisé avec de l'acide sulfurique.



On opère dans un vase (cornue ou retorte) de plomb ou de platine (fig. 38). L'acide fluorhydrique se condense dans le tube de plomb recour-

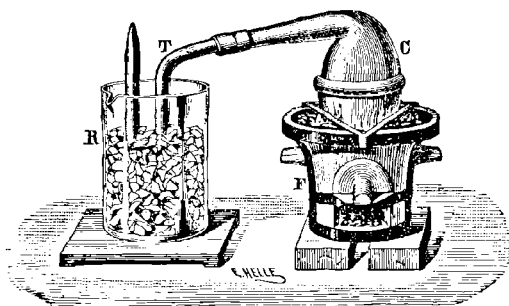


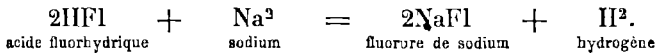
FIG. 38. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

bé en U, entouré d'un mélange réfrigérant. Ce procédé le donne toujours hydraté et impur. Pour l'avoir anhydre, on décompose par la chaleur dans une cornue de platine le fluorhydrate de fluorure de potassium pur et anhydre (KHF_2).

Propriétés physiques. — C'est un corps gazeux d'une densité de 0,9879 à 12°,5; il est liquide à + 15° et bout à + 19°,5. Il est très soluble dans l'eau et donne un hydrate : $\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$, qui contient 36 p. 100 de HF et distille à 120°.

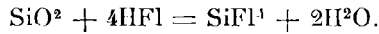
Propriétés chimiques. — L'acide fluorhydrique est le plus corrosif de

tous les acides connus jusqu'à présent; il détruit rapidement les tissus. Le potassium le décompose avec explosion en produisant de la chaleur et de la lumière. Tous les métaux, à l'exception du mercure, de l'or, de l'argent et du platine, le décomposent en formant des *fluorures métalliques*, et mettant l'hydrogène en liberté. Le plomb est plus lentement attaqué :



Parmi les métalloïdes, seuls le *silicium amorphe* et le *bore* le décomposent.

La réaction la plus importante de l'acide fluorhydrique est son action sur l'acide silicique, avec lequel il donne du fluorure de silicium et de l'eau :



Cette propriété est utilisée pour graver le verre, qui est un silicate. Pour cela, on recouvre le verre d'un vernis obtenu en fondant quatre parties de cire et une partie de térébenthine. Quand cet enduit est sec, on écrit ou on dessine avec une pointe aiguë sur le verre, et on l'expose à l'action de l'acide fluorhydrique, qui attaque le verre aux points où le

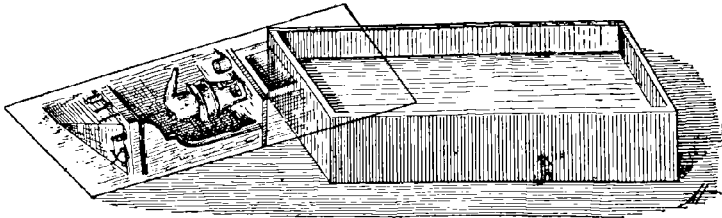
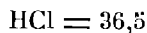


FIG. 39. — Gravure sur verre.

vernis a été enlevé (Fig. 39). On enlève ensuite le vernis d'abord en grattant, puis par un lavage à l'alcool.

L'acide fluorhydrique est un antiseptique puissant; ainsi le lait, l'urine, le bouillon auxquels on a ajouté seulement $\frac{1}{10000}$ d'acide fluorhydrique, n'entrent plus en putréfaction. C'est pour cela qu'on l'emploie en médecine (solution au $\frac{1}{1000}$) pour laver les plaies, et qu'on le mélange à l'air que doivent respirer les poitrinaires.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

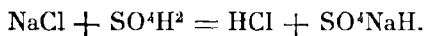


Historique. — Ce corps, nommé d'abord esprit-de-sel, est connu depuis plusieurs siècles. *Glauber* a indiqué un procédé pour le préparer, procédé que

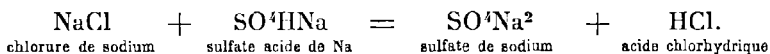
l'on suit encore aujourd'hui ; *Gay-Lussac*, *Thénard* (en France) et *Davy* (en Angleterre) prouvèrent qu'il est formé de chlore et d'hydrogène.

État naturel. — L'acide chlorhydrique se trouve à l'état de liberté dans les émanations volcaniques, et dissous dans les eaux qui coulent sur les flancs des volcans. *Boussingault* a trouvé dans les eaux du *Rio-Vinagre*, qui coule des Andes de l'Amérique du Sud, 1 gr. 217 d'acide chlorhydrique par litre.

Préparation. — Ce corps se prépare en traitant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique. Il se fait d'abord du sulfate acide de sodium :



Puis, quand la température s'élève, le sulfate acide se décompose à son tour et il se fait du sulfate neutre :



Dans le vase A, on met des fragments de chlorure de sodium fondu, afin d'éviter le boursoufflement qui se produit avec le sel ordi-

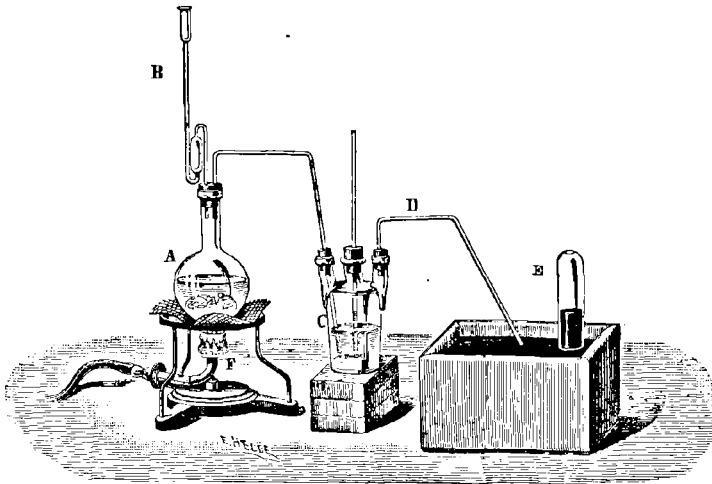


FIG. 40. — Préparation de l'acide chlorhydrique.

naire. Par le tube B on introduit l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique dégagé se lave et se dessèche dans le vase C contenant de l'acide sulfurique, et se recueille sur le mercure en E (*fig. 40*).

Dans l'industrie on le prépare en grand comme réaction accessoire

de la fabrication du sulfate de sodium. Dans un cylindre de fonte C (fig. 41) on introduit 160 kilogrammes de NaCl, et 130 kilogrammes d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique est recueilli dans une série de

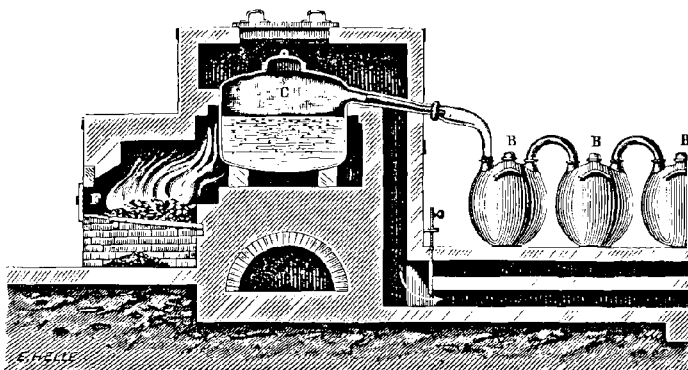


FIG. 41. — Préparation industrielle de HCl.

bonbonnes B, B, contenant de l'eau dans laquelle il se dissout. Comme la condensation ne serait pas complète par ce procédé, on l'achève en faisant arriver les vapeurs acides dans une tour en poterie dans laquelle on fait tomber de haut en bas un filet d'eau.

Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante et d'une saveur très acide. Sa densité est 1,20. Un litre de ce gaz pèse 1 gr. 614. Il se liquéfie à 0° sous la pression de 26,2 atmosphères ou à - 80° (Faraday) sous la pression ordinaire. A l'état liquide, il est incolore, mobile, et a une densité de 1,27 par rapport à l'eau. Il est très soluble dans l'eau : à 0° un volume d'eau dissout cinq cents volumes d'acide chlorhydrique. Cette dissolution contient 36 p. 100 d'acide.

La grande solubilité du gaz chlorhydrique peut être mise en évidence par l'expérience suivante : on remplit de ce gaz pur un flacon A que l'on bouche au moyen d'un bouchon traversé par un tube effilé aux deux bouts. La pointe qui est dans le flacon est ouverte ; celle qui est à l'extérieur est fermée à la lampe, elle plonge dans un vase B contenant de l'eau additionnée de tournesol bleu. Si l'on casse la pointe sous l'eau,

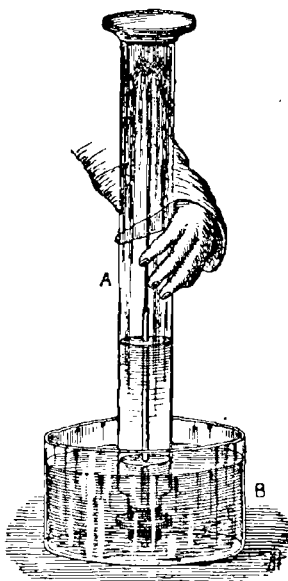


FIG. 42. — Solubilité du gaz HCl dans l'eau.

on voit le liquide jaillir dans le flacon en devenant rouge. Le jet d'eau qui se forme est dû au vide qui se produit par suite de l'absorption du gaz par les premières gouttes qui arrivent à son contact (fig. 42).

Pour remplir le flacon d'acide chlorhydrique sec on procède de la

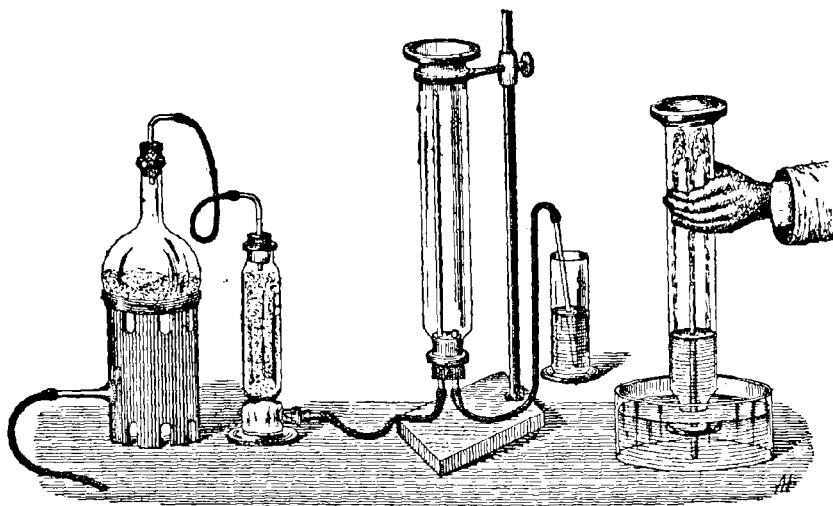


FIG. 43. — Manière de remplir un flacon d'acide chlorhydrique sec.

manière représentée par la figure 43. L'éprouvette qui sert à sécher le gaz est remplie de pierre ponce saupoudrée d'anhydride sulfurique.

De même, un morceau de glace introduit dans une éprouvette de gaz chlorhydrique recueilli sur le mercure fond en absorbant rapidement le gaz, ce qui montre que la dissolution se fait avec dégagement de chaleur.

La solution de gaz chlorhydrique se prépare en faisant arriver le gaz lavé dans un peu d'eau dans une série de flacons B, C, contenant de l'eau, dans laquelle les tubes abducteurs doivent plonger très peu, car la so-

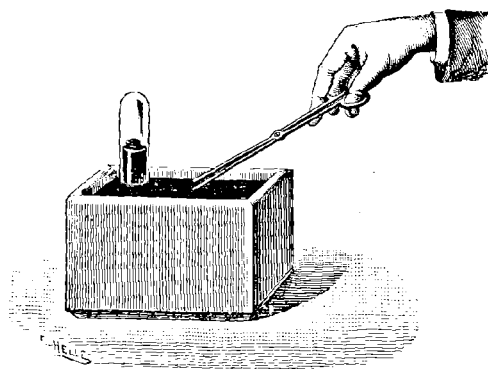


FIG. 44. — Absorption du gaz chlorhydrique par la glace.

lution est plus dense que l'eau (fig. 45).

La dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau n'est pas un phéno-

mène physique, c'est une véritable combinaison. En effet, nous avons déjà vu que le phénomène dégage de la chaleur ; de plus, la solution abandonnée dans le vide ne perd pas tout son gaz ; enfin, on a pu préparer un certain nombre d'hydrates de l'acide chlorhydrique. L'un d'eux s'obtient en saturant de gaz l'eau à -20° . Il est solide, fond

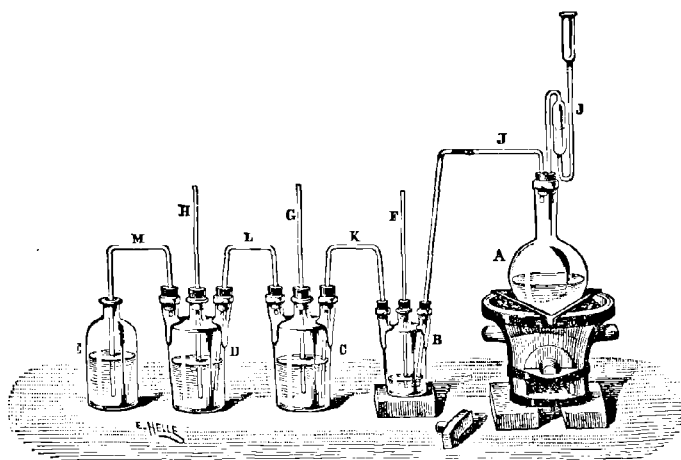
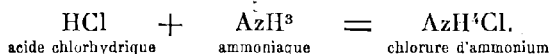


FIG. 45. — Solution de HCl.

à -18° et répond à la formule $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. La solution, saturée à la température ordinaire, n'est pas un hydrate défini ; elle répand à l'air des fumées dues à ce que la solution perd du gaz par suite de la dissociation de l'hydrate à deux molécules d'eau. Ce gaz, en se combinant avec la vapeur d'eau de l'air, forme un hydrate dont la force élastique est faible et qui se condense en brouillard. On peut d'ailleurs hâter le dégagement de gaz chlorhydrique en faisant passer dans la solution saturée à la température ordinaire un courant de gaz carbonique ; il se forme alors un nouvel hydrate à six molécules d'eau $\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, qui a pour densité 1,12.

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide énergique ; il rougit le tournesol. Au contact des vapeurs d'ammoniaque, il répand des fumées blanches de chlorure d'ammonium (*fig. 46*) :



L'acide chlorhydrique se décompose par la chaleur ou l'électricité en chlore et hydrogène.

La décomposition de l'acide chlorhydrique par la chaleur est limitée par la recombinaison inverse des éléments : on peut montrer la disso-

ciation de ce gaz au moyen de l'appareil suivant (*fig. 47*), imaginé par Sainte-Claire Deville, et qu'on appelle un appareil chaud et froid. Dans l'axe d'un tube de porcelaine vernissée, on fixe un tube de laiton, dans lequel on fait passer un courant d'eau froide; le tube de porcelaine peut être chauffé au rouge, de sorte que l'on produit ainsi une température de 10 à 20° au milieu d'une enceinte très fortement chauffée; dans l'espace annulaire, on fait passer un courant du gaz sur lequel on veut faire agir la chaleur; dans le cas actuel, on recouvre le tube de

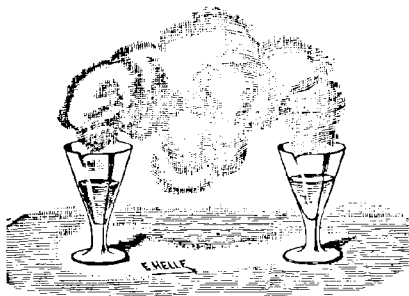


FIG. 46. — Combinaison du gaz acide chlorhydrique avec le gaz ammoniac.

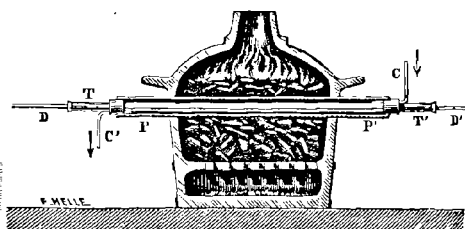


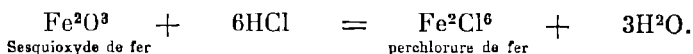
FIG. 47. — Appareil chaud et froid de Sainte-Claire Deville.

laiton d'une mince couche d'amalgame d'argent qui n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais qui l'est par le chlore. On constate ainsi que l'acide chlorhydrique qui sort de l'appareil contient un peu d'hydrogène; en même temps, la surface du laiton amalgamé a été ternie par suite de la formation de chlorure d'argent et de chlorure de mercure.

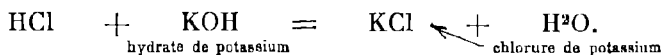
Les métaux, sauf Au et Pt, le décomposent en formant des *chlorures* et en mettant l'hydrogène en liberté :



Certains oxydes agissent de la même façon en donnant de l'eau :



De même les hydrates métalliques :



Composition de l'acide chlorhydrique. — On peut la déterminer par analyse ou par synthèse.

1° *Analyse.* — Dans une cloche courbe (fig. 48), on introduit un volume connu de gaz chlorhydrique recueilli sur le mercure, puis un fragment de potassium, et l'on chauffe le métal, il se forme du chlorure de potassium, et l'hydrogène est mis en liberté. Or on constate, après refroidissement, qu'il reste un volume d'hydrogène, moitié du volume primitif de l'acide chlorhydrique. Le gaz chlorhydrique contient donc la moitié de son volume d'hydrogène :

On si du poids de 1 litre d'acide chlorhydrique. . . .	1 g. 614
On retranche le poids de 1/2 litre d'hydrogène. . . .	0 045
On trouve sensiblement le poids de 1/2 litre de chlore.	1 g. 569

Donc l'acide chlorhydrique est formé par la combinaison de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

2° *Synthèse.* — Elle conduit à la même conclusion. Pour la réaliser, on remplit de chlore un flacon, et d'hydrogène un ballon dont le col forme bouchon avec le flacon, et on expose le tout d'abord à la lumière diffuse, puis un instant à la lumière solaire, pour achever la combinaison. Si les deux vases ont été remplis sous la pression atmosphérique, on constate, en séparant les vases sur le mercure :

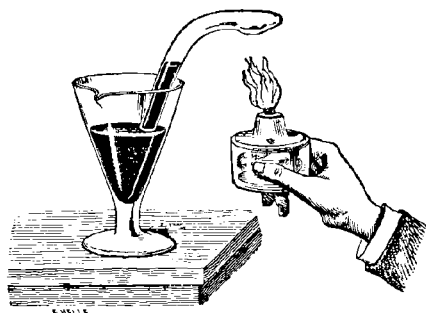
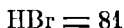


FIG. 48. — Analyse de l'acide chlorhydrique.

- 1° Que la pression n'a pas changé ;
- 2° Qu'il ne reste plus ni chlore libre ni hydrogène libre.

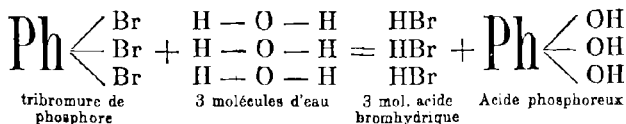
Emploi. — L'acide chlorhydrique est fort employé dans l'industrie, principalement pour préparer le chlore. On s'en sert pour préparer l'hydrogène et le bioxyde de carbone CO². On l'emploie pour extraire la gélatine des os frais, etc.

ACIDE BROMHYDRIQUE

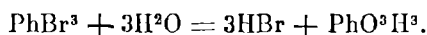


Historique. — Ce corps a été préparé et étudié par *Balard*.

Préparation. — Il n'existe pas à l'état de liberté dans la nature. Pour le préparer on décompose le *tribromure* de phosphore par l'eau :

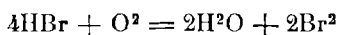


ou :

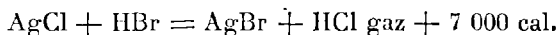


Pour cela on fait bouillir dans une cornue du phosphore rouge avec de l'eau, et on introduit peu à peu le brome. Il se forme d'abord du tribromure de phosphore, qui est décomposé par l'eau en acide bromhydrique et en acide phosphoreux. L'acide bromhydrique desséché est recueilli par déplacement, comme le chlore.

Propriétés physiques et chimiques. — L'acide bromhydrique pur est un gaz incolore, d'une odeur piquante, d'un goût acide et d'une densité de 2,71. Un litre de ce gaz pèse 3 gr. 63 à 0°. Il se liquéfie à — 69° et se solidifie à — 73°. L'eau dissout six cents fois son volume d'acide bromhydrique à 0°. Dans ce cas il se forme un hydrate qui bout à 126°, contient 48,17 p. 100 d'acide anhydre et correspond ainsi à la formule $\text{HBr} + 5\text{H}^2\text{O}$. Les solutions aqueuses se décomposent au contact de l'air en donnant du brome et de l'eau :



L'acide bromhydrique se forme par combinaison directe du brome et de l'hydrogène, mais seulement à une température élevée ; l'acide bromhydrique gazeux ou dissous est décomposé par le chlore avec formation de HCl et de Br libre ; inversement, l'acide bromhydrique gazeux ou dissous déplace l'acide chlorhydrique des chlorures.



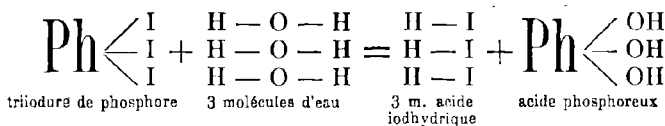
Il se dissocie comme l'acide chlorhydrique.

ACIDE IODHYDRIQUE

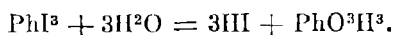


Historique. — Ce corps a été découvert par *Gay-Lussac* en 1814.

Préparation. — L'acide iodhydrique ne se trouve pas dans la nature. Pour le préparer, on procède exactement comme pour l'acide bromhydrique :



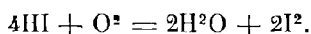
ou :



Propriétés physiques et chimiques. — Gaz incolore, densité = 4,44. Il se liquéfie facilement à 0 sous la pression de quatre atmosphères et se solidifie à — 53°. Il est très soluble dans l'eau; un volume d'eau dissout à 10° quatre cent vingt-sept volumes de ce gaz.

La solution aqueuse chauffée distille à 128°, a pour densité 1,70, contient 57,7 p. 100 d'acide anhydre, et correspond par suite à la formule : $\text{HI} + 5\text{H}_2\text{O}$.

La chaleur et la lumière solaire décomposent l'acide iodhydrique gazeux; un mélange de 4 vol. de ce gaz avec 1 vol. d'oxygène brûle au contact d'une flamme.



Les solutions d'acide iodhydrique résistent à la lumière, mais sont décomposées par l'oxygène de l'air.

RÉCAPITULATION

Formule	HF1	HCl	HBr	HI
Poids moléculaire	20	36,37	80,76	127,54
Température de liquéfaction à la pression ordinaire	—	— 80°	— 69°	— 53° sol.
Densité (gaz).	—	1,26	2,71	4,44
Température d'ébullition de la solution saturée	—	110°	126°	128°
Densité de ce liquide	—	1,27	1,47	1,70
Quantité d'acide anhydre pour cent parties de solution.	36 0/0	36 0/0	48,17 0/0	57,7 0/0
Formule de l'hydrate	$\text{HF1} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{HI} + 5\text{H}_2\text{O}$

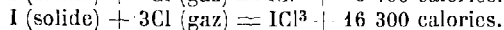
Combinaisons des halogènes entre eux. — On connaît les combinaisons suivantes :

IF_5 = pentafluorure d'iode, corps liquide, à odeur désagréable.

ICl = protochlorure d'iode, solide, densité 2,26, fusible à 24°.

ICl_3 = trichlorure d'iode, solide (aiguilles jaune orange).

Ces deux derniers dérivés s'obtiennent par l'action du chlore sur l'iode :



On connaît encore deux combinaisons avec le brome :

IBr = protobromure d'iode, solide cristallin.

IBr_3 = tribromure d'iode, liquide, brun foncé, soluble dans l'eau.

Les deux s'obtiennent par l'action directe du brome sur l'iode.

FAMILLE II. — Cette famille comprend les corps suivants : *oxygène*, *soufre*, *sélénium* et *tellure*. Ils se rapprochent surtout par leurs propriétés chimiques : chacun d'eux se combine avec deux atomes d'*hydrogène*.

OXYGÈNE

Ce corps se présente sous deux états différents : l'un sous lequel sa molécule est formée de deux atomes : O^2 , avec un poids moléculaire égal à 32 ; sous le second état, la molécule est formée de trois atomes : O^3 , poids moléculaire = 48. Dans le premier cas, il porte le nom d'*oxygène* ; dans le second, le nom d'*ozone* :



Quand des atomes de même espèce se groupent différemment et en nombre variable pour former différentes molécules, ils donnent naissance à des corps simples qui se distinguent par leurs propriétés physiques et même par certaines propriétés chimiques. Ces corps se nomment *allotropes*, et le fait constitue l'*allotropie*.

Par l'allotropie nous pouvons nous convaincre que les propriétés physiques et chimiques d'un corps simple ne dépendent pas seulement de la nature des atomes qui composent la molécule, mais aussi de leur nombre et de la façon dont ils sont groupés.

Parmi les modifications de ce genre on peut citer l'oxygène et l'ozone, les divers états allotropiques du soufre, de l'arsenic, du carbone, etc.

OXYGÈNE ORDINAIRE



Historique.— *Priestley*, en Angleterre, le prépara en 1772 et 1774. En même temps *Scheele*, en Suède, le prépara sans rien connaître des travaux de *Priestley*. A la même époque (1772-1774) le grand chimiste français *Lavoisier* découvrit l'oxygène, l'étudia complètement et indiqua le rôle qu'il joue dans l'oxydation, dans la combustion et la respiration.

Etat naturel. — L'oxygène est le corps le plus répandu dans la nature.

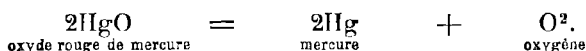
A l'état libre il se trouve dans l'air atmosphérique, dans la proportion de 1/5 environ en volume.

A l'état de combinaison il forme les 8/9 du poids de l'eau. Il entre dans la composition des roches, de la plupart des sels et de tous les tissus animaux et végétaux (1). On estime que la moitié de la masse du globe terrestre est formée d'oxygène.

(1) On trouve dans le corps humain 12 éléments, dont 5 gaz et 7 solides. Un homme du poids de 78 kilogrammes représente : 44 kil. O, 7 kil. H, 1 kil. 73 Az, 600 grammes Cl, 100 grammes Fl; 22 kil. C, 800 grammes Ph, 100 grammes S, 1,750 grammes Ca, 80 grammes K, 60 grammes Na et 50 grammes Fe.

Préparation de l'oxygène. — Il se prépare par la décomposition des corps oxygénés.

I. En décomposant l'oxyde rouge de mercure par la chaleur (Priestley, 1774) :



L'appareil dans lequel se fait cette réaction est composé d'une cornue de verre A (fig. 49), dans laquelle on met l'oxyde rouge de mercure. L'oxygène se recueille dans l'éprouvette D, et le mercure se condense dans le col de la cornue et le ballon B.

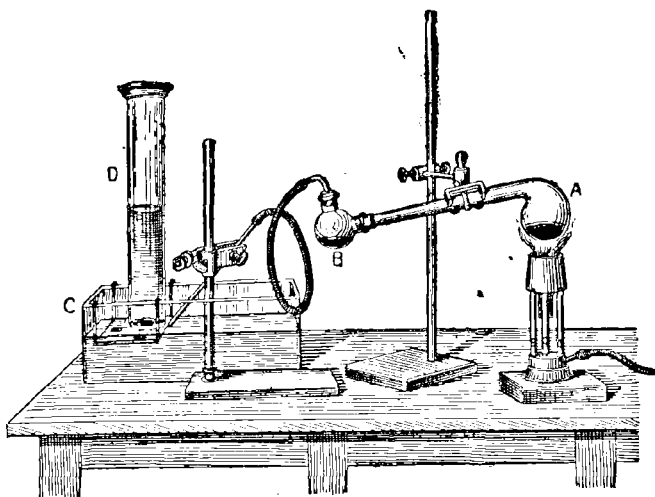
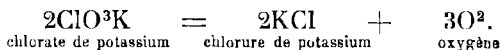


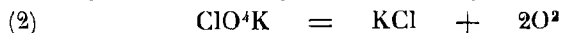
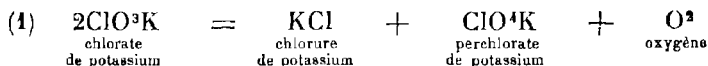
FIG. 49. — Préparation de l'oxygène par l'oxyde rouge de mercure.

II. En calcinant le chlorate de potassium :



En prenant 50 grammes de ce sel on obtient 20 litres d'oxygène.

On opère dans une cornue de verre dans laquelle on met le chlorate de potassium. L'oxygène se rassemble dans une éprouvette ou dans un gazomètre, et le chlorure de potassium reste dans la cornue (fig. 50). Le chlorate de potassium commence par fondre, puis il dégage une partie de son oxygène. Mais ce dégagement ne tarde pas à s'arrêter par suite de la formation de perchlorate de potassium qui ne se décompose qu'à une température plus élevée.



On peut cependant empêcher la formation de perchlorate de potassium et, par conséquent, faciliter la décomposition du chlorate en mélangeant le sel avec certains corps comme le bioxyde de manganèse ou l'oxyde salin de manganèse pulvérisés, l'oxyde de cuivre, etc.

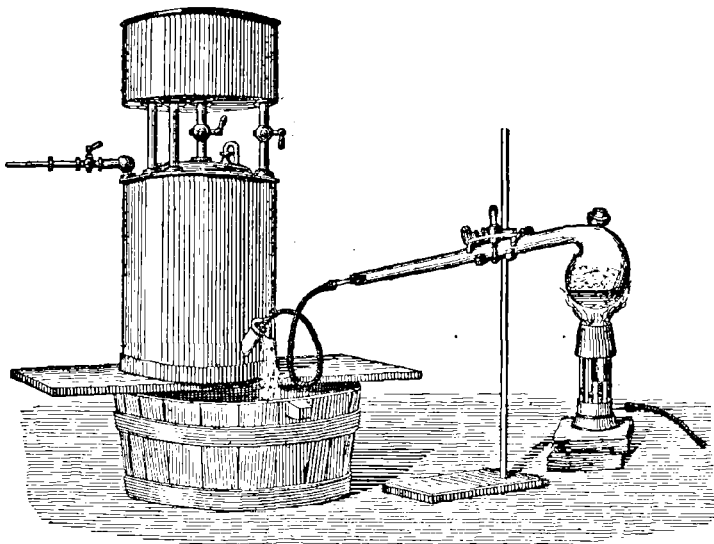


FIG. 50. — Préparation de l'oxygène par le chlorate de potassium.

C'est ce que l'on fait toujours dans la pratique : on chauffe poids égaux de bioxyde de manganèse et de chlorate de potassium; le bioxyde de manganèse reste inaltéré et peut servir indéfiniment; on le lave de temps en temps à l'eau bouillante pour le débarrasser du chlorure de potassium.

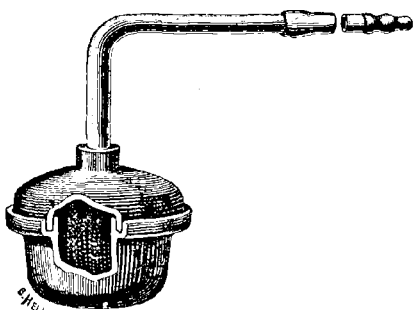
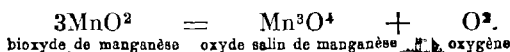


FIG. 51. — Cornue Salleron en fer pour la préparation de l'oxygène.

Pour préparer l'oxygène en grande quantité, on se sert d'une cornue en fer (*fig. 51*). Le couvercle est fixé à la marmite par un lut fait avec du plâtre et de l'eau; l'oxygène est introduit par la partie supérieure du gazomètre après avoir été lavé dans l'eau du flacon F (*fig. 52*). En M se trouve un tube de sûreté.

III. En calcinant le bioxyde de manganèse (pyrolusite) :



200 grammes de cet oxyde peuvent produire 12 litres d'oxygène.
Le bioxyde de manganèse est intro-

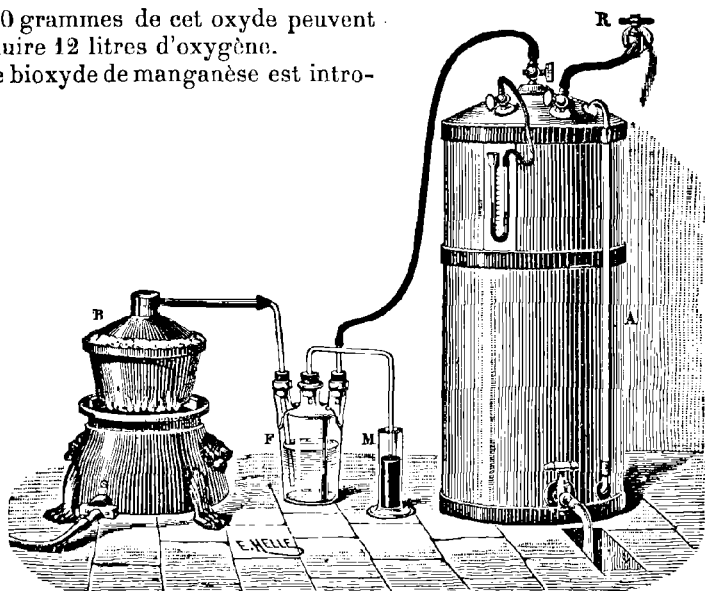


FIG. 52. — Préparation de l'oxygène.

duit dans une cornue de grès que l'on chauffe vers 500° dans un fourneau à reverbère (fig. 53).

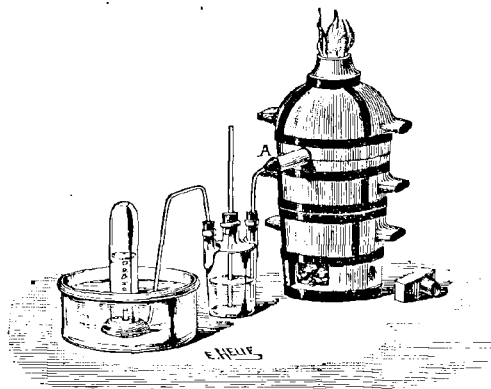
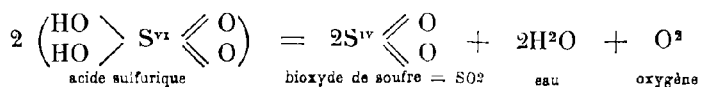


FIG. 53. — Préparation de l'oxygène par la pyrolusite.

IV. Par la décomposition de l'acide sulfurique :



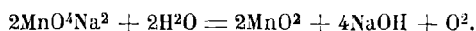
tives de chauffe (oxydation de la baryte) et de surchauffe (dissociation du bioxyde de baryum), ce qui détériore rapidement les appareils, on diminue la pression au-dessus du bioxyde de baryum en laissant la température constante ;

2° Le procédé de *Tessié du Motay* et *Maréchal*, par lequel on extrait encore l'oxygène de l'air, repose sur les réactions suivantes :

a) Un mélange de bioxyde de manganèse et d'hydrate de sodium chauffé à 350° dans un courant d'air se transforme en manganate de sodium :



b) Ce produit chauffé vers 450° dans un courant de vapeur d'eau se décompose et redonne du bioxyde de manganèse, de l'hydrate de sodium et de l'oxygène :



L'hydrate de sodium et le bioxyde de manganèse peuvent servir plusieurs fois de suite.

Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz incolore, sans odeur, sans saveur. Sa densité = 1,10563. Un litre d'oxygène pèse donc à 0°, et sous la pression normale, 1 gr. 437. Il a été liquéfié comme l'hydrogène par *Pictet* et *Cailletet*, en 1877, à — 140°, sous une pression de 300 atmosphères.

Dans l'appareil de *Cailletet* (*fig.* 12 et 13), on a comprimé l'oxygène à 300 atmosphères, en même temps qu'on le refroidit à — 29°, puis en produisant la détente, ce qui fait tomber la température à — 200°, on voit dans le tube se produire un brouillard qui indique la liquéfaction et même la solidification de l'oxygène. Depuis, MM. *Wroblewski* et *Olzewski* ont liquéfié l'oxygène sous une pression de 22 atm. 5 en le refroidissant à — 136° par l'évaporation dans le vide de l'éthène liquide. L'oxygène liquide bout à — 180° sous la pression atmosphérique. Sa densité est 1,124.

L'oxygène est soluble dans l'eau et l'alcool, ainsi que dans l'argent fondu. Cent volumes d'eau dissolvent, à 0°, 4,1 volumes d'oxygène, et l'argent un volume vingt-deux fois plus grand.

Propriétés chimiques. — L'oxygène se combine avec tous les corps simples, excepté le fluor, dont on ne connaît jusqu'à présent aucune combinaison oxygénée.

Il se combine directement avec la plupart des corps simples avec développement de chaleur et de lumière. L'expérience se fait d'ordinaire avec le carbone (*fig.* 55), le phosphore, le soufre (*fig.* 56), le fer (*fig.* 57). Ces corps, allumés et introduits dans un flacon contenant de l'oxygène, brûlent avec une vive lumière, en se combinant avec lui et se transformant en oxydes.

Une bougie présentant un point en ignition se rallume avec une petite explosion quand on l'introduit dans l'oxygène. Ce phénomène peut servir à caractériser le gaz (*fig. 58*).

Les combustions précédentes, ainsi que celle du bois, du pétrole, de l'alcool, du papier, etc., dans l'air ou l'oxygène, sont des *oxydations*. c'est-à-dire des combinaisons des éléments avec l'oxygène. Quand ces

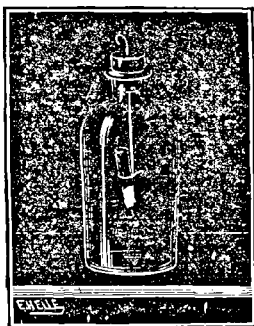


FIG. 55. — Combustion du carbone.



FIG. 56. — Combustion du phosphore et du soufre.

oxydations ont lieu avec un développement de chaleur suffisant pour qu'il y ait en même temps dégagement de lumière, on leur donne le nom

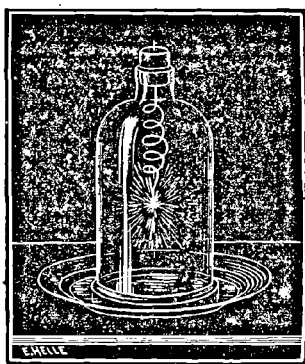


FIG. 57. — Combustion du fer.

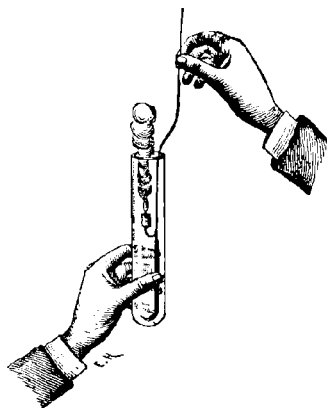


FIG. 58. — Combustion d'une bougie présentant un point en ignition dans O.

d'*oxydations* ou *combustions vives* ; mais il peut arriver que les oxydations n'aient lieu qu'avec lenteur : les corps qui se forment, quoique étant des oxydes, ne sont pas toujours les mêmes que dans les com-

bustions vives ; d'autre part, il y a toujours dégagement de chaleur, mais cette chaleur se dissipe à mesure, de sorte qu'elle ne se manifeste pas en apparence. Ces oxydations portent le nom de *combustions lentes*. Ainsi le fer, dans l'air humide, se transforme en rouille (peroxyde hydraté), le bois en une matière brune (humus), etc.

Les oxydations lentes se produisent aussi dans notre corps. L'oxygène introduit par la respiration oxyde les tissus en produisant de l'eau et du bioxyde de carbone et en entretenant la chaleur animale. Ce fait a été prouvé par Lavoisier en 1777.

L'oxygène liquéfié perd ses propriétés chimiques qui sont paralysées en quelque sorte par l'abaissement de la température. Il peut, dans ces conditions rester *au contact du phosphore* sans se combiner avec lui (Dewar, Londres). — Quant aux propriétés magnétiques dont il est doué, elles persistent même à cette basse température.

Usages. — L'oxygène de l'air intervient dans un grand nombre de préparations industrielles : acide sulfureux, acide sulfurique, préparation des oxydes métalliques (minium, blanc de zinc), dans le blanchiment des matières textiles, etc.

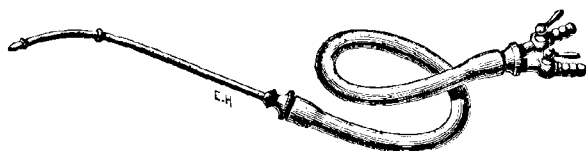


FIG. 59. — Chalumeau (oxyhydrique) à H et O.

On le prescrit sous forme d'inhalations aux anémiques, aux poitrinaires, etc., ou dissous dans l'eau sous pression, comme le gaz carbonique dans l'eau de Seltz artificielle, pour stimuler la digestion.

Il sert encore à produire des températures élevées par la combustion de l'hydrogène et du gaz de l'éclairage au moyen du chalumeau (fig. 59).

OZONE

$$O^3 = 48$$

Historique. — L'ozone a été découvert en 1848 par Schœnbein. Dès 1783, *van Marum* avait observé que l'oxygène soumis dans un tube de verre à l'action prolongée de l'étincelle électrique acquiert une odeur particulière et la propriété de se combiner, à la température ordinaire, avec le mercure. *Becquerel* et *Frémy* ont prouvé que l'ozone est un état allotropique de l'oxygène.

État naturel. — Il existe dans l'atmosphère, surtout dans les couches supérieures (dans la proportion de $\frac{1}{450000}$ du poids de l'air). Sa présence est due aux éclairs et à la végétation. En effet, les parties vertes

des végétaux, sous l'influence de la lumière, décomposent le gaz carbonique de l'air, fixent le carbone et mettent en liberté de l'oxygène en partie sous forme d'ozone. Certains corps, comme l'essence de térébenthine, en s'oxydant, ozonitent l'oxygène de l'air. C'est pour cette cause qu'autour des arbres résineux, comme les pins, les sapins, etc., l'atmosphère est plus chargée d'ozone.

Préparation. — L'ozone n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. Jusqu'à présent on a obtenu seulement de l'oxygène contenant jusqu'à 50 p. 100 d'ozone.

L'ozone étant un corps qui se forme avec absorption de chaleur, sa production exige l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité) ou d'une réaction dégageant de la chaleur. Les circonstances dans lesquelles se produit l'ozone peuvent donc être ramenées aux suivantes :

1° *Par l'action de l'électricité.* — On peut la faire agir :

Sous forme d'étincelles : On emploie un tube de verre fermé à une extrémité et dans lequel on introduit de l'oxygène sur le mercure.

Deux fils de platine traversent les parois du tube et aboutissent à l'intérieur du tube à une petite distance l'un de l'autre ; ils permettent de faire jaillir dans l'oxygène une série d'étincelles produites par une bobine de Ruhmkorff. Dans ces conditions, le volume de l'oxygène di-

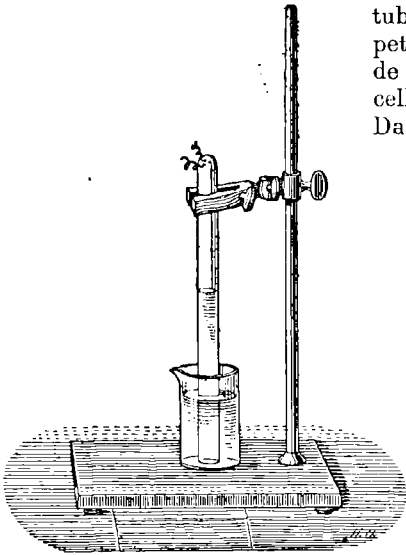


FIG. 60. — Production d'ozone par l'étincelle électrique.

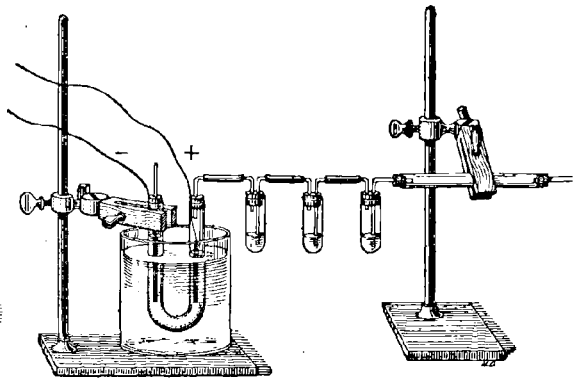


FIG. 61. — Production d'ozone par l'électrolyse de l'eau.

minue ; mais la quantité d'ozone produite est très petite, car ce corps est détruit par la chaleur que dégage l'étincelle (*fig. 60*). Cependant, si l'on introduit au-dessus du mercure une petite quantité d'empois d'amidon ioduré, on voit ce réactif bleuir, et on peut alors transformer à la longue tout l'oxygène en ozone, lequel est au fur et à mesure absorbé par l'iodure de potassium, avec formation de potasse et mise en liberté d'iode.

Sous forme de courant : Quand on électrolyse de l'eau acidulée par l'acide phosphorique ou l'acide chromique (l'acide sulfurique serait transformé en acide persulfurique), en employant des électrodes inoxydables (or, platine ou plomb), l'oxygène qui se dégage sur l'électrode positive est ozonisé. On peut le montrer en faisant passer le gaz dans une série de petits tubes *a, b, c*, contenant de l'empois d'amidon ioduré (*fig. 61*).

Sous forme d'effluve, c'est-à-dire sous forme de décharge obscure d'un condensateur. C'est sous cet état que l'électricité fournit les meilleurs résultats. On emploie la disposition suivante, indiquée par M. Berthelot (*fig. 62*). Deux tubes de verre A et B fermés à leur partie inférieure sont disposés concentriquement, l'un formant bouchon à l'autre ; dans l'espace annulaire, on fait circuler lentement un courant d'oxygène sec. Le système plonge dans l'eau acidulée, et le tube central contient également de l'eau acidulée F. Ce liquide forme les deux armatures d'un condensateur qu'on relie aux pôles d'une bobine de Ruhmkorff.

L'expérience montre qu'il y a avantage à refroidir l'appareil ; ainsi :

à + 20°	on obtient de 8 à 10 0/0	d'ozone
— 23°	»	» 21 0/0 »
— 88°	»	» 50 0/0 »

Dans cette expérience, trois volumes d'oxygène donnent, sous l'influence de l'effluve, deux volumes d'ozone :



2° Certaines *actions chimiques* peuvent produire de l'oxygène ozonisé : ainsi l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum, ou le permanganate de potassium dégage de l'oxygène contenant de l'ozone, que l'on peut caractériser au moyen de l'empois d'amidon ioduré.

L'oxydation lente du phosphore dans l'air humide fournit aussi de l'oxygène ozonisé. Pour le montrer, on fait passer par aspiration un courant d'air lent sur des bâtons de phosphore contenus dans un ballon A dans lequel on a mis un peu d'eau (*fig. 63*). A la suite se trouvent deux flacons laveurs contenant : le premier, B, de l'eau pure dans laquelle le gaz se lave ; le second, C, de l'empois d'amidon ioduré.

3° *Par la chaleur*. — Enfin MM. Troost et Hautefeuille ont constaté qu'un courant d'oxygène passant dans un tube de porcelaine chauffé à 1 400° se transforme partiellement en ozone.

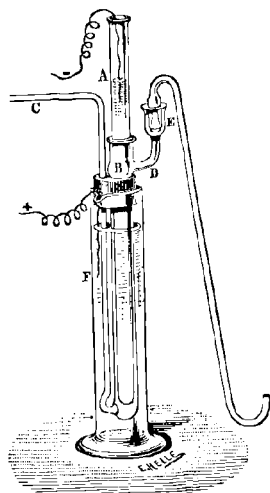


Fig. 62. — Appareil à effluve de M. Berthelot.

Propriétés physiques. — L'ozone est un gaz incolore quand on le regarde en petite quantité. Dans un tube d'au moins 2 mètres que l'on place entre les yeux et une surface blanche, il présente une couleur bleue comme celle du ciel. Son odeur est pénétrante et ressemble un peu à celle de l'ail ; $\frac{1}{100\ 000}$ d'ozone dans l'atmosphère se reconnaît à l'odeur.

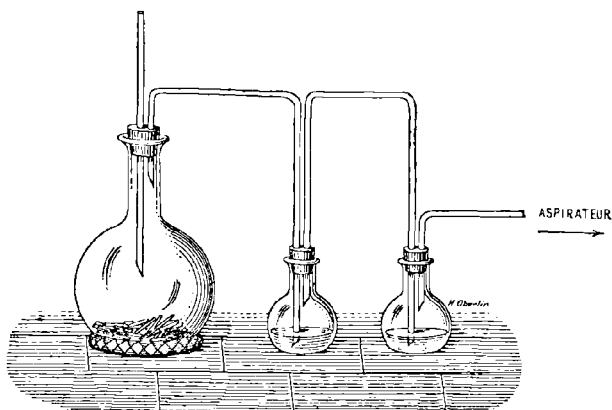
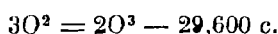


FIG. 63. — Production d'ozone par l'oxydation lente du phosphore.

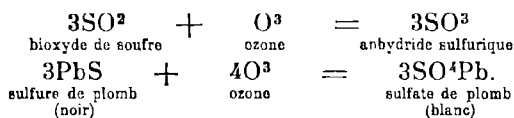
A 0° l'oxygène ozonisé, comprimé peu à peu jusqu'à 75 atmosphères, se colore en bleu indigo. Sous l'influence de la détente, on obtient une buée blanche d'ozone solidifié.

Propriétés chimiques. — Selon M. Berthelot, la transformation de trois molécules d'oxygène en deux molécules d'ozone a lieu avec absorption de chaleur :



L'ozone se combine directement à la température ordinaire avec I, S, Ph, As, Az et Hg.

En général, il oxyde tous les corps oxydables à chaud ou à froid. Ex. :



Avec l'ammoniaque, il donne des fumées blanches d'azotite d'ammonium. Il décompose par oxydation un grand nombre de matières organiques (caoutchouc) et décolore le bleu d'indigo.

La limaille d'argent et les oxydes de cuivre, de manganèse, de plomb et d'hydrogène décomposent l'ozone par simple contact et sans subir d'altération. La chaleur le décompose complètement à 250°, et à 100° si l'ozone est humide.

Emploi. — Comme il existe dans l'atmosphère dans la proportion de 9 à 250 milligrammes par mètre cube d'air, et qu'on ne le trouve qu'en très petite quantité dans l'air des villes, on en a conclu qu'il détruit les miasmes, et on a cherché à l'employer comme désinfectant dans les hôpitaux. On a constaté d'ailleurs que les épidémies coïncident avec la disparition de l'ozone de l'atmosphère.

SOUFRE



Historique. — Le soufre est connu depuis les temps les plus reculés, ce qui s'explique parce qu'on le recueille facilement dans le voisinage des volcans.

État naturel. — On le trouve, à l'état natif, soit cristallisé, soit amorphe, et particulièrement en Italie, en Sicile et dans les grandes îles de la Méditerranée, dans les régions volcaniques et autour des *solfatares* (volcans éteints).

On le trouve encore dans un grand nombre de combinaisons, telles que : les sulfures métalliques (pyrites), le sulfate de calcium (gypse), le sulfate de strontium (célestine), etc. Enfin certaines matières organiques, la bile, les essences d'ail, de moutarde, etc., contiennent du soufre.

Préparation. — Le soufre s'extrait par divers procédés :

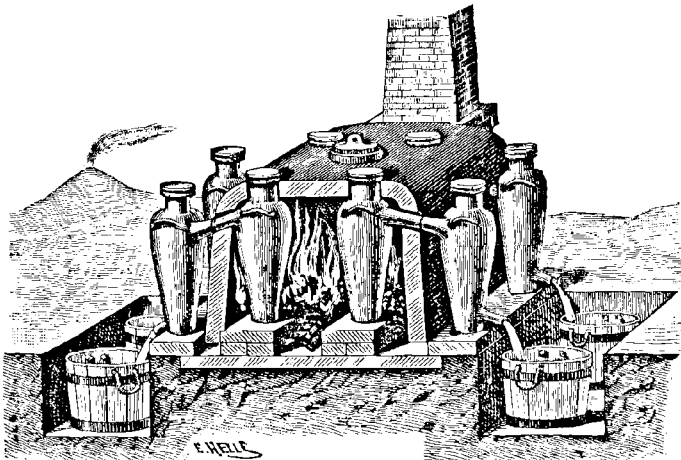


FIG. 64. — Extraction du soufre natif par distillation à Pouzzoles.

1° Par distillation. — A *Pouzzoles*, les sables de l'ancien cratère, qui contiennent de 75 à 85 p. 100 de soufre, sont introduits dans des vases de terre placés sur deux rangs dans un fourneau ; chacun d'eux com-

munique avec un vase extérieur dans lequel le soufre se condense et d'où il coule dans des baquets pleins d'eau (fig. 64).

2° *Procédé des calkéroni*.—À *Catane, Palerme*, etc., par suite de la rareté du combustible, on dispose des aires circulaires peu inclinées

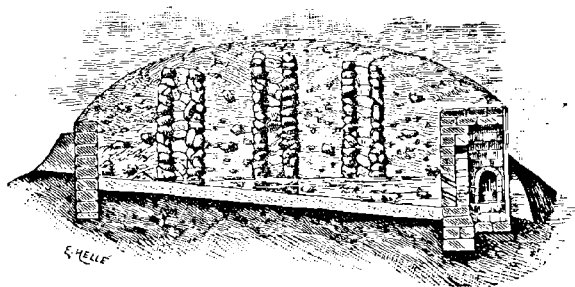


Fig. 65. — Calkéron (section verticale).

(calkéroni), d'un diamètre de 10-20 mètres, entourées d'un mur de 1^m,50 à 2 mètres (fig. 64). A l'intérieur, on place des morceaux de terre mêlée de soufre (de 200 à 1 200 mètres cubes), de façon à ménager des sortes de cheminées. Le tout étant recouvert de terre, on met le feu au soufre. Une partie de celui-ci sert de combustible et développe en brûlant assez de chaleur pour faire fondre le reste.

On extrait ainsi 10-12 p. 100 de soufre du mélange de soufre et de terre qu'on a employé.

3° *Procédé par la vapeur d'eau*.

— De ce même mélange on retire à Naples 25 p. 100 de soufre du minerai, en le chauffant à 144° au moyen de la vapeur d'eau à la pression de 4 atmosphères.

4° *Par la calcination des pyrites en vase clos*. — Sous l'action de la chaleur, la pyrite de fer perd 1/3 du soufre qu'elle contient :

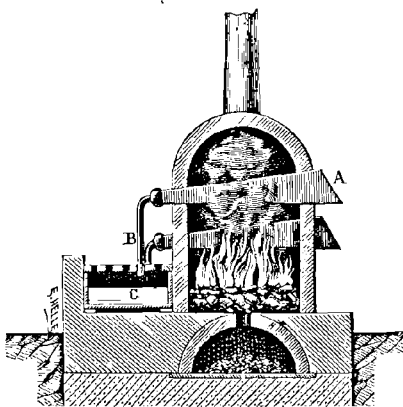


Fig. 66. — Préparation du soufre par la calcination des pyrites.



La calcination se fait dans les cylindres de fer A (fig. 66), et le soufre coule par B dans le vase C qui contient de l'eau.

5° Enfin, depuis quelques années, l'industrie extrait des quantités notables de soufre du mélange de Lamming, qui a servi à l'épuration du

gaz de l'éclairage et dans lequel s'accumule le soufre de la houille, ainsi que des résidus de la fabrication du carbonate de sodium (marcs de soude, contenant des polysulfures, hyposulfite et sulfite de calcium).

Raffinage du soufre. — Le soufre obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés contient encore 2-3 p. 100 de matières étrangères. Pour l'avoir pur, on le distille.

Cette opération se fait dans l'appareil suivant (*fig. 67*). Le soufre brut est fondu dans la chaudière A, par la chaleur perdue du foyer, coule par le tube F dans une chaudière B chauffée à feu nu, où il se vaporise, et les vapeurs se condensent dans la chambre G.

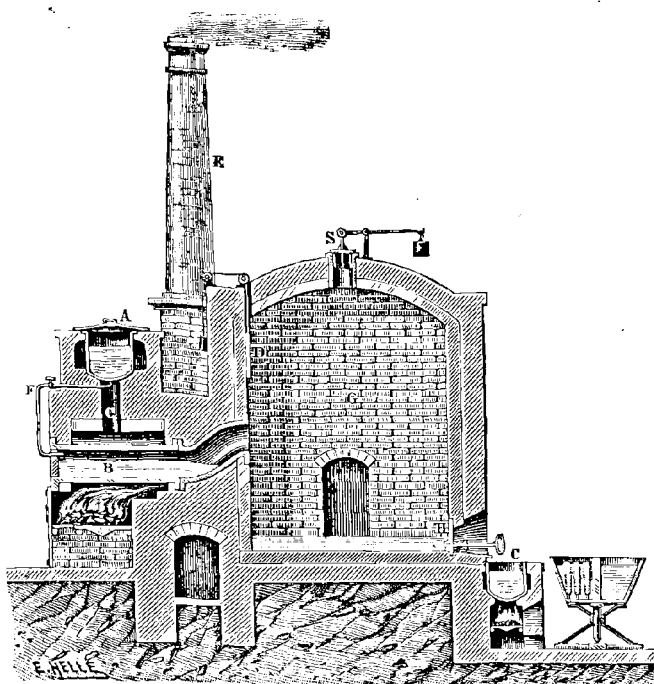


FIG. 67. — Raffinage du soufre.

Tant que les parois de la chambre G n'atteignent pas une température supérieure à 100°, ce qui arrive si l'on distille seulement 300 kilogrammes par vingt-quatre heures, le soufre se dépose sous forme de neige ou de fleur de soufre constituée par des cristaux microscopiques.

Si l'on distille dans le même temps 1,800 kilogrammes, la température des parois de la chambre s'élève au-delà de 415°, et les vapeurs de soufre, au lieu de passer directement de l'état gazeux à l'état

solide, se liquéfient, et le soufre liquide se rassemble à la partie inférieure, d'où il coule dans des moules en bois C légèrement coniques; on obtient ainsi le soufre en canons.

Propriétés physiques. — Le soufre est un corps solide, jaune citron, sans odeur ni saveur. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans le benzène, les huiles essentielles, et surtout le sulfure de carbone. Il conduit mal l'électricité et la chaleur; aussi, quand on chauffe brusquement un canon de soufre entre les mains, ou en le plongeant dans l'eau bouillante, entend-on des craquements qui sont dus à sa mauvaise conductibilité pour la chaleur, en même temps qu'à sa texture cristalline.

Il se présente sous plusieurs états allotropiques. On le connaît à l'état cristallisé et à l'état amorphe. Dans le premier cas, il est cristallisé dans deux systèmes incompatibles : c'est donc un corps dimorphe.

Les états allotropiques sous lesquels on rencontre le soufre sont :

Cristallisé . . .	}	1° le soufre octaédrique
		2° le soufre prismatique
Amorphe	}	3° le soufre insoluble
		4° le soufre mou.

1° Soufre octaédrique. — Cristallise en octaèdres du système du prisme droit à base rectangle (*fig. 68*). Il est jaune, transparent, inaltérable à l'air à la température ordinaire, n'a ni saveur ni odeur. Refroidi à -50° , il perd sa couleur jaune; on le trouve dans la nature. On peut obtenir ces cristaux en dissolvant le soufre du commerce dans le sulfure de carbone et en évaporant lentement cette solution. Sa densité est 2,03. Il fond à 114° et bout à 440° .

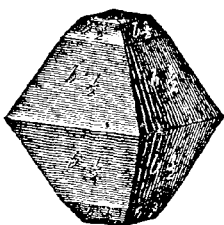


FIG. 68. — Soufre octaédrique.

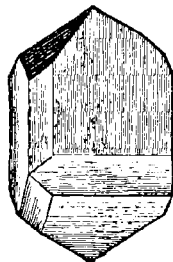


FIG. 69. — Soufre prismatique.

2° Soufre prismatique. — Si l'on fond du soufre du commerce dans un creuset et qu'on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il se solidifie à la surface; si enfin, après avoir percé la croûte de soufre solidifié, on fait écouler le reste du liquide, on trouve les parois du creuset tapissées d'aiguilles cristallines appartenant au système du prisme oblique à base rectangle (*fig. 69 et 69 bis*).

Le soufre prismatique fond à $117^{\circ},5$ et bout à 440° ; sa densité est 1,97.

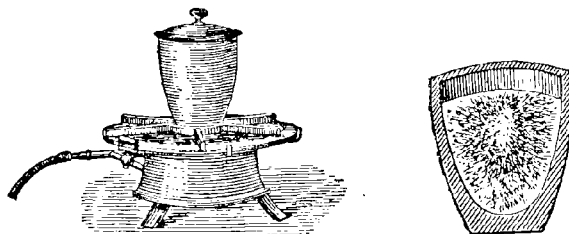


FIG. 69 bis. — Fusion du soufre dans un creuset; creuset tapissé d'aiguilles de soufre.

Remarque. — Les deux variétés de soufre cristallisé ne diffèrent pas seulement par leurs propriétés physiques (point de fusion, densité), ils dégagent encore en brûlant des quantités de chaleur différentes : le soufre prismatique dégage 40 calories de plus que le soufre octaédrique.

Elles représentent d'ailleurs deux états d'équilibre moléculaire stables, l'un à la température ordinaire (soufre octaédrique), l'autre vers le joint de fusion du soufre (soufre prismatique), ainsi qu'il résulte des considérations suivantes : le soufre prismatique (produit vers 100°) se transforme peu à peu en soufre octaédrique avec dégagement de chaleur. Inversement, le soufre octaédrique, maintenu quelque temps vers 100° , se transforme en soufre prismatique en absorbant de la chaleur. D'autre part, si l'on fait une solution saturée de soufre du commerce dans le benzène à la température de 80° , et qu'on laisse refroidir lentement, les cristaux qui se déposent à chaud sont des prismes, tandis qu'à froid il se dépose des octaèdres.

3° *Soufre insoluble.* — On le trouve dans le soufre du commerce dans la proportion de 11 à 24 p. 100, et d'autant plus que le soufre a été porté à une température plus élevée; ainsi le soufre mou en contient de 35 à 60 p. 100. Il est insoluble dans le sulfure de carbone. Le soufre prismatique chauffé à 150° se transforme en soufre insoluble; inversement, le soufre insoluble se transforme en soufre prismatique si on le porte à 80° .

4° *Soufre mou.* — Les diverses variétés de soufre présentent, quand on les chauffe, des particularités curieuses :

De 114 à 117° , le soufre fond en un liquide jaune clair, mobile, qui, versé dans l'eau froide, se solidifie en un corps jaune, friable.

A 150° , ce liquide s'épaissit et prend une teinte rouge.

Vers 200° , le liquide devient tellement épais qu'on peut renverser le vase sans que le soufre coule; sa couleur devient de plus en plus foncée.

Vers 330° , il reprend l'état d'un liquide mobile de couleur très foncée.

Si à ce moment on le verse dans l'eau froide, on obtient un corps

mou, élastique et jaune comme l'ambre, qui contient 35 à 60 p. 100 de soufre insoluble; c'est le soufre mou (*fig. 70*). Quelques jours après sa

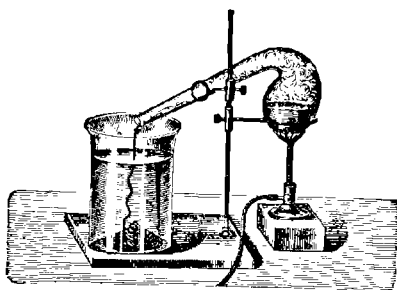


Fig. 70. — Préparation du soufre mou.

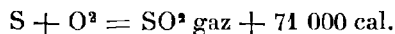
préparation, son élasticité disparaît, et il repasse à l'état de soufre ordinaire. Cette transformation a lieu avec dégagement de chaleur. On peut faire l'expérience suivante : on chauffe du soufre mou exactement à 95°; alors il se transforme en soufre ordinaire en dégageant assez de chaleur pour que sa température s'élève à 112° et même qu'il se liquéfie en partie. Une petite quantité d'iode (1 p. 100), le charbon, l'huile et la cire font que le soufre

reste plus longtemps à l'état mou.

Propriétés de la vapeur de soufre. — Le soufre bout à 440° et donne des vapeurs jaunes. La densité de cette vapeur, prise à 500°, a été trouvée égale à 6,6 (Dumas). Si on la détermine à des températures de plus en plus élevées, elle diminue et ne prend une valeur constante et égale à 2,2 qu'à partir de 860°.

Propriétés chimiques. — Après l'oxygène, le fluor, le chlore, le brome et l'iode, le soufre est le plus électronégatif de tous les corps des groupes II et III.

Frotté et chauffé au contact de l'air, il devient phosphorescent à 200°, s'allume à 250° et brûle avec une flamme bleue, en donnant du bioxyde de soufre SO_2 :



Dans l'oxygène, la combustion est beaucoup plus vive, si le soufre y est introduit allumé.

Les éléments halogènes, le sélénium, le tellure et presque tous les corps du groupe II, à l'exception de l'azote, se combinent directement avec le soufre; il en est de même des métaux, excepté l'or et le platine.

Les propriétés chimiques du soufre rapprochent ce corps de l'oxygène.

Usages. — L'industrie consomme chaque année des dizaines de millions de kilogrammes de soufre pour la fabrication de la poudre à tirer, des allumettes, de nombreux produits chimiques, pour la vulcanisation du caoutchouc; on l'emploie pour sceller le fer dans la pierre, pour prendre des empreintes, etc.

En médecine, on l'emploie contre les parasites.

SÉLÉNIUM



Historique. — Ce corps a été découvert par *Berzélius* en 1817. Le sélénium se trouve dans le soufre des îles *Lipari*, dans les pyrites de *Fahlun*, en Suède, ainsi qu'en Bohême, et dans les pyrites de cuivre de l'Angleterre. C'est un corps solide brillant, à cassure vitreuse. Sa couleur est brun noirâtre par réflexion, et rouge par transparence. Sa densité est 4,28.

On le connaît à l'état amorphe et à l'état cristallisé. Il devient visqueux par la chaleur comme le soufre. Le sélénium cristallisé fond à 217° et bout à 700°, en donnant des vapeurs jaunes. Il conduit la chaleur et l'électricité, tandis que le sélénium amorphe est mauvais conducteur. Le sélénium cristallisé présente cette particularité curieuse qu'exposé à la lumière il devient meilleur conducteur de l'électricité, et d'autant plus que la lumière est plus intense (principe du radiophone de *Graham Bell*). Ses combinaisons sont analogues à celles du soufre, avec lequel le sélénium présente une grande analogie.

TELLURE



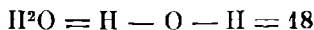
Historique. — Ce corps a été découvert en 1782, par *Müller de Reichenstein*, dans les mines d'or de la Transylvanie. Il s'y trouve combiné avec l'or, l'argent, le plomb et le cuivre.

C'est un corps solide, d'aspect métallique, de couleur cendrée comme celle de l'acier, il cristallise dans le système rhomboédrique, fond vers 400° et peut être distillé au rouge dans un courant d'hydrogène. Il présente des propriétés chimiques analogues à celles du soufre et du sélénium.

RÉCAPITULATION

Symbole et valence . . .	O ^{II}	S ^{II, IV, VI}	Se ^{II, IV, VI}	Te ^{II, IV, VI}
Poids atomique	15,96	31,98	78,9	125
Température de fusion . .	—	114° — 120°	217°	400°
« d'ébullition	— 181°	440°	700°	1000° — 1200°
Densité	—	1,95 et 2,07	4,2 et 4,8	6,2
Densité de vapeur	1,1056	2,22 (1000°)	5,68 (1450°)	9 (1390°)

EAU OU PROTOXYDE D'HYDROGÈNE



Historique. — La composition de l'eau ne pouvait être connue avant que l'on eût étudié l'oxygène et l'hydrogène. *Macquer* et de la *Méthérie* en 1776 observèrent que, pendant la combustion de l'hydrogène, il se produit de la vapeur d'eau. *Cavendish* (1781) montra la composition de l'eau, mais ses travaux furent publiés à la suite de la grande découverte de *Lavoisier*, qui, le 24 juin 1783, prépara avec *Laplace* 15 gr. 608 d'eau, en brûlant de l'hydrogène

dans l'air atmosphérique, et en 1784, avec *Meusnier*, fit la preuve inverse en décomposant l'eau en O et H par le fer au rouge.

État naturel. — L'eau est l'un des corps les plus répandus à la surface de la terre, où elle se trouve sous les trois états : gazeux, liquide et solide. Excepté l'eau de pluie, toutes les eaux de la nature contiennent différents sels en dissolution.

Elle entre dans la constitution d'un grand nombre de roches et dans la proportion de 50-75 p. 100 dans les tissus animaux et végétaux.

Préparation de l'eau pure. — Comme l'eau que l'on trouve dans la nature contient en général des substances étrangères en dissolution, elle n'est pas pure au point de vue chimique. Sa purification s'effectue

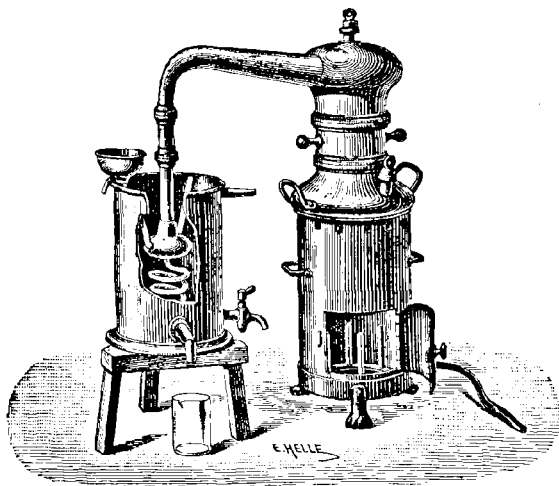


FIG. 71. — Alambic.

par *distillation*. Cette opération se fait dans un appareil (*fig. 71*) nommé *alambic*.

Dans la *chaudière* on met de l'eau que l'on fait bouillir. La vapeur passe dans le dôme, puis dans le tube qui est contourné en spirale (*serpentin*) et plongé dans un vase, dans lequel circule de l'eau froide. Les vapeurs se condensent dans le serpentin. L'eau pure se recueille dans le vase placé sous le serpentin.

Cette eau, formée de vapeurs condensées, est chimiquement pure ; elle se nomme *eau distillée*. Évaporée sur une lame de platine, elle ne doit laisser aucun résidu solide.

Quand on opère en petit, on peut employer l'appareil distillatoire en verre représenté par la figure 72,

Composition de l'eau. Analyse. — *Lavoisier* est le premier qui ait fait l'analyse de l'eau (1774), en la décomposant par le fer au rouge. (Voir page 44, *fig. 4*.)

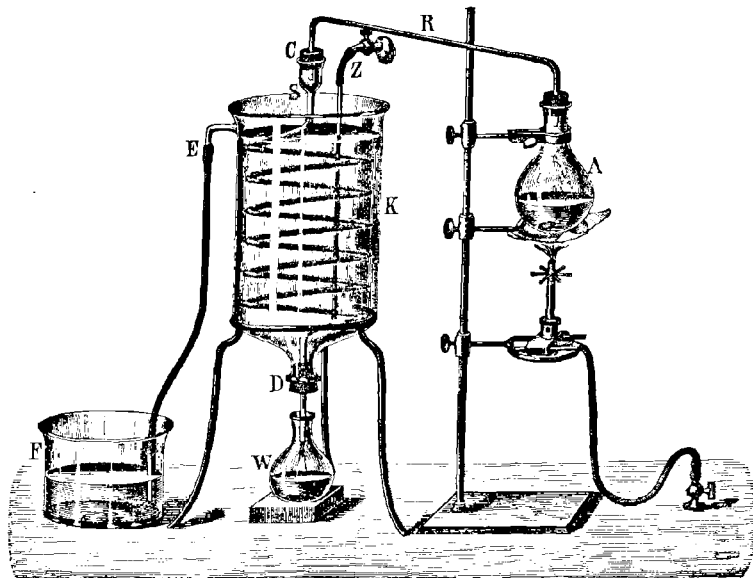


Fig. 72. — Appareil distillatoire pour laboratoire. — A, ballon chaudière; R, tube remplaçant le dôme; S, serpentin; ZE, courant d'eau froide; W, eau distillée.

Après lui, *Carlisle* et *Nicholson* (1800) ont fait l'analyse de l'eau par le voltamètre, comme il a été dit à la page 42 (*fig. 4*). Ils ont constaté ainsi que le volume d'H dégagé est double de celui de l'oxygène.

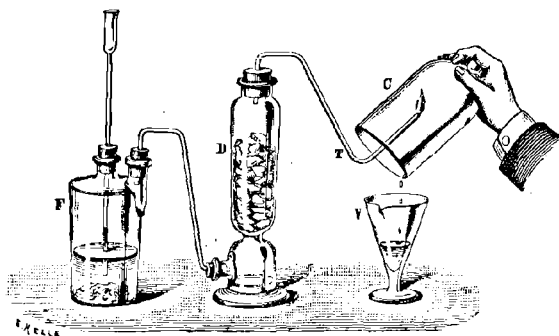


Fig. 73. — Production de l'eau par combustion de l'hydrogène.

Synthèse. — *Cavendish* l'a réalisée en faisant brûler de l'hydrogène sec dans l'air atmosphérique; mais la véritable interprétation du phé-

nomène est due à Lavoisier, qui a montré que l'eau est un corps composé de deux éléments, l'hydrogène et l'oxygène.

L'expérience se fait de la manière suivante : l'hydrogène est produit dans le vase F (*fig.* 73), il se dessèche dans le tube D qui contient du chlorure de calcium, s'échappe par le tube effilé T où on l'allume.

En recouvrant le tube T d'une cloche de verre C, on voit les parois de la cloche se recouvrir de buée, et même de gouttelettes d'un liquide que l'on peut recueillir dans le verre à pied V.

Les expériences précédentes montrent donc qu'au point de vue qualitatif l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène. Il est vrai que l'analyse de l'eau par le courant montre que le volume d'hydrogène dégagé est double de celui de l'oxygène. D'autre part, Lavoisier et Meusnier, en effectuant la synthèse de l'eau par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène, avaient constaté que le volume de l'hydrogène nécessaire est sensiblement double de celui de l'oxygène employé.

Mais, pour déterminer la composition quantitative exacte de l'eau, c'est-à-dire les proportions d'O et d'H contenues dans une molécule d'eau, on a dû employer des méthodes plus précises.

On a déterminé la composition de l'eau en volume et en poids.

Composition de l'eau en volume. — Elle a été déterminée en 1805 par *Gay-Lussac* et de *Humboldt* au moyen de l'eudiomètre.

L'eudiomètre qu'ils ont employé se compose d'un tube de verre épais A portant à chaque extrémité une monture à robinet surmontée d'une sorte d'entonnoir (*fig.* 74). La monture supérieure est traversée par une tige métallique terminée par deux boutons dont l'un est à l'extérieur et l'autre à l'intérieur; ce dernier se trouve à une petite distance de la paroi opposée de la monture; la tige métallique est isolée de la monture au moyen d'un tube de verre dans lequel elle est maintenue par un mastic isolant; enfin les deux montures du tube sont reliées par une tige métallique. En outre, l'eudiomètre comprend :

1° Un tube plus étroit E divisé en 200 centimètres cubes que l'on peut visser sur la monture supérieure: c'est le tube mesureur;

2° Une petite éprouvette d'une capacité de 100 centimètres cubes portant une monture qui se ferme par une lame métallique percée, qui glisse dans une rainure: c'est la jauge.

Pour faire la synthèse de l'eau avec cet appareil, on remplit l'eudiomètre d'eau, puis, fermant le robinet supérieur, on introduit, au moyen de la jauge, 100 centimètres cubes d'H, puis 100 centimètres cubes d'O, et l'on fait passer dans le mélange une étincelle électrique au moyen de la tige métallique isolée qui traverse la monture supérieure. Il se forme

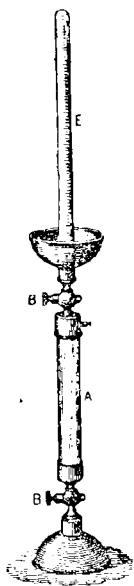


Fig. 74. — Eudiomètre à eau.

de la vapeur d'eau qui se condense, et il reste un gaz que l'on fait passer dans le tube mesureur ; on trouve que le gaz restant occupe 50 centimètres cubes, et que ce gaz est de l'oxygène. Donc l'eau est formée par la combinaison de 100 volumes d'H avec 50 volumes d'O, ou plus simplement de deux volumes d'H et d'un volume d'O.

D'autre part, si à la densité de O	=	1,1056
On ajoute le double de la densité de H	=	0,1384
On trouve le double de la densité de la vapeur d'eau (0,622)		<u>1,2440</u>

Donc, 2 vol. d'H et 1 vol. d'O en se combinant forment 2 vol. de vapeur d'eau.

La formule de l'eau est donc H^2O .

Son poids moléculaire $P_m = 0,622 \times 28,8 = 17,91$.

La molécule d'eau est formée de deux atomes d'H ($H^2 = 2$) et de un atome d'O ($O = 16$).

L'eudiomètre à eau présente un inconvénient, parce que, au moment où la vapeur d'eau formée se condense, il se produit un vide, et les gaz dissous dans l'eau se dégagent et faussent les résultats. Aussi emploie-t-on maintenant des eudiomètres à mercure. L'un des plus employés est représenté par la figure 75. Il se compose d'un tube de verre épais portant à la partie inférieure une monture en fer qui peut être fermée par un bouchon à vis. La partie supérieure du tube porte un bouton de verre traversé par deux fils de platine qui aboutissent à l'intérieur du tube à une petite distance l'un de l'autre.

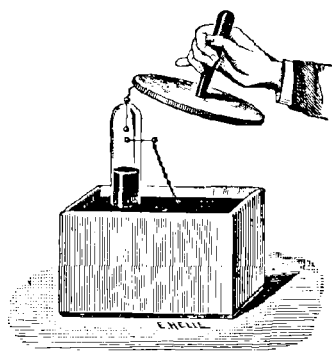


Fig. 75. — Synthèse de H^2O par l'eudiomètre à mercure.

Synthèse de l'eau en poids. — Elle a été réalisée par Dumas en 1843. Le principe de la méthode consiste à faire passer de l'hydrogène pur et sec sur un poids déterminé d'oxyde de cuivre qui cède son oxygène à l'hydrogène pour former de l'eau. On détermine, d'une part, le poids de l'eau formée, d'autre part la perte de poids de l'oxyde de cuivre : l'hydrogène se dose par différence.

L'appareil employé par Dumas (fig. 76) se compose de trois parties :

1° Une partie destinée à produire l'hydrogène pur et sec. Le gaz produit par la réaction du zinc sur SO^4H^2 étendu, contenu dans un flacon à trois tubulures passe dans une série de tubes en U, contenant : le premier, de la pierre ponce imbibée d'azotate de plomb qui retient H^2S ; le second, du sulfate d'argent qui retient AsH^3 et PhH^3 ; le troi-

sième contient de la potasse qui retient les carbures et siliciures d'hydrogène qui peuvent se former. A la suite se trouvent deux tubes en U contenant de l'anhydride phosphorique refroidi par un mélange réfrigérant, et enfin un petit tube témoin en U contenant de l'anhydride phosphorique dont le poids ne doit pas varier ;

2° L'appareil producteur d'O. Il comprend un ballon A en verre vert, muni de tubulures à robinet, dans lequel on chauffe de l'oxyde de cuivre ;

3° L'appareil destiné à condenser la vapeur d'eau. Il comprend un ballon B, dans lequel se condense la majeure partie de l'eau, puis deux séries de tubes en U contenant, l'un C de la ponce sulfurique, l'autre D de l'anhydride phosphorique, et enfin un tube témoin.

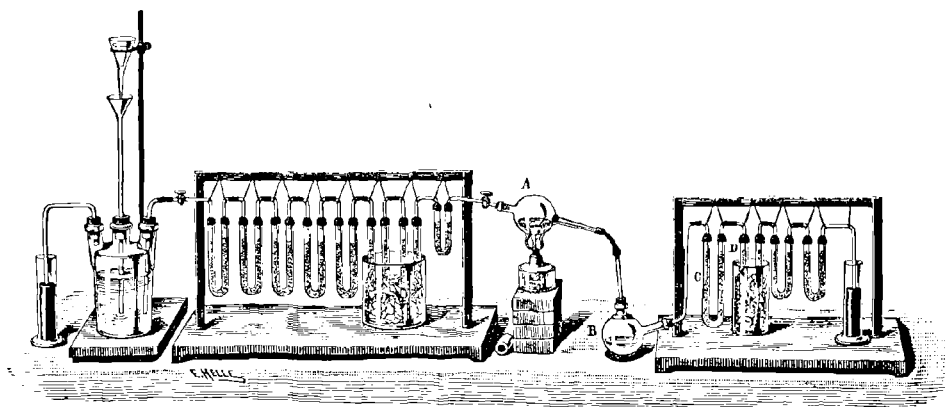


Fig. 76. — Synthèse de l'eau en poids (Dumas).

Dumas a trouvé comme moyenne d'un grand nombre d'expériences :

	En poids		en vol.	en atomes
	en centièmes	pour une molécule		
Oxygène	88,89	16	1	1
Hydrogène . . .	11,11	2	2	2
	<u>100,00</u>	<u>18</u>	<u>2 vol.</u>	<u>4 moléc.</u>

Propriétés physiques. — L'eau pure est incolore sous une petite épaisseur, et bleue quand on la voit en grande masse ; elle n'a ni odeur ni saveur. Elle se solidifie à 0° et prend le nom de glace ; mais elle peut rester liquide jusqu'à — 20° (surfusion), surtout dans les tubes capillaires, ce qui nous explique pourquoi les arbres ne gèlent pas en hiver. La densité de l'eau est, à 0°, 0,9998, et celle de la glace, 0,9167, de sorte que la glace, étant plus légère, flotte sur l'eau. A + 4° l'eau présente un maximum de densité ; le poids de 1 centimètre cube d'eau, à cette température, a été pris pour unité. L'eau est sept cent soixante-douze fois plus pesante que l'air.

L'eau cristallise par refroidissement dans le système hexagonal et dans le système du prisme droit à base carrée. C'est donc un corps dimorphe.

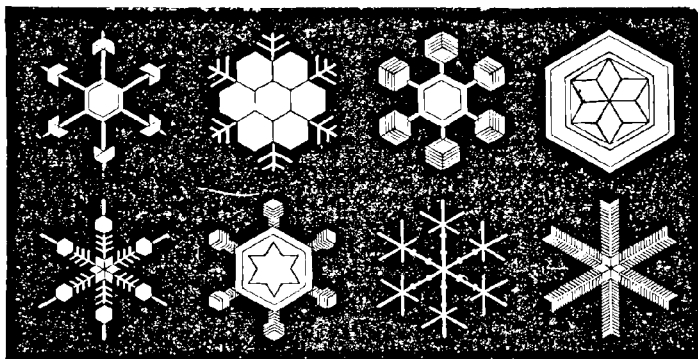


FIG. 77. — Cristaux de glace hexagonaux.

A la pression normale l'eau bout à 100°. La densité de sa vapeur est 0,623. La température d'ébullition croît avec la pression. A 10 atmosphères, elle bout à 180°, et à 28 atmosphères, à 230°,9.

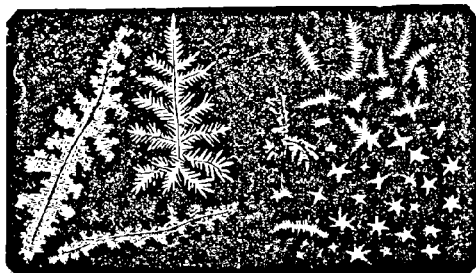


FIG. 78. — Fleurs de glace.

L'eau est une combinaison exothermique. La chaleur développée au moment de sa formation diffère suivant l'état d'agrégation sous lequel on l'obtient :

$n\text{H}^2$	+	$n\text{O}$	=	$n\text{H}^2\text{O}$	gazeuse	+	58 200 cal.
2 gr.		16 gr.		18 gr.			
»		»		»	liquide	+	69 000 cal.
»		»		»	solide	+	70 400 cal.

Propriétés chimiques. — Les données thermochimiques nous montrent que l'eau est un composé très stable, car il faut pour la décomposer lui restituer précisément toute la quantité de chaleur qu'elle a dégagée en se formant. Aussi l'eau a-t-elle été considérée longtemps comme un corps indécomposable par la chaleur seule. Cependant Sainte-Claire Deville a montré qu'à 1 000°, c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle que développe la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène, l'eau est décomposée en ses éléments, mais en partie seulement, car à cette température l'hydrogène et l'oxygène se recombinent pour former de l'eau. C'est donc un phénomène de dissociation ou de décomposition limitée par la recombinaison inverse.

L'appareil employé par Deville pour montrer la dissociation de l'eau se compose d'un tube en porcelaine poreuse placé dans l'axe d'un tube en porcelaine vernissée ; le tout est porté au rouge vif.

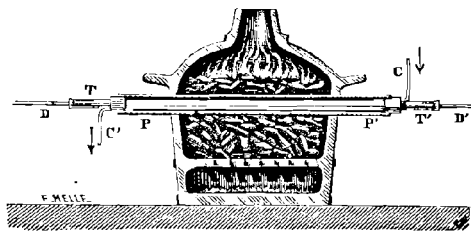
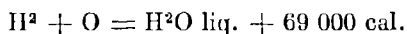


FIG. 79. — Dissociation de l'eau.

Dans le tube central TT' on fait passer un courant de vapeur d'eau, et dans l'espace annulaire un courant de bioxyde de carbone qui arrive en C. Cette disposition a pour but de séparer les éléments de l'eau et de les soustraire à une recombinaison ultérieure. En effet, l'hydrogène traverse l'enveloppe poreuse selon les lois de l'osmose, et se trouve rapidement entraîné par le gaz carbonique dans les parties moins chaudes de l'appareil. Si l'on fait communiquer le tube central et l'espace annulaire respectivement avec deux éprouvettes reposant sur le mercure et contenant une solution de potasse destinée à absorber le gaz carbonique, on recueille de l'oxygène dans l'éprouvette qui communique avec le tube central et de l'hydrogène dans l'autre (fig. 79).

Action des corps simples. — L'eau est décomposée à des températures plus ou moins élevées par un certain nombre de corps simples.

Les uns lui prennent son oxygène et mettent l'hydrogène en liberté : tels sont le charbon et un certain nombre de métaux. Les données thermochimiques permettent de prévoir ces décompositions, sachant que pour décomposer une molécule d'eau il faut lui fournir 69 000 calories :



En effet, si l'on considère le tableau suivant, qui donne les chaleurs

dégagées par l'oxydation de quelques corps simples :

C	+	O	=	CO	+	67 800	cal.
C	+	O ²	=	CO ²	+	136 000	»
K ²	+	O	=	K ² O	+	139 600	»
Na ²	+	O	=	Na ² O	+	100 200	»
Ca	+	O	=	CaO	+	131 400	»
Zn	+	O	=	ZnO	+	85 400	»
Cu	+	O	=	CuO	+	40 800	»
Hg	+	O	=	HgO	+	30 600	»
Ag ²	+	O	=	Ag ² O	+	6 000	»

on voit que les seuls corps simples capables de décomposer l'eau seront ceux dont l'oxydation dégagera plus de 69 000 calories.

En effet, ceux qui, en s'oxydant, dégagent une quantité de chaleur bien supérieure à ce nombre décomposent l'eau à la température ordinaire. Tels sont le potassium et le sodium, ainsi que nous l'avons vu en étudiant l'hydrogène. D'autres, comme le Zn et le Fe, exigent l'intervention de la chaleur; tous les autres sont sans action sur l'eau.

Usages de l'eau. — Les eaux que l'on trouve à la surface de la terre ont des emplois différents, suivant leur composition.

Eau potable. — Une bonne eau potable doit être claire, sans odeur, sans saveur; elle doit être aérée, imputrescible, ne doit pas fatiguer l'estomac, être propre à la cuisson des légumes, dissoudre le savon et avoir une température de 10-12°. Pour remplir ces conditions, elle doit contenir en dissolution certaines substances solides et des gaz.

Le poids total des sels contenus dans un litre d'eau potable doit varier entre 0 gr. 1 et 0 gr. 5. Ce mélange de sels doit être composé de chlorures alcalins, bicarbonate de calcium, sulfates alcalins et terreux, silice et silicates avec des traces d'aluminium, de fer et de fluor. L'eau ne doit pas contenir de substances organiques; elle doit contenir en dissolution de l'oxygène (de 7^{cc}-10^{cc} par litre), de l'azote (15^{cc}-21^{cc} par litre), du bioxyde de carbone (CO²) (8^{cc}-22^{cc} par litre); d'où il résulte que ces conditions d'aération se trouvent généralement réalisées dans les eaux naturelles. En effet, le coefficient de solubilité de l'O, et surtout celui de CO², étant plus grand que celui de l'azote, l'air que l'on peut extraire de l'eau par l'action de la chaleur contient une plus forte proportion d'O et de CO² que l'air atmosphérique. Ainsi, tandis que l'air atmosphérique contient 21 p. 100 d'O et 79 p. 100 d'azote, l'air dissous dans l'eau contient 34 p. 100 d'O et 66 p. 100 d'azote.

Les eaux potables se divisent en eaux de sources, de puits, de rivières



Fig. 80. — Décomposition de l'eau par le potassium.

et de lacs ou d'étangs. De ces dernières on rapproche aussi les eaux de pluie.

Les eaux de source et de puits sont, en général, plus riches en sels et moins aérées que les eaux de rivières; mais elles ont l'avantage de contenir moins de substances organiques et organisées.

Les eaux des étangs ou des lacs sont les moins bonnes à boire, à cause des substances organisées qu'elles contiennent.

L'eau de pluie, recueillie même sur des toits bien nettoyés, contient de grandes quantités de microbes et doit être gardée plusieurs semaines à l'abri de la lumière, dans une citerne bien propre, pour être potable. Elle ne contient pas les sels utiles des autres eaux, mais seulement des traces d'ammoniaque et d'acide azoteux.

Fort souvent les eaux potables contiennent des organismes vivants parmi lesquels plusieurs peuvent être nuisibles à la santé. Ainsi nous avons, parmi les microbes, le *zooglé* (fig. 81), le *diplococcus* (fig. 82), des *bacilles* (fig. 83), des *bactéries* (fig. 84) et des *vibrions* (fig. 85), à côté desquels on trouve une foule de *spores*, d'*algues*, de *ferments* et de *moisissures*.

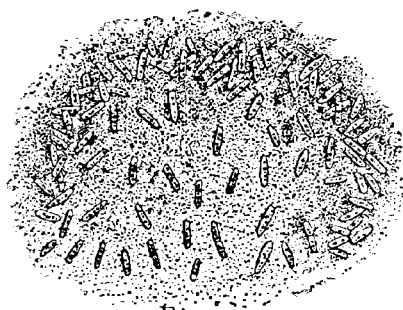


FIG. 81. — Zooglé.



FIG. 82. — Diplococcus.



FIG. 83. — Bacilles.



FIG. 84. — Bactéries.



FIG. 85. — Vibrions.

Un centimètre cube de bonne eau à boire contient de 8 000 à 41 000 microbes, tandis que l'eau courante peut en contenir de 180 000 à 244 000 par centimètre cube; de sorte qu'un verre de cette eau peut contenir 30 000 000 de *microbes*.

Un grand nombre de ces microbes sont les germes de diverses maladies. On peut en débarrasser l'eau en la faisant passer à travers un filtre de porcelaine poreuse nommé filtre *Pasteur*.

Eaux séléniteuses. — Les eaux qui contiennent du sulfate et du chlorure de calcium en quantité supérieure à 0 gr. 25 par litre se nomment *séléniteuses* ; elles sont indigestes et ne peuvent servir à la cuisson des légumes ni au savonnage.

Quand les eaux contiennent beaucoup de carbonate de calcium, elles sont appelées *incrustantes*, car elles recouvrent les corps qu'on y plonge d'une couche de carbonate de calcium.

Eaux minérales. — On nomme ainsi les eaux qui contiennent certains sels en notable quantité. Elles sont souvent employées en médecine. Elles sont de différentes sortes.

Eaux chlorurées (sources salées). — Baden, Balaruc, Salies-de-Béarn.

Eaux iodurées. — Heilbronn (Bavière), Tœplitz (Bohême).

Eaux bromurées. — Kreuznach (Prusse) et Kissingen (Bavière).

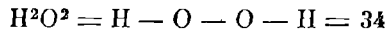
Eaux sulfureuses qui contiennent des sulfures alcalins et alcalinoterreux et de l'hydrogène sulfuré. — Barèges, Luchon, Aix en Savoie, etc.

Eaux ferrugineuses. — Spa (Belgique), Orezza (Corse).

Eaux arsenicales. — Roncegno (Tyrol), la Bourboule.

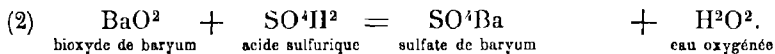
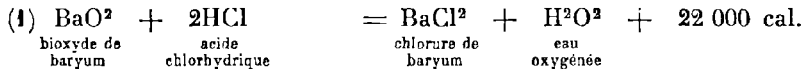
Eaux carbonatées alcalines. — Vichy, Vals, Ems (Nassau).

EAU OXYGÉNÉE = BIOXYDE D'HYDROGÈNE



Historique. — L'eau oxygénée a été découverte par *Thénard* en 1818.

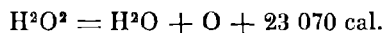
Préparation. — Pour la préparer on traite le bioxyde de baryum par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.



La réaction doit se faire à basse température. Le liquide recueilli est filtré, puis distillé dans le vide.

L'eau oxygénée se forme encore dans l'électrolyse de l'eau.

Propriétés physiques et chimiques. — L'eau oxygénée obtenue par distillation dans le vide est un liquide sirupeux d'une saveur métallique, de densité 1,435, et contient encore de l'eau ordinaire ; 1 litre d'eau oxygénée dégage, par sa décomposition, 475 litres d'oxygène. Elle ne se solidifie pas à -30° . Ce n'est ni un acide ni une base. La chaleur la décompose en eau et oxygène, avec dégagement de chaleur :

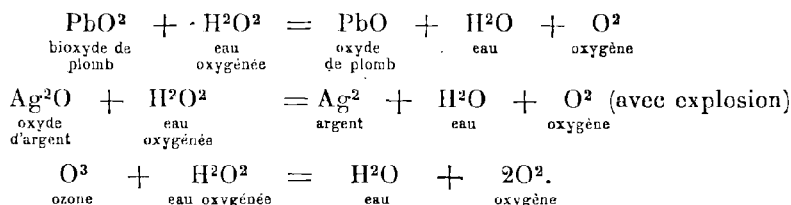


Cette décomposition a lieu déjà à 20° si l'eau oxygénée est concen-

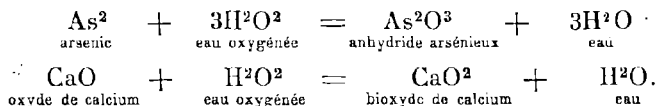
trée; elle est complète à 100°, même si elle est étendue. L'eau oxygénée est décomposée par un grand nombre de corps vis-à-vis desquels elle agit de diverses façons :

1° Les uns, comme le charbon, l'or, l'argent et le platine pulvérisés, les oxydes de plomb (massicot), de fer, le bioxyde de manganèse, la fibrine, la décomposent par simple contact sans être altérés ;

2° Le bioxyde de plomb et les oxydes d'or, d'argent, de platine, les acides manganique et permanganique, de même que l'ozone, la décomposent avec violence, *en se décomposant eux-mêmes en partie ou en totalité.*



3° D'autres enfin la décomposent en s'oxydant eux-mêmes ; tels sont l'arsenic, le sélénium, le potassium, le sodium, les monoxydes de potassium, de sodium, de baryum, de calcium et de strontium qui *la décomposent en s'oxydant.*



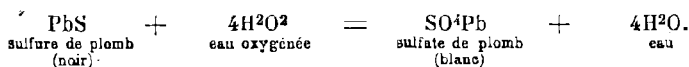
Réactifs de l'eau oxygénée. — De petites quantités d'eau oxygénée se reconnaissent de la manière suivante :

1° On en verse quelques gouttes dans une solution d'acide chromique à 1 p. 100; on verse ensuite par dessus une couche d'éther et on agite. Par le repos, la couche d'éther se colore en bleu foncé, par suite de la formation d'acide perchromique (Barreswill) ou d'un composé d'acide chromique et d'eau oxygénée (Moissan);

2° Une solution de permanganate de potassium, acidulée par l'acide sulfurique, est décolorée par de petites quantités d'eau oxygénée.

Usages. — L'eau oxygénée étant un oxydant puissant s'emploie pour décolorer les tissus fins, les plumes, la soie et même les cheveux. Les cheveux noirs deviennent blonds par l'action de l'eau oxygénée.

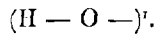
C'est aussi son pouvoir oxydant qui la fait employer pour restaurer les vieux tableaux dont les parties peintes en blanc avec de la *céruse* (carbonate de plomb) ont été noircies par les émanations sulfureuses. L'eau oxygénée transforme en effet le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb, qui est blanc :



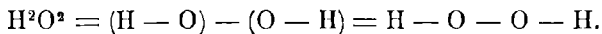
Elle constitue un antiseptique puissant; 0 gr. 05 dans un litre de lait en empêche la décomposition. Elle est employée en médecine.

Radicaux composés. — On donne parfois aux éléments le nom de *radicaux simples*; ainsi le chlore, le potassium, etc., sont des *radicaux monovalents*; le soufre, le fer, des *radicaux bivalents*; l'azote, un *radical trivalent*, etc. Mais on connaît aussi des corps composés qui, dans les réactions, se conduisent comme des corps simples. On les appelle des *radicaux composés*. Ils peuvent être également *mono, bi, tri*, etc., *valents*.

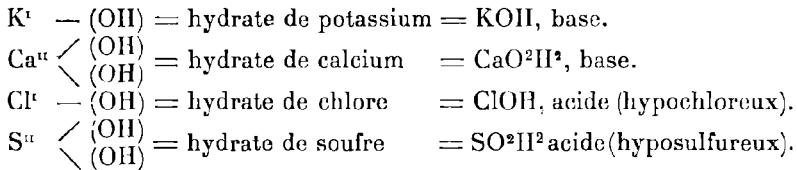
Ainsi l'eau peut être considérée comme formée d'un atome d'H combiné avec le groupe — O-H, nommé *hydroxyle* ou *oxhydrile*, qui est *monovalent*, parce qu'il a une seule valence libre :



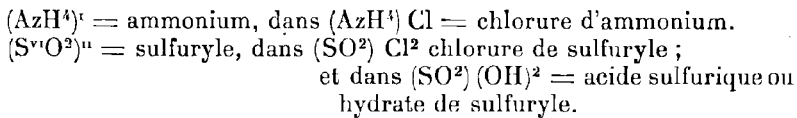
Ces radicaux composés ne peuvent exister à l'état libre que lorsqu'ils se combinent avec eux-mêmes ou avec d'autres de même valence; ainsi l'eau oxygénée peut être considérée comme un *dioxyhydrile* :



Le groupe oxhydrile se trouve fort souvent dans des combinaisons que l'on nomme hydrates, qui peuvent être des bases ou des acides :

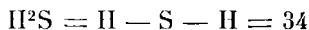


Outre l'oxhydrile, on connaît encore d'autres radicaux composés :



On voit par là que les radicaux sont des molécules dans lesquelles les valences de certains atomes ne sont pas complètement saturées, et c'est pour cette raison qu'ils ne peuvent exister à l'état libre.

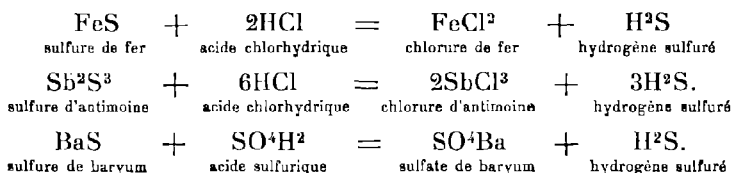
**HYDROGÈNE SULFURÉ = SULFURE D'HYDROGÈNE
= ACIDE SULFHYDRIQUE**



Historique. — L'hydrogène sulfuré a été découvert en 1773 par *Rouelle*, qui le nomma *air puant*. Sa composition a été déterminée en 1777 par *Scheele*, qui l'a nommé hydrogène sulfuré.

État naturel. — On le trouve parmi les gaz qui sortent des volcans, dans certaines eaux minérales, parmi les produits de la putréfaction des matières végétales et animales sulfurées (les œufs gâtés, les marais et les fosses d'aisances).

Préparation. — On le prépare en décomposant certains sulfures métalliques par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique :

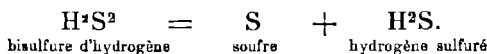


On n'utilise d'habitude que les deux premières réactions. La première s'effectue à froid dans un flacon à hydrogène ou un appareil de Kipp (*fig. 7*). Le gaz fourni par ce moyen contient toujours un peu d'hydrogène, car le sulfure de fer artificiel que l'on emploie contient toujours du fer libre.

Avec le sulfure d'antimoine, il faut employer de l'acide chlorhydrique concentré et chauffer légèrement. Dans les deux cas, le gaz doit être lavé dans un flacon laveur contenant un peu d'eau.

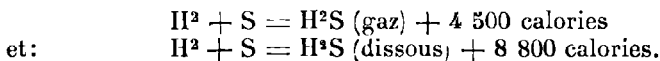
Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, d'une odeur désagréable rappelant celle des œufs pourris. Sa densité est 1,1912. Un litre de ce gaz pèse donc $1,1912 \times 1,293 = 1$ gr. 540. L'eau dissout à 0° de 3-4 fois son volume de H²S; cette solution s'emploie comme réactif et se prépare dans l'appareil représenté figure 45. Il se liquéfie à 0°, sous la pression de 46 atmosphères, ou à -74° sous la pression ordinaire, et se solidifie à -85°.

La liquéfaction se fait dans un tube de Faraday (*fig. 31*) dans l'une des branches duquel on introduit du bisulfure d'hydrogène; ce liquide se décompose en soufre et en hydrogène sulfuré qui se liquéfie dans l'autre branche :



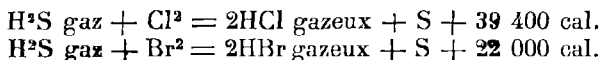
L'hydrogène sulfuré liquide a pour densité 1,9.

Propriétés chimiques. — C'est un acide faible; il peut se former par la combinaison directe du soufre avec l'hydrogène à 440°; au rouge blanc il se décompose en H et S. Sa formation à l'état gazeux est accompagnée d'un dégagement de 4 500 calories :



Action des corps simples. — Le chlore et le brome décomposent l'hy-

drogène sulfuré et donnent des acides chlorhydrique ou bromhydrique et du soufre :

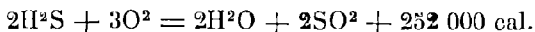


L'iode le décompose seulement dans ses solutions.

L'oxygène sec n'agit pas sur l'hydrogène sulfuré à la température ordinaire, mais au contact d'un corps enflammé l'hydrogène sulfuré brûle dans l'oxygène. Si la quantité d'oxygène est insuffisante, l'hydrogène seul est oxydé; il se fait de l'eau et du soufre :



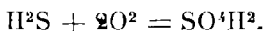
Si, au contraire, il y a un excès d'oxygène, le soufre lui-même est oxydé; il se fait en même temps du bioxyde de soufre :



Un mélange des deux gaz, fait dans la proportion indiquée par l'équation de combustion (2 vol. H^2S et 3 vol. O), détone au contact d'un corps enflammé.

L'oxygène humide décompose l'hydrogène sulfuré à la température ordinaire avec dépôt de soufre et formation d'eau; aussi faut-il préparer la solution d'hydrogène sulfuré avec de l'eau privée d'air par ébullition, et la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés. Dans un flacon entamé elle perd rapidement son odeur et dépose du soufre.

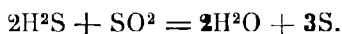
En présence des corps poreux, l'oxydation est plus complète, il se fait de l'acide sulfurique :



C'est par cette réaction que Dumas explique la destruction rapide du linge employé pour les bains sulfureux.

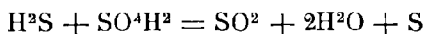
Vis-à-vis des corps composés, l'hydrogène sulfuré se conduit d'ordinaire comme un corps réducteur.

Il décompose l'anhydride sulfureux en présence de l'eau :

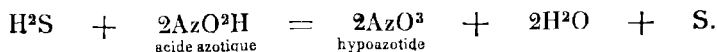


Cette réaction est utilisée dans l'industrie du soufre.

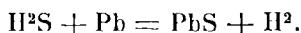
Il réduit l'acide sulfurique concentré :



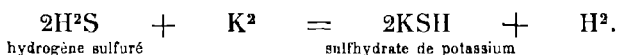
Aussi ne peut-on employer l'acide sulfurique pour dessécher ce gaz. Il réduit l'acide azotique :



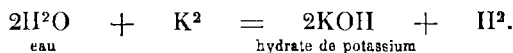
Parmi les métaux, l'or et le platine n'ont aucune action sur lui; le mercure le décompose seulement à 550°; le cuivre, le plomb, l'étain et le potassium le décomposent à température peu élevée, l'argent est noirci par lui à la température ordinaire :



Le potassium forme avec lui du sulfhydrate de potassium, en remplaçant seulement un de ses atomes d'H :



Cette réaction est analogue à celle qui se passe quand on fait agir le potassium sur l'eau :



Elle constitue une analogie de plus entre le soufre et l'oxygène.

L'hydrogène sulfuré à l'état gazeux est un poison violent; on admet qu'il agit sur le fer de l'hémoglobine, qu'il transforme en sulfure : $\frac{1}{250}$ dans l'air suffit pour tuer un cheval, $\frac{1}{800}$ un chien, $\frac{1}{1500}$ un oiseau. Cependant, en dissolution (eaux sulfureuses), on peut en absorber des quantités notables.

Composition. — Pour la déterminer, on introduit un volume connu d'hydrogène sulfuré dans une cloche courbe (fig. 86), puis on y fait passer un fragment d'étain, et l'on chauffe. Le métal enlève le soufre à l'hydrogène sulfuré. Pour cette analyse, l'emploi du potassium doit être proscrit, car il ne met en liberté qu'un atome d'hydrogène. Après refroidissement, on constate que le volume du gaz n'a pas changé. On en conclut que l'hydrogène sulfuré contient un volume d'hydrogène égal au sien.

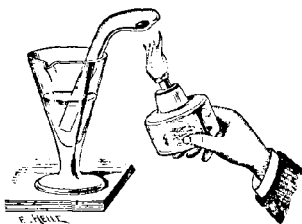


Fig. 86. — Analyse de H^2S par l'étain.

De plus, si de la densité de H^2S . . .	1,1912
On retranche la densité de H.	0,0692
On trouve	<u>1,1220</u>

ce qui est sensiblement la moitié de la densité de la vapeur de soufre à 1000°.

L'hydrogène sulfuré est donc formé de deux volumes d'H et d'un volume de vapeur de soufre, condensés en deux volumes. Sa formule est donc H^2S .

De la composition en volume on peut d'ailleurs déduire la composition centésimale en poids; en effet, les poids d'H et de S contenus dans 100 parties de H²S sont donnés par les proportions :

$$\frac{1,4912}{0,0692} = \frac{100}{x} \text{ pour l'hydrogène, d'où } x = 5,81$$

et :

$$\frac{1,4912}{1,122} = \frac{100}{y} \text{ pour le soufre, d'où } y = 94,19.$$

Quant au poids moléculaire, il sera $P_m = 1,4912 \times 28,84 = 34,8$.

Usages. — On l'emploie comme réactif dans l'analyse des dissolutions métalliques; il forme, en effet, avec les métaux, des sulfures que l'on peut distinguer par leur solubilité ou leur insolubilité dans l'eau ou les acides, et aussi par leur couleur (*fig. 87*).

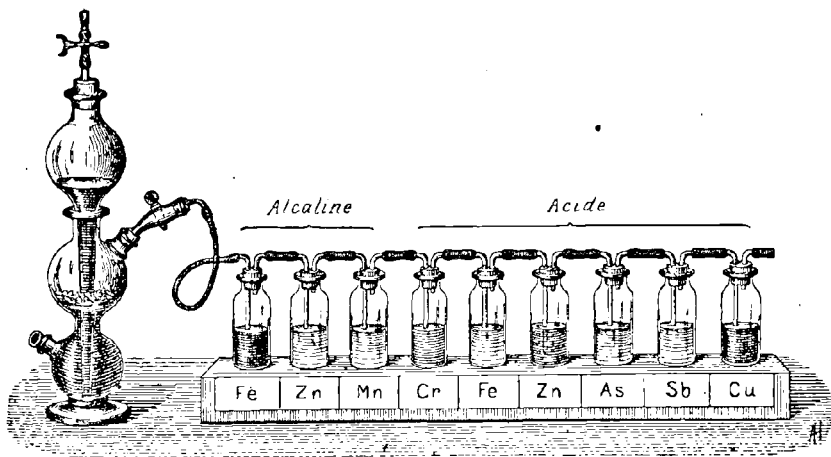
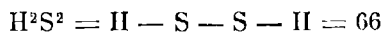


FIG. 87. — Action de H²S sur les solutions salines.

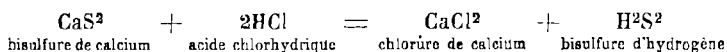
Les eaux minérales qui contiennent H²S sont employées en médecine contre les affections de la peau et des voies respiratoires.

BISULFURE D'HYDROGÈNE

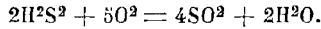


Ce corps a été découvert par Scheele.

Pour le préparer on traite le bisulfure de calcium par l'acide chlorhydrique :



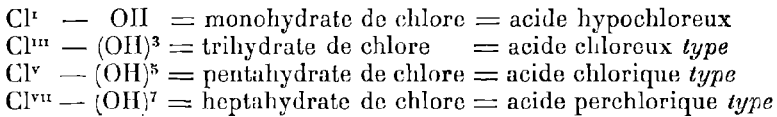
C'est un liquide jaune à odeur désagréable ; il brûle au contact de l'air et d'un corps enflammé en produisant du bioxyde de soufre et de l'eau :



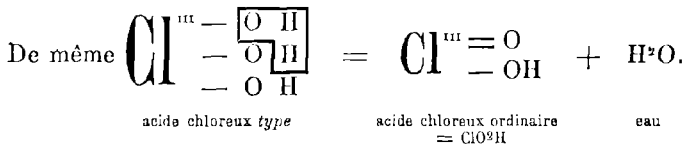
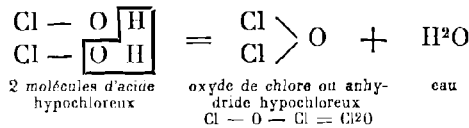
Les propriétés de ce corps le rapprochent de l'eau oxygénée : il est formé avec absorption de chaleur (2 600 cal.), il se décompose spontanément en soufre et hydrogène sulfuré.

On connaît en outre les composés : H^2S^3 , H^2S^4 , H^2S^5 , tandis que l'on ne connaît que H^2O et H^2O^2 .

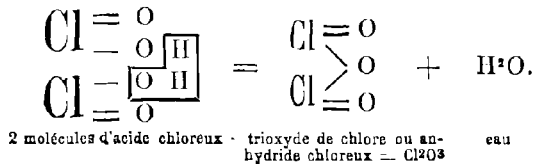
Combinaisons de Cl, Br et I avec O et avec O et H. — Nous avons vu qu'un atome de Cl peut remplacer 1 atome d'H dans une molécule d'eau pour donner le monohydrate de chlore, appelé *acide hypochloreux*. Cela revient à admettre que 1 atome de chlore est combiné avec 1 oxyhydrile. Or le chlore peut, suivant les circonstances, être mono, tri, penta et heptavalent, et se combiner avec 1, 3, 5 ou 7 oxyhydriles, ce qui fournit les hydrates suivants, qui tous ont le caractère acide :



Tous ces corps peuvent perdre une partie de leur oxygène et de leur hydrogène, sous forme d'eau, pour se transformer en acides moins hydrogénés, ou même en oxydes appelés *anhydrides* ou acides anhydres :



Cet acide chloroux peut encore perdre de l'eau pour donner un oxyde :



De cette manière nous pouvons avoir les corps suivants :

	Première déshydratation	Deuxième déshydratation	Troisième déshydratation	Dernière déshydratation
Cl ^I — OH	Cl ² O anhydride hypochloreux	—	—	—
Cl ^{III} — (OH) ³	ClO (OH) acide chloreux	Cl ² O ³ anhydride chloreux	—	—
Cl ^V — (OH) ⁵	ClO (OH) ³	ClO ² (OH) acide chlorique	Cl ² O ⁵	—
Cl ^{VII} — (OH) ⁷	ClO (OH) ⁵	ClO ² (OH) ³	ClO ³ (OH) acide perchlorique	Cl ² O ⁷ .

Parmi ces hydrates et ces oxydes possibles, on ne connaît d'une manière positive que ceux qui sont nommés.

On peut se rendre compte de la même façon de l'existence possible des hydrates du brome et de l'iode.

Pour le brome, on connaît les acides suivants :

BrOH acide hypobromeux	BrO ² (OH) acide bromique	BrO ³ (OH). acide perbromique
---------------------------	---	---

On ne connaît pas d'oxydes.

Pour l'iode, on ne connaît aucun oxyde, mais seulement les acides suivants :

I (OH) acide hypoiodéux	IO (OH) acide iodeux	IO ² (OH) acide iodique	IO ³ (OH) acide périodique
----------------------------	-------------------------	---------------------------------------	--

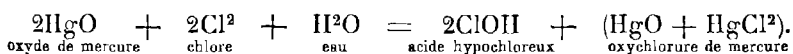
La stabilité de ces composés est en rapport direct avec le poids atomique des éléments halogènes qu'ils contiennent; ainsi les composés oxygénés de l'iode sont les plus stables; puis viennent ceux du brome, et enfin ceux du chlore.

Tous ces composés, tant hydrates qu'oxydes, sont produits avec absorption de chaleur; aussi ne se forment-ils jamais directement. Il en résulte aussi qu'ils se décomposent facilement en chlore et oxygène, ce qui en fait des oxydants énergiques.

Propriétés physiques et chimiques. — L'*anhydride hypochloreux* est un liquide de couleur rouge de sang, d'une odeur irritante. Il bout à + 19°.

L'*anhydride chloreux* est un gaz jaune vert qui se liquéfie dans un mélange de glace et de sel en donnant un liquide jaune doré.

L'*acide hypochloreux* est un liquide jaunâtre d'une odeur pénétrante, désagréable, d'une saveur brûlante. Il se décompose avec facilité à la température ordinaire sous l'action de la lumière. On peut le préparer de la manière suivante :



La préparation se fait dans l'appareil représenté figure 88. Le chlore

est produit dans le ballon de verre, d'où il passe dans les flacons laveurs et arrive dans le tube contenant de l'oxyde de mercure précipité (oxyde jaune) que l'on refroidit avec de la glace. On recueille l'acide hypochloreux dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant.

Si le chlore et l'oxyde de mercure sont absolument secs, on obtient l'anhydride hypochloreux.

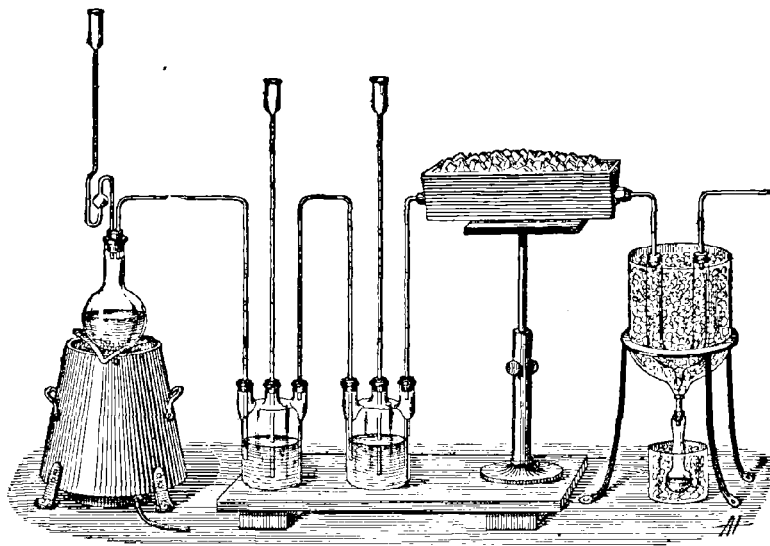


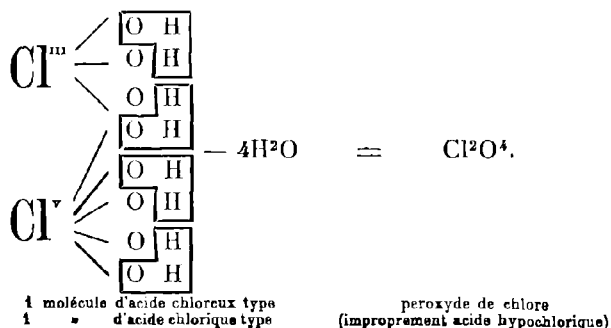
FIG. 88. — Préparation de l'acide hypochloreux.

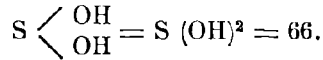
L'acide hypochloreux forme des sels nommés *hypochlorites*, comme l'*hypochlorite de sodium* ClONa , l'*hypochlorite de potassium* ClOK et l'*hypochlorite de calcium* $\text{ClO} - \text{Ca}^{\text{II}} - \text{OCl}$.

Ces sels sont employés comme décolorants et désinfectants.

L'*acide chlorique* forme des sels nommés *chlorates*, parmi lesquels le plus important est le chlorate de potassium : ClO^2OK , que nous avons employé pour la préparation de l'oxygène.

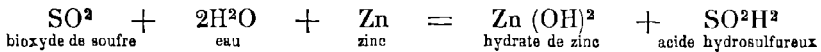
La déshydratation des hydrates de chlore peut encore s'opérer entre deux molécules d'hydrates différents. Exemple :



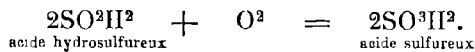
ACIDE HYDROSULFUREUX

Ce corps a été préparé par *Schützenberger* en 1869.

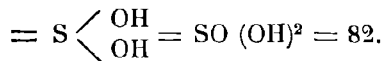
La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Il se transforme avec une grande facilité en acide sulfureux en se combinant avec l'oxygène.



Cette propriété le fait employer pour le dosage de l'oxygène dans l'air, dans le sang, etc., et pour réduire les oxydes métalliques à l'état de métaux.

ACIDE SULFUREUX

Il se prépare en dissolvant le bioxyde de soufre dans l'eau.



L'appareil dans lequel se fait cette réaction est représenté (*fig. 89*).

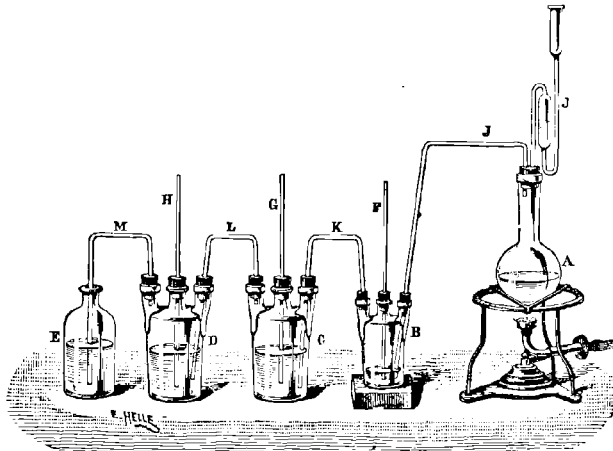
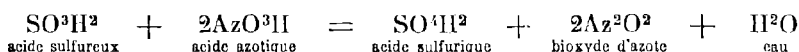


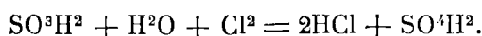
FIG. 89. — Préparation de la solution de SO^3H^2 .

Dans le ballon A se forme le bioxyde de soufre qui se lave en B et est retenu dans l'eau de C et D.

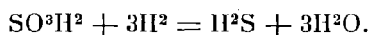
L'acide sulfureux réduit avec facilité les acides azoteux, azotique, arsénique, manganique, etc., pour s'oxyder et se transformer en acide sulfurique :



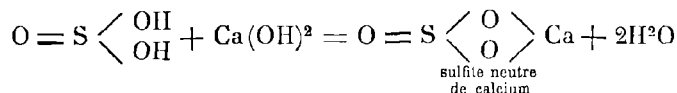
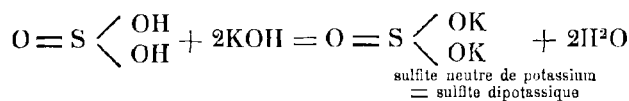
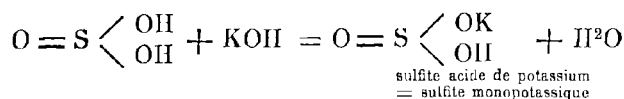
On peut produire l'oxydation de l'acide sulfureux en faisant agir sur lui le chlore, le brome ou l'iode en présence de l'eau.



L'hydrogène le décompose en le transformant en H^2S :

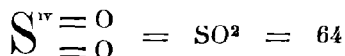


Ce corps, contenant deux oxhydriles, pourra donner deux sortes de sels appelés *sulfites*. Quand un seul atome d'hydrogène, dans une molécule d'acide, est remplacé par un atome d'un métal monovalent, on a les *sulfites acides*; si la substitution porte sur deux atomes d'H, on a des *sulfites neutres*. Exemples :



C'est de la même façon que se comportent tous les acides qui contiennent deux oxhydriles dans leur molécule. Ils donnent deux sortes de sels : des sels *monoacides*, dans lesquels un seul atome d'hydrogène est remplacé par un métal, et des sels *neutres*, dans lesquels les deux atomes d'hydrogène sont remplacés. Ces acides sont dits *bibasiques*.

BIOXYDE DE SOUFRE = ANHYDRIDE SULFUREUX

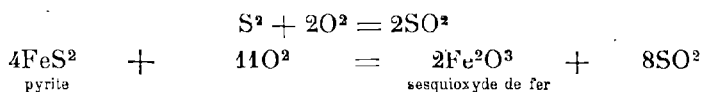


Historique. — Ce corps est aussi anciennement connu que le soufre. Ses principales propriétés ont été étudiées par *Stahl*; sa composition a été déterminée par *Lavoisier* et ensuite par *Gay-Lussac*.

État naturel. — On le trouve dans les émanations des volcans en activité et dans les solfatares.

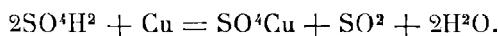
Préparation. — Le bioxyde de soufre se prépare de deux façons différentes :

1° En brûlant le soufre ou les pyrites dans l'air :

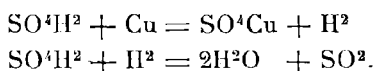


Ce procédé est employé dans l'industrie.

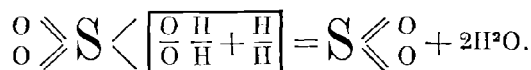
2° Dans les laboratoires on le prépare en décomposant l'acide sulfurique par Cu, Hg, Ag, S ou C.



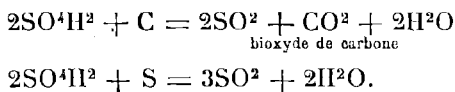
On peut admettre que la réaction passe par les phases suivantes :



D'après cela, le cuivre et le mercure remplaceraient l'hydrogène de l'acide sulfurique comme le zinc et le fer ; l'hydrogène mis en liberté décomposerait l'acide sulfurique en lui prenant de l'oxygène et donnant naissance à SO^2 et H^2O :



Le carbone et le soufre décomposent l'acide sulfurique de la manière suivante :



Ce dernier procédé est employé industriellement en vue de la fabrication artificielle de la glace (Pictet).

Propriétés physiques. — Le bioxyde de soufre est un gaz incolore, d'une odeur suffocante, provoquant la toux. Sa densité est 2,234 ; 1 litre pèse donc 2 gr. 889. Il se liquéfie facilement dans un mélange de glace et de sel, en donnant un liquide incolore de densité 1,45, bouillant à -8° et se solidifiant à -75° .

Pour liquéfier le bioxyde de soufre, on se sert de l'appareil représenté

figure 90. Le bioxyde de soufre se produit en *a*, ordinairement au moyen du mercure ; il traverse les flacons laveurs *b* et *c* contenant de l'acide sulfurique. Il se débarrasse ainsi des vapeurs d'acide sulfurique entraîné, puis de la vapeur d'eau, et va se condenser en *d* dans un vase de forme particulière entouré d'un mélange réfrigérant.

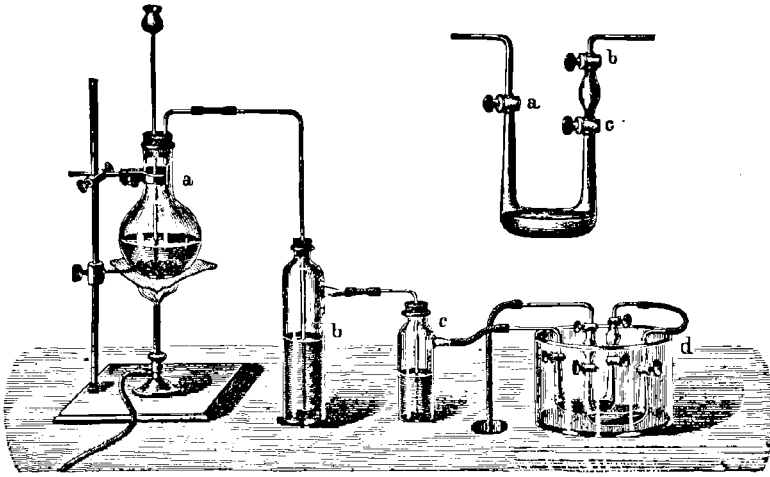


FIG. 90. — Liquéfaction de SO^2 .

Actuellement l'industrie prépare de grandes quantités de bioxyde de soufre liquide, soit par le grillage des pyrites, soit en décomposant l'acide sulfurique par le soufre, et on l'expédie dans des cylindres de fer ou même dans des wagons spéciaux de 10 000 kilogrammes.

Le bioxyde de soufre liquide, évaporé rapidement dans le vide ou dans un courant d'air sec, abaisse la température à -68° .

On peut donc, par ce moyen, solidifier le mercure, qui fond à -40° ; pour cela, on introduit un peu de mercure dans un tube en verre mince A (fig. 91)

qui plonge dans une éprouvette B contenant SO^2 liquide. Cette dernière est fixée par un bouchon dans le col d'un flacon V dont l'atmosphère est desséchée par de l'acide sulfurique, afin d'éviter le dépôt de

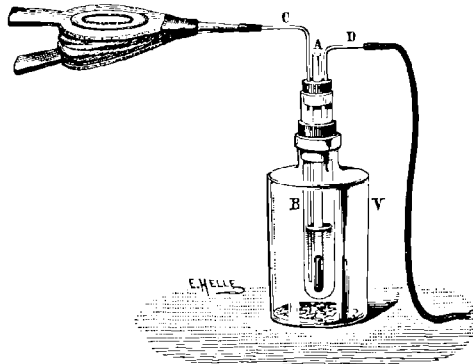
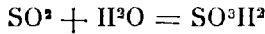


FIG. 91. — Solidification de Hg par SO^2 .

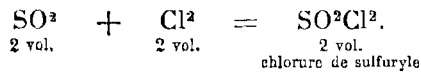
givre qui empêcherait de voir. Par le tube C qui plonge au fond de l'éprouvette, on fait arriver un courant d'air qui sort par D chargé de vapeurs de SO^2 . Au bout de quelques instants le mercure se solidifie.

Un volume d'eau à 0° dissout 68,8 volumes de bioxyde de soufre. Il forme deux hydrates : l'hydrate normal, qui est l'acide sulfureux :

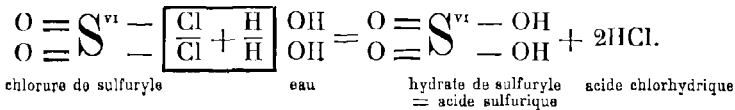


et l'hydrate : $\text{SO}^2 + 9\text{H}^2\text{O}$, cristallisable qui se dissocie à $+ 4^\circ$.

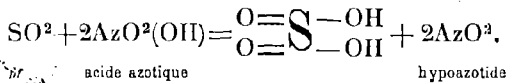
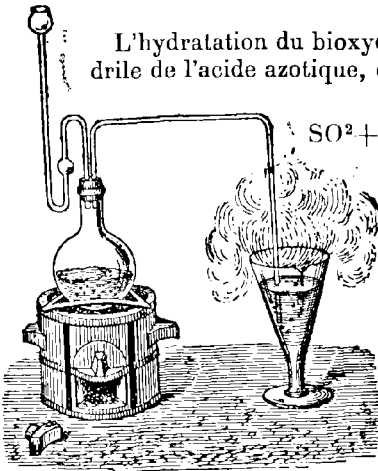
Propriétés chimiques. — Il n'est ni combustible ni comburant. Il joue dans les réactions le rôle d'un radical bivalent ; ainsi, sous l'influence de la lumière, il se combine avec le chlore parce que le soufre passe de 4 à 6 valences et donne du *chlorure de sulfuryle*, le radical $(\text{S}^{\text{VI}}\text{O}^2)^\circ$ étant appelé sulfuryle :



Ce composé, traité par l'eau, se décompose en donnant de l'acide sulfurique :



L'hydratation du bioxyde de soufre s'opère aussi par l'oxydride de l'acide azotique, qu'il décompose (*fig. 92*).



L'oxygène sec n'a d'action sur SO^2 à aucune température ; cependant sous l'influence de l'étincelle électrique ou de l'éponge de platine à $250^\circ - 300^\circ$, SO^2 se combine avec l'oxygène :

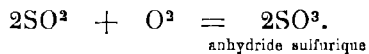
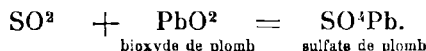


FIG. 92. — Formation d'acide sulfurique par l'action de SO^2 sur AzO^2H .

Cette tendance à s'oxyder se manifeste aussi dans la réaction

suivante, qui se produit avec dégagement de chaleur et parfois de lumière :



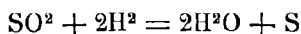
En présence de l'oxygène humide, SO^2 s'oxyde au contraire très facilement et à la température ordinaire :



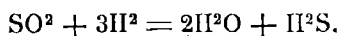
C'est pour cela que la dissolution de bioxyde de soufre doit être faite avec de l'eau bouillie et conservée dans des flacons bien bouchés et entièrement pleins ; autrement, elle contient de l'acide sulfurique.

Ces combinaisons ont lieu avec développement de chaleur et parfois de lumière.

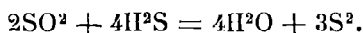
Le bioxyde de soufre est réduit par l'hydrogène, et selon que ce dernier est en petite ou en grande quantité, le soufre est mis en liberté ou transformé en hydrogène sulfuré :



ou :



L'hydrogène sulfuré lui-même réduit le bioxyde de soufre quand les deux gaz sont humides :



C'est de cette manière que se forment les dépôts de soufre sur les flancs des volcans. Cette réaction est également utilisée dans l'industrie pour la préparation du soufre.

L'étincelle électrique décompose partiellement le bioxyde de soufre en S et O ; de plus, il se forme de l'anhydride sulfurique, parce que nous avons vu que, sous l'action de l'étincelle, SO^2 peut se combiner à l'oxygène.

Il peut même se dissocier par la chaleur seule, quoique sa formation soit accompagnée d'un dégagement de 71 600 calories. Sainte-Claire Deville a montré la dissociation du gaz sulfureux, en le faisant passer dans l'appareil chaud et froid dans lequel le tube de laiton central avait été argenté. On constate après l'expérience que l'argent a noirci par suite de la mise en liberté du soufre. Dans ce cas encore il se fait de l'anhydride sulfurique.

Composition du bioxyde de soufre. — On la détermine par synthèse en faisant brûler un fragment de soufre dans un ballon plein d'oxygène. Quand la combustion est terminée, et le ballon refroidi, on constate

que le volume du gaz n'a pas changé. Le bioxyde de soufre contient donc son propre volume d'oxygène.

De plus, si de la densité du bioxyde de soufre . . .	2,234
On retranche la densité de l'oxygène	1,4056
On trouve la demi-densité de la vapeur de soufre.	1,1284

Donc, le bioxyde de soufre est formé de deux volumes d'O, combinés avec un volume de vapeur de soufre, avec condensation de $\frac{1}{3}$. Sa formule est donc SO^2 .

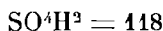
Le poids moléculaire est $P_m = 2,234 \times 28,8 = 64,3$.

Usages. — Le bioxyde de S s'emploie pour blanchir la laine, la soie, etc.; pour cela on brûle du soufre dans une chambre dans laquelle sont suspendus les objets qu'on veut décolorer; ou bien on fait passer un courant de gaz sur les objets suspendus dans une solution alcaline. C'est ainsi que l'on blanchit la pâte à papier. C'est un puissant désinfectant et un microbicide; pour désinfecter les salles d'hôpital, on y brûle du soufre après avoir fermé soigneusement toutes les ouvertures, et on laisse quarante-huit heures: on emploie 20 grammes de soufre par mètre cube d'air.

Le froid que produit l'évaporation du bioxyde de soufre liquide est utilisé pour produire artificiellement la glace (procédé Pictet).

Enfin il entre dans la fabrication de l'acide sulfurique.

ACIDE SULFURIQUE



Historique. — Ce corps a été signalé par le chimiste persan *Al-Rhazès*, mort en l'an 900, et paraît avoir été bien connu au *xiii*^e siècle; *Albert le Grand* (né en 1205), qui fut évêque de Cologne, le décrit sous le nom d'*esprit-de-vitriol romain*. Au *xv*^e siècle, *B. Valentin* décrit sa préparation et le nomma *huile de vitriol*. *Lavoisier* fit connaître sa composition et le nomma *acide vitriolique*.

État naturel. — L'acide sulfurique existe dans la nature à l'état libre dans le *Rio Vinagre* qui descend des Andes de l'Amérique méridionale, à la dose de 1 gr. 3475 par litre, ce qui fait que ce fleuve roule 56 875 kilogrammes d'acide en vingt-quatre heures. De même la rivière *Ruiz* (dans la Nouvelle-Grenade) contient 5 gr. 18 d'acide sulfurique par litre. Cet acide est produit par l'oxydation du bioxyde de soufre dégagé par des volcans.

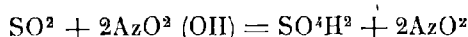
Le même fait se présente dans les grandes villes industrielles, dans lesquelles on brûle des quantités considérables de houille qui contient du soufre; l'eau de pluie contient alors de l'acide sulfurique.

En outre, l'acide sulfurique est très répandu dans la nature à l'état

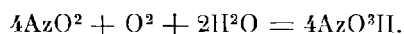
de combinaisons nommées *sulfates*, comme : le sulfate de calcium, de baryum, etc.

Préparation. — L'acide sulfurique se fabrique en grandes quantités dans l'industrie ; on ne le prépare pas dans les laboratoires.

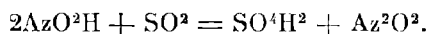
Sa préparation est basée sur l'oxydation du bioxyde de soufre par l'acide azotique :



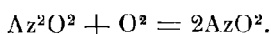
Mais l'acide azotique, ayant une valeur plus grande que l'acide sulfurique, ne pourrait être employé à la préparation de ce dernier, s'il n'était pas régénéré par la transformation de l'*hypoazotide* (AzO^2) en acide azotique sous l'influence de l'oxygène de l'air et de la vapeur d'eau. Cette régénération a lieu d'après la réaction suivante :



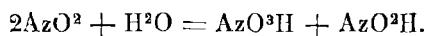
Il résulte, d'autre part, des travaux de Lunge et Neeff, que l'acide azoteux joue, dans l'oxydation du bioxyde de soufre, un rôle aussi important que l'acide azotique. En effet, le bioxyde de soufre réduit l'acide azoteux d'après la réaction :



Le bioxyde d'azote qui se forme dans cette réaction se transforme directement en hypoazotide, au contact de l'oxygène de l'air :



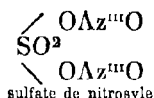
Enfin, l'hypoazotide en présence de l'eau régénère l'acide azotique et l'acide azoteux :



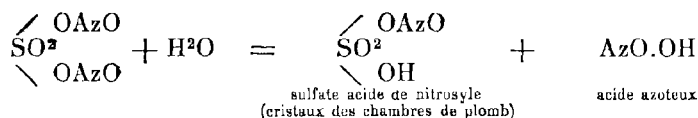
Comme enfin dans la réduction de l'acide azotique par le bioxyde de soufre il se forme, non seulement de l'hypoazotide, mais aussi de l'acide azoteux, on voit qu'après avoir opéré les réactions précédentes on retombe au point de départ, de sorte qu'une quantité limitée d'acide azotique est capable d'oxyder une quantité illimitée de SO^2 , à condition qu'on leur fournisse de l'oxygène et de la vapeur d'eau en quantité suffisante.

Si la vapeur d'eau venait à manquer, il se formerait un corps solide cristallisé, qui paraît jouer un rôle important dans la préparation indus-

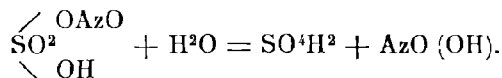
trielle de l'acide sulfurique et dont la composition est la suivante :



Ce corps se décompose en effet sous l'influence de la vapeur d'eau, de la manière suivante :



Ce corps se décompose à son tour en présence d'un excès d'eau :



On peut mettre en évidence les différentes réactions précédentes, et même la production des cristaux des chambres de plomb, par la disposition suivante : au centre d'un grand ballon aboutissent quatre tubes, dont l'un amène SO^2 , un autre du bioxyde d'azote, un troisième de la vapeur d'eau, et le quatrième de l'air que l'on introduit au moyen d'un soufflet. On remplit le ballon de AzO qui, au contact de l'air, se transforme en AzO^2 , puis on introduit un peu de vapeur d'eau ; la coloration rouge du ballon disparaît ; il se forme des acides azotique et azoteux. On fait alors arriver SO^2 , puis de l'air, et ainsi de suite. Si la vapeur d'eau manque et si l'on refroidit le ballon, il se forme des cristaux des chambres de plomb. L'acide sulfurique formé se rassemble dans le fond du ballon.

La préparation industrielle de l'acide sulfurique se fait dans de grandes chambres dites chambres de plomb (*fig. 93*). Le bioxyde de soufre est obtenu en brûlant dans des fours appropriés F du soufre ou des pyrites, et la chaleur dégagée dans cette combustion est utilisée pour vaporiser l'eau des chaudières placées au-dessus du four. Le bioxyde de soufre formé se dégage par de larges tubes et se rend dans la chambre T doublée de plomb comme les chambres qui suivent. Sur les parois de cette chambre sont disposées des tablettes de plomb sur lesquelles on fait tomber l'acide sulfurique que l'on a recueilli à l'extrémité des chambres et qui est chargé de produits nitreux. Le bioxyde de soufre encore chaud rencontre cet acide sulfurique et le débarrasse des vapeurs nitreuses qu'il a dissoutes. Dans les usines récemment construites, on remplace cette première chambre par une tour doublée de plomb, et remplie de pierres siliceuses, dans laquelle on utilise la chaleur abandonnée par le bioxyde de soufre, non seulement pour débarrasser l'acide sulfurique des produits nitreux, mais encore pour le concentrer (tour de Glover) (*fig. 94*).

Au sortir de la chambre T ou de la tour de Glover, le bioxyde de soufre, la vapeur d'eau provenant de la concentration de l'acide sulfurique, ainsi que les acides azoteux et azotique, passent dans la chambre D, dans laquelle commence la formation de l'acide sulfurique et la déshydratation des acides de l'azote.

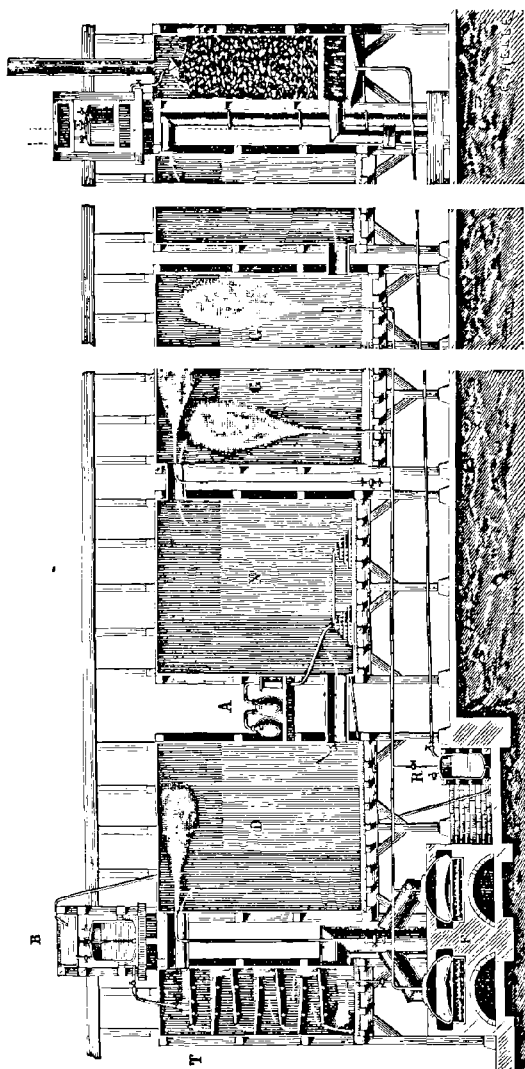


FIG. 93. — Chambres de plomb.

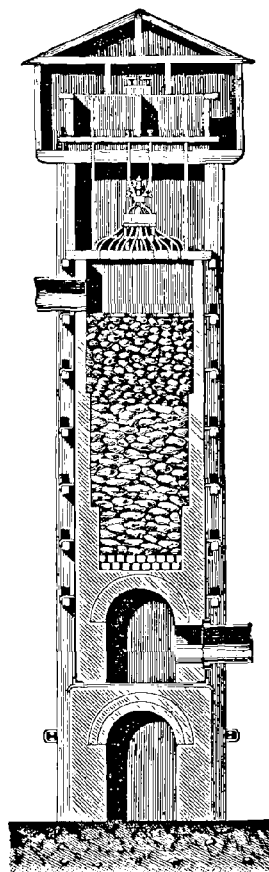


FIG. 94. — Tour de Glover.

Les produits gazeux de la réaction passent ensuite dans la chambre N, dans laquelle de l'acide azotique coule du vase A sur des gradins en terre cuite. Dans cette chambre se produit une grande quantité d'acide sulfurique.

Les réactions se continuent dans la chambre G, où les acides de l'azote sont régénérés par la vapeur d'eau et l'air que l'on y introduit en grande quantité. Enfin, pour que les oxydes de l'azote (Az^2O^2 , AzO^2 , etc.) ne se perdent pas, les produits de la réaction sont conduits dans une tour appelée tour de *Gay-Lussac*, qui est remplie de coke sur lequel coule de haut en bas de l'acide sulfurique contenu dans le réservoir supérieur et provenant d'une fabrication antérieure.

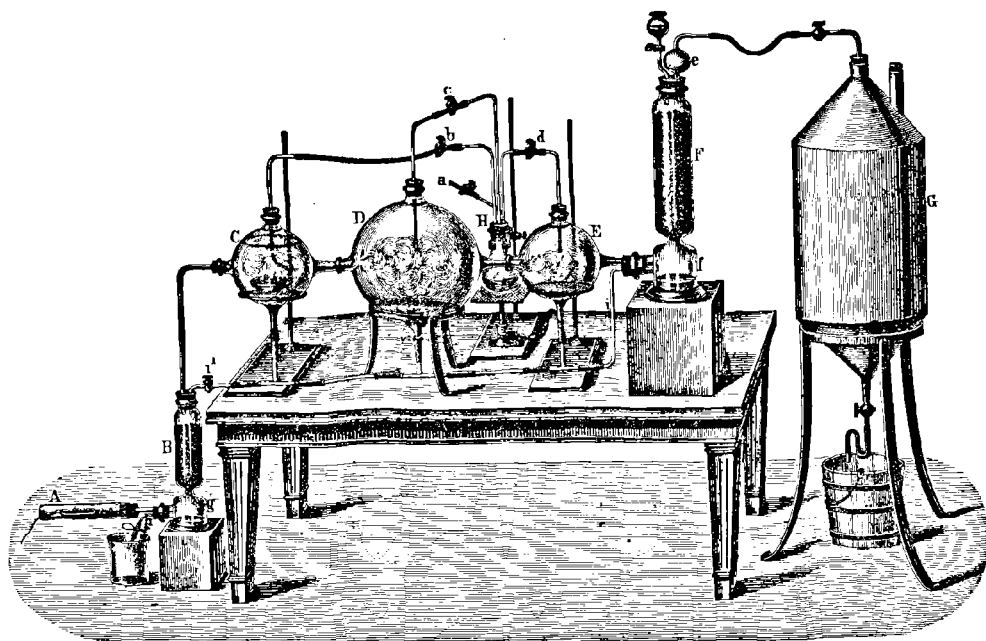


FIG. 95. — Préparation de l'acide sulfurique dans les cours.

C, D, E, ballons représentant les chambres de plomb. La vapeur d'eau produite en H arrive dans les ballons par les tubes *b, c, d*. — L'air aspiré par G arrive en *a* et se charge de vapeur d'eau en H. — L'acide sulfurique condensé en F arrive par le tube *i*, dans l'éprouvette B où il rencontre SO_2 produit en A par la combustion du soufre.

Cet acide sulfurique dissout les vapeurs nitreuses, et l'air partiellement désoxygéné se perd par la cheminée. Quant à l'acide chargé des oxydes de l'azote, il se rassemble dans le vase R, qui communique d'une part avec un générateur de vapeur, d'autre part avec la première chambre T. Quand le réservoir R est plein d'acide nitreux, on ferme le robinet d'arrivée de cet acide, et on y introduit de la vapeur sous pression; l'acide nitreux est alors poussé par le tuyau RB dans le réservoir B, d'où nous avons vu qu'il coule sur les tablettes de la chambre T.

On peut réaliser en petit la disposition des chambres de plomb, ainsi que le montre la figure 95.

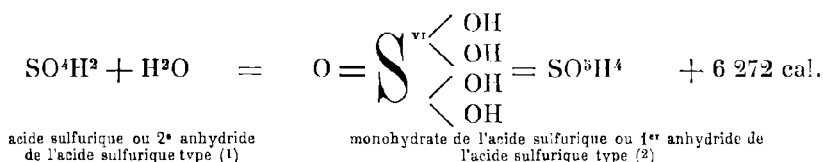
L'acide sulfurique qui sort des chambres de plomb est trop dilué.

Pour le concentrer, on l'évapore d'abord dans des chaudières de plomb, puis on le distille dans des alambics de verre ou de platine; on met de côté les portions qui distillent et qui sont diluées, et on recueille ce qui reste dans les alambics quand la densité a atteint la valeur 1,84.

Propriétés physiques. — C'est un liquide huileux, incolore et sans odeur, de densité 1,837 à 15°. Il se solidifie à + 10°,5 et bout à 338°.

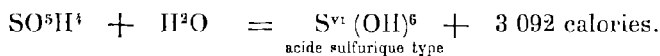
L'acide concentré du commerce contient 95-96 p. 100 de SO^4H^2 ; sa densité est 1,84 à 12°. Il se solidifie à — 34° et commence à bouillir à 323°.

L'acide sulfurique se combine avec une grande énergie avec l'eau :



Ce liquide se solidifie à — 8° en prismes rhombiques obliques, d'une densité de 1,788, et bout à 284°.

L'acide monohydraté se combine à son tour avec l'eau en donnant l'acide sulfurique *type* :



L'acide sulfurique mis en contact avec la glace produit des phénomènes différents, suivant les proportions relatives des deux corps :

4 parties d'acide + 1 partie de glace élèvent la température à 100°
 1 partie » + 4 parties » abaissent » — 20°

Dans le premier cas, c'est le phénomène exothermique de la combinaison qui domine; dans le deuxième cas, c'est au contraire le phénomène endothermique de la fusion.

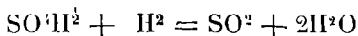
Propriétés chimiques. — Nous avons vu comment l'acide sulfurique est décomposé par le zinc, par la chaleur et par certains métalloïdes ou métaux, avec production d'hydrogène (page 44), d'oxygène (page 83), ou de bioxyde de soufre (page 120).

Les vapeurs d'acide sulfurique, en passant en même temps que l'hydrogène dans un tube chauffé au rouge, donnent naissance aux réac-

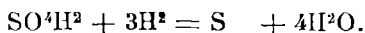
(1) Improprement nommé aussi acide monohydraté.

(2) » » » dihydraté.

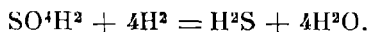
tions suivantes :



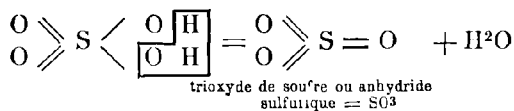
ou :



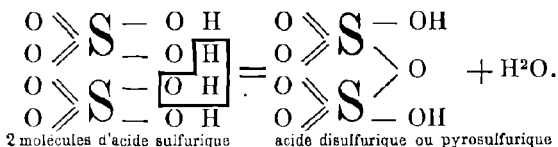
Si l'hydrogène est en grande quantité, il se forme de l'hydrogène sulfuré :



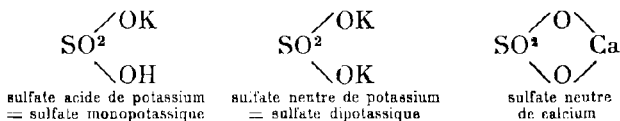
L'acide sulfurique peut se déshydrater, et par suite perdre son hydrogène sous forme d'eau, soit en totalité :



ou seulement en partie :



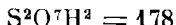
C'est un acide énergique; il attaque les tissus organiques en produisant des brûlures, carbonise le bois en lui enlevant de l'eau et forme de nombreux sels par substitution d'un métal à l'hydrogène en tout ou en partie. Ses sels se nomment *sulfates* et sont acides ou neutres :



Emploi. — L'acide sulfurique est l'un des corps les plus employés dans les laboratoires et dans l'industrie : il forme en quelque sorte la base de la technologie chimique. Il sert dans la préparation des acides azotique, chlorhydrique, acétique, etc. ; il est la base de l'industrie de la soude par le procédé Leblanc. Il s'emploie dans les piles, en galvanoplastie, dans l'affinage des métaux précieux, etc.

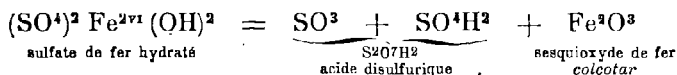
ACIDE DISULFURIQUE

(Acide sulfurique de Nordhausen)

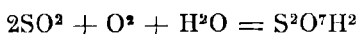


On le prépare surtout à Nordhausen en Saxe et en Bohême, en calcinant le sulfate de fer, que l'on obtient par l'oxydation des pyrites au contact de l'air et de l'eau.

Le résultat de cette oxydation est un mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique hydraté qui, calciné dans des cylindres de terre B (fig. 96), dégage l'acide disulfurique, qui se condense dans les vases A. La réaction peut être représentée de la manière suivante :



On peut encore le préparer en mélangeant directement l'anhydride sulfurique avec l'acide sulfurique, ou, enfin, par le procédé de *Winkler* (employé en Allemagne), en faisant passer un mélange de bioxyde de soufre et d'oxygène sur de la mousse de platine ou mieux de l'amiante platinée :



Si les gaz employés étaient absolument secs, il se ferait de l'anhydride sulfurique.

Propriétés physiques et chimiques. — C'est un corps cristallisé qui fond à 35°, bout au-dessous de 100°, en donnant des vapeurs d'anhydride sulfurique. Il fume à l'air parce qu'il contient d'ordinaire un excès d'anhydride sulfurique; c'est pour cela qu'on le nomme *acide sulfurique fumant*.

Ses sels se nomment *disulfates* ou *pyrosulfates* et se préparent par la calcination des sulfates acides.

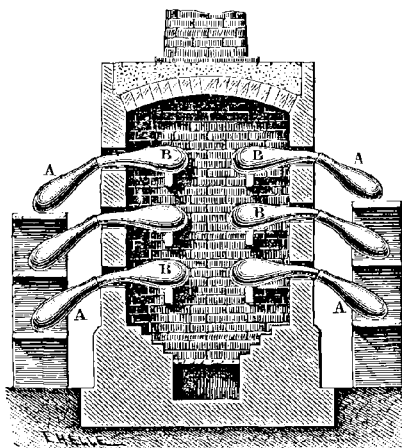
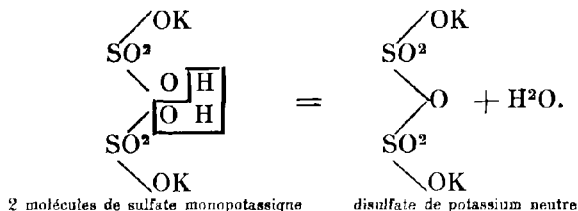
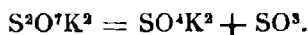


FIG. 96. — Préparation de l'acide disulfurique.

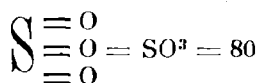


A une température plus élevée, les disulfates se décomposent en sulfates neutres et anhydride sulfurique :

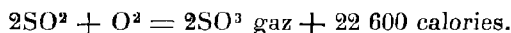


Emploi. — Il s'emploie dans l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron (alizarine), au lieu de l'acide sulfurique, parce qu'il ne contient pas de composés nitreux. Il sert pour la même raison à dissoudre l'*indigo*.

TRIOXYDE DE SOUFRE = ANHYDRIDE SULFURIQUE



L'anhydride sulfurique se forme, comme nous l'avons vu, quand on fait passer un mélange de SO_2 et d'O bien secs sur de la mousse de platine, ou mieux de l'amiante platinée (Winkler) :



On peut le préparer en déshydratant l'hydrate SO_4H_2 par l'anhydride phosphorique (Berthelot).

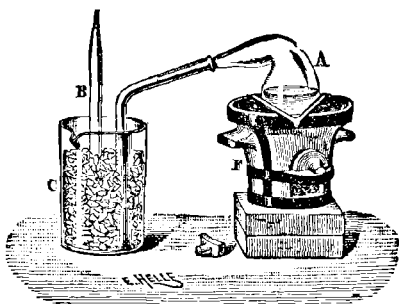


FIG. 97. — Préparation de l'anhydride sulfurique.

On le prépare ordinairement en faisant bouillir de l'acide pyrosulfurique (acide de Nordhausen) dans une cornue de verre ; on condense les vapeurs dans un tube en U ou un matras entouré d'un mélange réfrigérant (*fig. 97*).

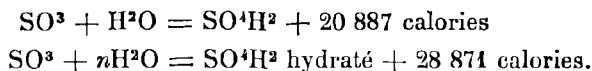
Depuis quelque temps on le prépare en décomposant par la chaleur le sulfate acide de potassium [voir *Acide disulfurique*] préalablement desséché. On obtient du sulfate neutre que l'on transforme de nouveau en sulfate acide par l'acide sulfurique.

Propriétés physiques et chimiques. — L'anhydride sulfurique se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses de couleur blanche, fondant à 16° et bouillant à 46° . Quelque temps après la préparation, elles ne fondent plus qu'à 100° , ce qui dénote une modification des molécules, qui semblent se transformer en d'autres plus complexes, comme :

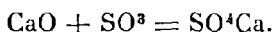


L'anhydride sulfurique se combine énergiquement avec l'eau en se transformant en SO_4H_2 . Projeté dans l'eau, il fait entendre un bruit analogue à celui qu'y produit un fer rouge, en développant beaucoup

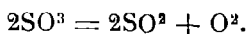
de chaleur :



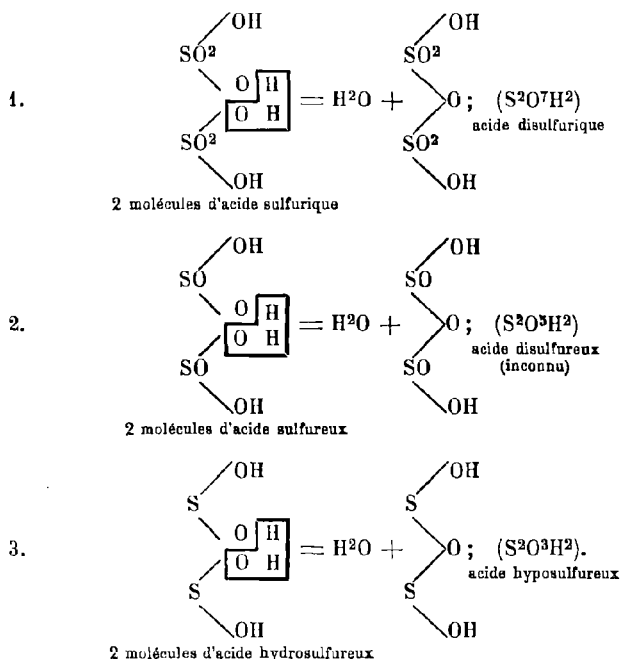
Il répand à l'air d'épaisses fumées blanches d'hydrate qui se condense en forme de brouillard. Sa vapeur se combine avec incandescence avec certains oxydes métalliques légèrement chauffés.



Au rouge il se décompose partiellement :

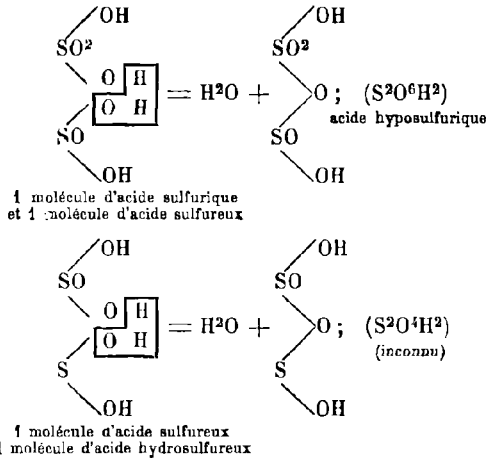


Nous avons vu que deux molécules d'acide sulfurique peuvent donner l'acide disulfurique. Le même fait peut se produire avec les autres acides du soufre :

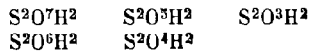


Ce dernier acide forme des sels appelés *hyposulfites*, parmi lesquels l'hyposulfite de sodium est employé en photographie, parce qu'il dissout les chlorure et bromure d'argent.

Les déshydratations peuvent avoir lieu entre des molécules différentes :

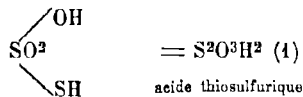


C'est là un moyen de se rendre compte de la constitution de ces diacides bibasiques, parmi lesquels trois sont connus et qui diffèrent les uns des autres par le nombre d'atomes d'oxygène qu'ils renferment.

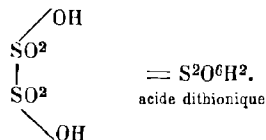


A côté de cette série on en connaît une autre nommée *série thionique* dont on peut concevoir l'existence par les considérations suivantes :

1° Un OH de l'acide sulfurique est remplacé par un SH (sulphydrique). Exemple :

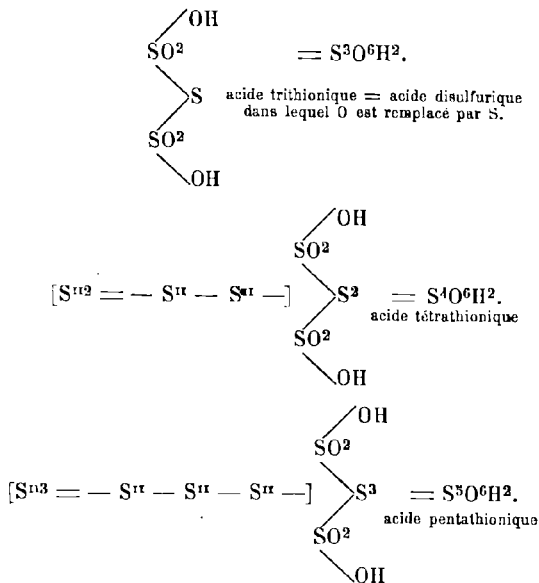


2° Deux molécules de SO^4H^2 perdent chacune un OH et se soudent entre elles par la valence restée libre :

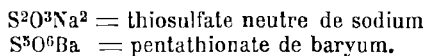


(1) L'acide thiosulfurique et l'acide hyposulfureux (page 133), qui ont la même composition, diffèrent seulement par le mode de groupement des atomes dans la molécule. Ce sont des corps isomères.

3° Les deux molécules sont soudées par l'intermédiaire d'un, deux ou trois atomes de soufre :

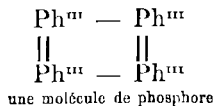
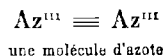


Tous ces acides donnent des sels par substitution des *métaux* à leur hydrogène. Ces sels se nomment *thionates*. On connaît, par exemple :



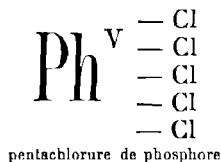
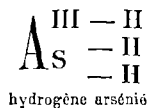
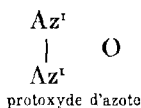
FAMILLE III. — Elle comprend les corps suivants : Az, Ph, As, Sb et Bi.

L'azote se distingue des autres corps de cette famille parce que sa molécule est formée de deux atomes, tandis que les autres ont chacun quatre atomes dans la molécule :



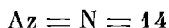
Tous ces corps ont une valence impaire ; ils sont le plus souvent

trivalents, parfois *pentavalents*, et seulement par exception *monovalents*.



Leurs composés avec H et O ont une grande ressemblance entre eux. L'antimoine et le bismuth diffèrent cependant des autres par leurs propriétés physiques et se rapprochent des métaux.

AZOTE (NITROGÈNE)



Historique. — En 1669, *Mayow*, en brûlant des corps gras dans une atmosphère limitée, observa qu'une partie de celle-ci n'entrait pas en combinaison. *Hawksbee*, en 1740, observa le même fait et isola l'azote par l'oxydation des métaux combustibles dans une atmosphère limitée. Enfin ce corps a été isolé définitivement, en 1772, par *Rutherford*. *Lavoisier* lui a donné le nom qu'il porte, pour indiquer qu'il ne peut entretenir la vie.

État naturel. — Il existe à l'état libre en grande quantité dans l'air atmosphérique qui est formé en volume de $\frac{4}{5}$ d'azote et de $\frac{1}{5}$ d'oxygène. Il entre dans la composition d'un grand nombre de tissus végétaux et surtout animaux. Il se trouve encore dans la terre, dans l'atmosphère et dans certaines eaux sous la forme de sels ammoniacaux et d'acides azoteux et azotique.

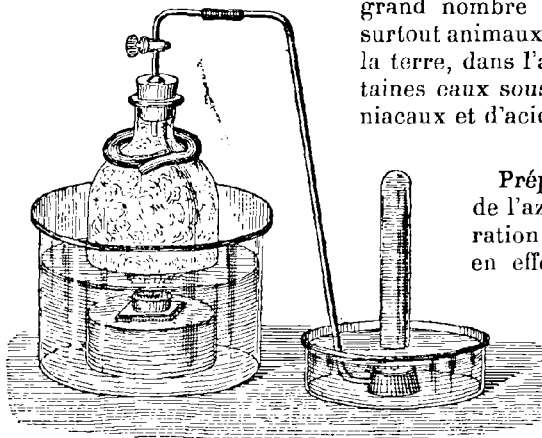


FIG. 98. — Préparation de l'azote par le phosphore.

Préparation. — L'extraction de l'azote de l'air est une opération des plus faciles ; il existe, en effet, un grand nombre de corps capables d'absorber l'oxygène de l'air et de mettre l'azote en liberté. On emploie d'ordinaire le phosphore ou le cuivre :

1° Sous une cloche pleine d'air, reposant sur la cuve à eau, on introduit un flotteur en liège qui porte une coupelle dans laquelle on enflamme un morceau de phosphore (fig. 98).

Le phosphore se combine avec l'oxygène en formant de l'anhydride phosphorique qui se dissout dans l'eau, et l'azote reste seul. Le vide

produit par la combinaison de l'oxygène est rempli par l'eau qui s'élève dans la cloche :

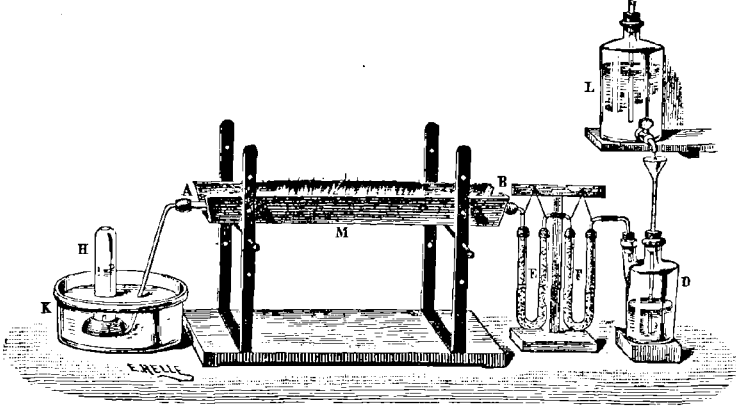


FIG. 99. — Préparation de l'azote par le cuivre.

2° L'azote peut être isolé par l'action du cuivre sur l'air à chaud.

On emploie pour cela la disposition suivante : en faisant couler goutte à goutte l'eau du flacon L dans le flacon D (fig. 99), on chasse l'air contenu dans ce dernier dans les tubes en U, E et F, où il se dessèche en passant sur de la ponce sulfurique; puis cet air passe sur du cuivre contenu dans le tube M, que l'on chauffe au rouge sombre et dans lequel il se débarrasse de son oxygène. L'azote se recueille en H sur l'eau. Le courant d'air doit être extrêmement lent.

3° On peut encore employer le cuivre à froid en présence de l'ammoniac, qui facilite l'oxydation du cuivre (Berthelot).

Dans un grand flacon on introduit de la tournure de cuivre que l'on recouvre d'une dissolution de gaz ammoniac. Au bout de quelques heures, l'oxygène est absorbé, on recueille l'azote par déplacement au moyen du tube d'entonnoir (fig. 100).

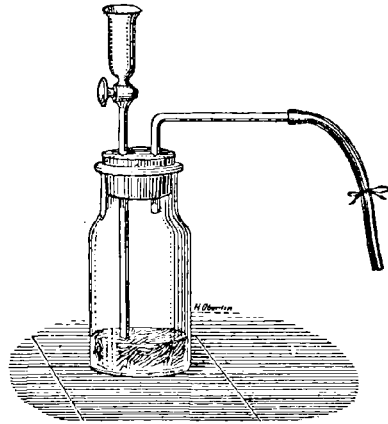
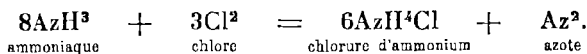


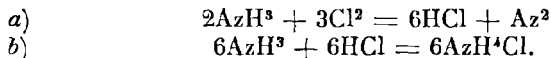
FIG. 100. — Préparation de l'azote par l'action du cuivre sur l'air en présence de l'ammoniaque.

On peut encore préparer l'azote par des procédés indirects :

1° En faisant agir le chlore sur l'ammoniaque :



La réaction passe par les phases suivantes :



L'ammoniaque doit être en excès vis-à-vis du chlore, car dans le cas contraire le chlore se combine avec l'azote et forme du chlorure d'azote AzCl^3 , corps extrêmement détonant.

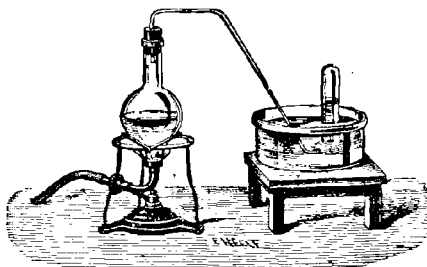
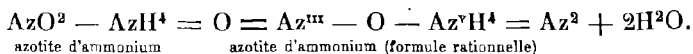


FIG. 101. — Préparation de l'azote par AzO^2AzH^4 .

2° Le meilleur procédé de préparation consiste à chauffer une solution concentrée d'azotite d'ammonium dans une cornue de verre (fig. 101). L'azote se recueille sur la cuve à l'eau :



Propriétés physiques. — L'azote est gaz un incolore, inodore et sans saveur ; il a pour densité 0,972. Un litre d'azote pèse donc 1 gr. 263, c'est-à-dire qu'il est quatorze fois plus lourd que l'hydrogène. Il a été liquéfié en 1878 à -136° sous la pression de 150 atmosphères (Cailletet). A l'état liquide il est incolore, a une densité de 0,885 (à -194°), bout à -194° sous la pression d'une atmosphère et se solidifie à -214° . Un litre d'eau dissout 20 centimètres cubes d'azote à 0° .

Propriétés chimiques. — L'azote ne se combine directement à la température ordinaire avec aucun corps simple ou composé ; mais, à température élevée, il se combine directement avec quelques corps simples, tels que Bo, Si, Mg, Al, Fe (Deville, Wöhler et Roscoe). Sous l'influence des étincelles électriques, l'azote se combine directement avec l'oxygène, en produisant divers oxydes. Si l'on introduit dans un eudiomètre (fig. 102) un mélange de Az et O, et qu'on y fasse passer une série d'étincelles électriques, le tube prend une couleur rougeâtre (AzO^2), et le volume des gaz diminue.

On peut encore montrer de la façon suivante la production des vapeurs nitreuses : on fait passer dans les flacons BB' un courant d'air humide,

en même temps qu'on produit en A une série de décharges électriques au moyen des conducteurs C et C'. En D, on place une solution de sulfate de fer qui se colore en brun sous l'influence des vapeurs nitreuses qui se sont formées en A (fig. 103).

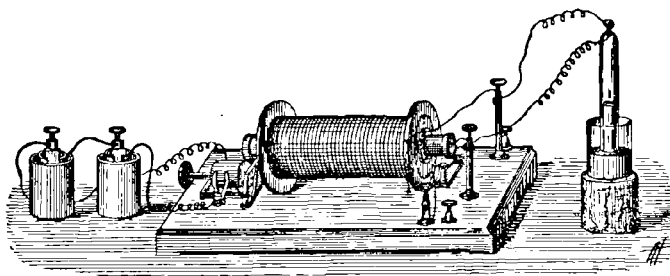
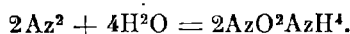


FIG. 102. — Combinaison de Az et O par l'étincelle.

Sous l'influence d'étincelles produites par une bobine Ruhmkorff puissante, l'azote se combine avec l'eau au bout de huit à dix heures, pour donner de l'azotite d'ammonium (Berthelot) :



C'est par une réaction analogue que l'azote de l'atmosphère se combine avec O et la vapeur d'eau pour donner de l'azotite et de l'azotate

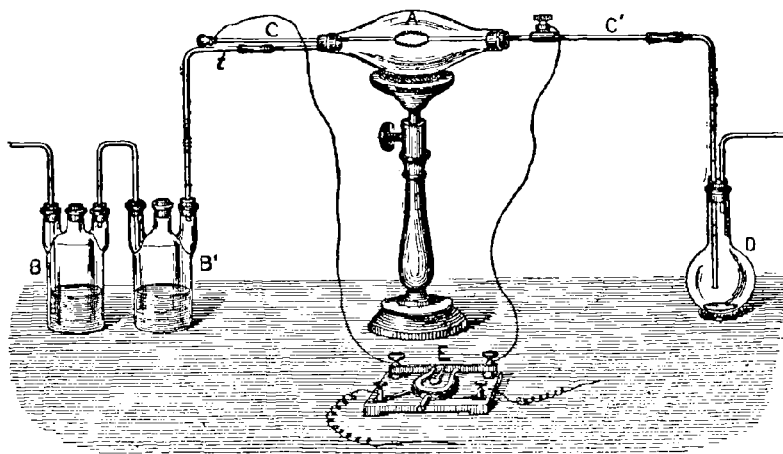


FIG. 103. — Production de vapeurs nitreuses par l'étincelle électrique.

d'ammonium sous l'influence des décharges électriques des orages; ces corps se retrouvent en dissolution dans l'eau de pluie.

M. Berthelot a combiné directement Az avec H sous l'influence de l'effluve.

Enfin M. Berthelot a réussi à combiner, sous l'influence de l'effluve, l'azote avec quelques substances organiques, comme : le benzène, la cellulose, la dextrine, etc.

AIR

Historique. — *Aristote* et ses disciples admettaient que la terre, l'eau, le feu et l'air sont quatre éléments qui peuvent se transformer l'un dans l'autre. *Paracelse* croyait que l'air est formé d'eau et de feu.

En 1630, *Jean Rey* observa le premier que les métaux chauffés au contact de l'air augmentent de poids ; il admettait qu'une partie de l'air se fixe sur ces métaux pour les transformer en chaux (oxydes). *Mayow*, en 1669, exprime d'une manière nette l'idée qu'il existe dans l'air des particules par lesquelles la nitrification s'opère, les métaux s'oxydent et qui sont nécessaires à la combustion et à la respiration. Enfin c'est aux travaux de *Rutherford*, *Priestley* et surtout de *Lavoisier* (1772) que l'on doit de connaître la véritable composition de l'air.

Propriétés. — L'air est un gaz incolore, inodore et sans saveur. Un litre d'air pèse (à 0° et 760^{mm}) 1 gr. 293 ; il est donc sept cent soixante-treize fois plus léger que l'eau et 14,5 fois plus lourd que l'hydrogène. Les propriétés physiques (solubilité, indice de réfraction, etc.), ainsi que les propriétés chimiques de l'air, sont en rapport avec la nature des corps dont il est formé.

Composition de l'air. — L'air est un mélange de plusieurs corps ; les éléments fondamentaux sont l'oxygène et l'azote, qui y existent dans les proportions suivantes :

	en volume	en poids
Oxygène	20,93 0/0	23 0/0
Azote.	79,07 0/0	77 0/0

Outre ces éléments essentiels, l'air contient encore :

1° Des gaz, savoir : de l'*ozone* dans la proportion de 9 à 250 milligrammes pour 100 mètres cubes, dans les campagnes ; dans le voisinage des villes (observatoire de Montsouris, Paris) on y trouve seulement : 2 milligrammes d'*ozone* pour 100 mètres cubes d'air ($\frac{1}{63\ 000}$ en poids) ;

Du *bioxyde de carbone*, dont la quantité varie de 26,63 (station du cap Horn) jusqu'à 31,19 à Paris, pour 100 000 volumes d'air, c'est-à-dire une moyenne de 0,0003 en volume ;

De la *vapeur d'eau* en quantité variable avec la température ;

De l'*ammoniaque* en petite quantité (0 gr. 002 dans 1 mètre cube d'air) ;

Une petite quantité d'*acides azoteux et azotique* ; des traces de gaz hydrocarbonés, ainsi que de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, surtout dans l'atmosphère des villes manufacturières ;

2° Des particules solides en suspension, savoir : des cristaux de chlorure de sodium (particulièrement près du rivage de la mer), du sulfate de calcium, du sulfate de sodium (0 gr. 01 pour 1 litre d'eau de pluie) et des poussières, parmi lesquelles des particules ferrugineuses d'origine météorique et des organismes vivants (moisissures et bactéries). Tous ces corps solides sont visibles quand un rayon lumineux traverse l'atmosphère d'une chambre noire.

Nous passerons en revue les procédés employés pour déterminer les proportions des principales substances contenues dans l'air, en commençant par ses éléments essentiels.

Analyse de l'air. — *Dosage de l'oxygène et de l'azote.* — L'analyse de l'air a été faite pour la première fois par Lavoisier, en 1777, dans une expérience restée célèbre. Une cornue A dont le col deux fois recourbé B, aboutit sous une cloche C reposant sur le mercure (*fig. 104*), contient une certaine quantité de ce métal : dans cet appareil se trouve isolée une masse d'air dont le volume et la pression peuvent être connus. Après avoir fait monter par aspiration le mercure à un niveau un peu plus élevé dans la cloche que dans la cuve, on chauffe le mercure de la cornue un peu au-dessous de son point d'ébullition, pendant douze jours consécutifs. Dès le troisième jour, le volume de l'air diminua, en même temps que la surface du mercure se recouvrait de pellicules rouges dont le nombre augmenta jusqu'au septième jour. Au bout de douze jours, l'appareil étant refroidi, le volume de l'air avait diminué des 17 centièmes environ de sa valeur primitive, et le gaz restant était de l'azote.

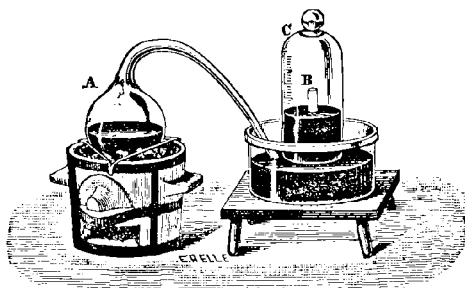


FIG. 104. — Analyse de l'air, par Lavoisier.

Après avoir ainsi fait l'analyse de l'air, Lavoisier compléta son expérience en en faisant la synthèse ; pour cela, la substance rouge formée à la surface du mercure (oxyde de mercure) fut recueillie et chauffée dans une petite cornue : elle fournit par sa décomposition du mercure métallique et un gaz qui était de l'oxygène. Ce gaz enfin mélangé à l'azote de la première opération reconstitua l'air avec toutes ses propriétés.

Cette expérience, malgré l'intérêt historique qui s'y attache, ne donne qu'une valeur, très éloignée de la vérité, de la composition de

l'air. On a dû, pour faire l'analyse exacte de l'air, employer des méthodes à la fois plus simples et plus précises. Elles sont au nombre de deux : 1° la méthode en volume ; 2° la méthode en poids.

1° *Analyse de l'air en volume.* — La méthode repose sur le principe suivant : dans un vase approprié on introduit un volume connu d'air, puis un corps capable d'absorber l'oxygène ; on mesure le volume de l'azote restant : le volume de l'oxygène s'obtient par différence.

On peut employer par cette méthode différents procédés qui diffèrent par la nature du corps destiné à absorber l'oxygène ; on emploie ordinairement comme absorbants le phosphore, l'hydrogène, le cuivre, l'hydrosulfite de sodium, le phénetriol (acide pyrogallique), etc.

A. *Analyse par le phosphore à froid.* — Un volume déterminé d'air saturé de vapeur d'eau est introduit dans un tube gradué A (fig. 105) sur le mercure. On y introduit un bâton de Ph ; au bout de quelque temps, le phosphore a absorbé l'oxygène en formant de l'acide phosphoreux. On mesure alors le volume de l'azote restant. On opère d'une façon analogue avec le phénetriol en présence de l'hydrate de potassium (fig. 106).

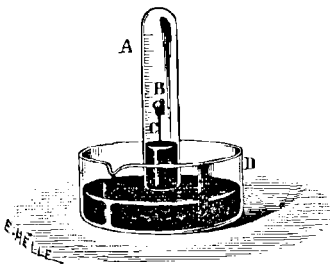


FIG. 105. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

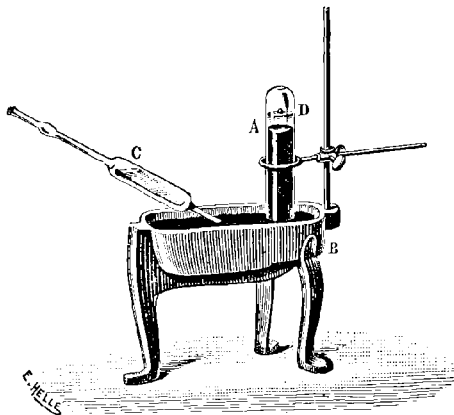


FIG. 106. — Analyse de l'air par le phénetriol en présence de l'hydrate de K^3 .

B. L'analyse de l'air peut aussi se faire avec le phosphore à chaud (fig. 107).

C. *Analyse eudiométrique* (fig. 108). — On introduit dans un eudiomètre à eau ou à mercure 100 centimètres cubes d'air et 100 centimètres cubes d'hydrogène. Après le passage de l'étincelle électrique, le volume diminue de 63 centimètres cubes, et il reste dans l'eudiomètre 137 centimètres cubes de gaz. Les 63 volumes disparus sous forme d'eau contiennent 21 centimètres cubes d'oxygène, par conséquent les 100 centimètres cubes d'air contenaient 21 centimètres cubes d'O et 79 centimètres cubes d'azote.

2° *Analyse en poids.* — Elle a été faite en 1840 par *Dumas et Boussingault* en faisant passer un courant d'air sur du cuivre chauffé au rouge : l'augmentation de poids du cuivre donne le poids de l'oxygène, et l'azote est pesé directement. L'appareil qu'ils ont employé est représenté (fig. 109).

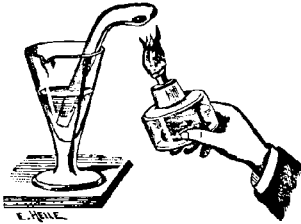


FIG. 107. — Analyse de l'air par le phosphore à chaud.

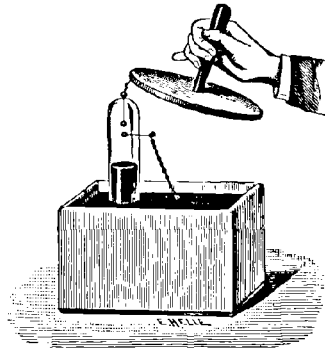


FIG. 108. — Analyse eudiométrique de l'air.

Un ballon de verre B d'une dizaine de litres de capacité, muni d'une monture à robinet, communique avec un tube TT, muni lui aussi de deux robinets, et contenant de la tournure de cuivre ; à la suite du tube se

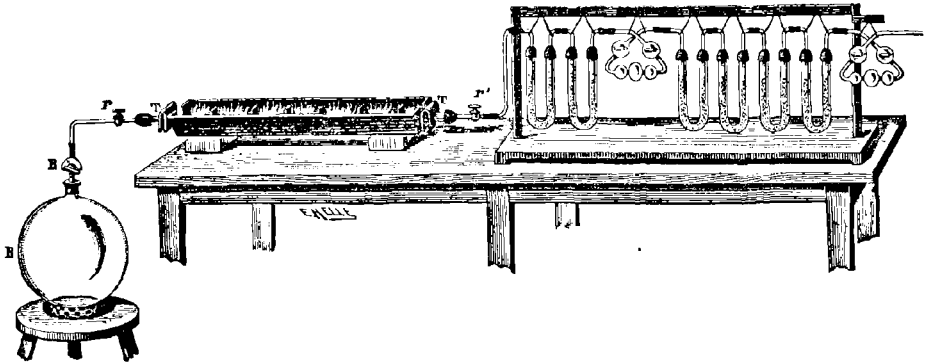


FIG. 109. — Analyse de l'air en poids (Dumas et Boussingault).

trouve une série de tubes destinés à débarrasser l'air de la vapeur d'eau et du bioxyde de carbone qu'il contient. Le premier tube de Liebig (à droite) et les deux premiers tubes en U contiennent une solution de potasse ; les deux autres contiennent de la potasse en morceaux. Dans le second tube de Liebig se trouve de l'acide sulfurique concentré, et

dans les deux derniers tubes en U de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Après avoir fait le vide dans le ballon et dans le tube, on les tare séparément, et on monte l'appareil ; puis on chauffe le tube TT au rouge et on ouvre un peu le robinet r' de façon à laisser rentrer l'air bulle à bulle. Quand le gaz cesse de passer, on ouvre complètement le robinet r , et légèrement le robinet R qui est muni d'un cadran. Quand le ballon A est plein de gaz, on ferme tous les robinets, et on reporte le ballon et le tube séparément sur la balance. Soient P et p l'augmentation de poids qu'ils ont respectivement éprouvée: P représente le poids de l'azote contenu dans le ballon ; p est le poids de l'oxygène augmenté du poids de l'azote contenu dans le tube : on fait alors le vide dans le tube, il faut un poids $p' < p$ pour rétablir l'équilibre; p' est le poids de l'oxygène contenu dans l'air qui a passé ; quant au poids de l'azote, il est $P + p - p'$. Ils ont trouvé pour la composition en poids :

Oxygène.	23	}	100
Azote	77		

Dosage du bioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. — On se sert d'un aspirateur V (fig. 110), d'une capacité de 50 litres environ, qu'on remplit d'eau ; en laissant écouler cette eau par le robinet r , on fait passer dans les tubes en U, disposés à la suite de l'aspirateur, un volume d'air

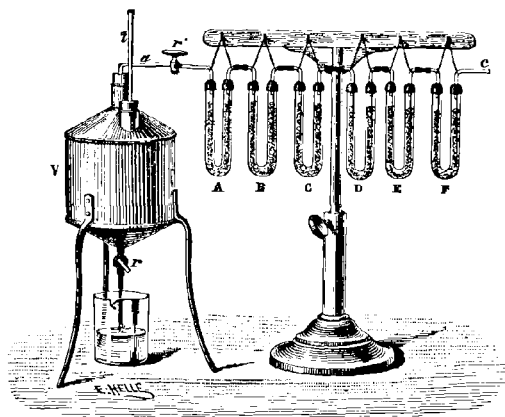


FIG. 110. — Dosage du bioxyde de carbone et de la vapeur d'eau dans l'air.

égal au volume de l'aspirateur. Cet air se dépouille de sa vapeur d'eau dans les tubes F et E, garnis de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, et tout son bioxyde de carbone est retenu dans les tubes D et C contenant des morceaux de potasse. Les deux derniers, A et B, contiennent de la ponce sulfurique destinée à empêcher la vapeur d'eau de l'aspirateur de refluer dans les tubes et de fausser les résultats.

Les tubes F et E d'une part, D et C d'autre part, ayant été tarés

séparément, on détermine à la fin de l'expérience leur augmentation de poids, ce qui donne le poids de CO^2 et de H^2O qui se trouvait dans les 50 litres d'air à la température (indiquée par le thermomètre t), et sous la pression extérieure au moment de l'expérience.

De nombreux dosages de bioxyde de carbone faits par ce procédé ont montré que la proportion de ce gaz varie entre 3 et 4 dix-millièmes; elle diminue quand on s'élève dans l'air, elle augmente dans le voisinage des villes. L'air qui est au contact de la mer en contient moins que l'atmosphère des plaines. Mais ce qui est remarquable, c'est que la proportion de CO^2 n'augmente pas graduellement, malgré les causes qui tendent à diminuer de plus en plus la proportion d'oxygène de l'air et à remplacer ce gaz par CO^2 (combustions, décomposition des végétaux, putréfactions, respirations des êtres vivants).

Cela tient d'abord à la masse énorme de l'atmosphère, et ensuite à ce que les parties vertes des végétaux, sous l'action de la lumière solaire, et grâce à la chlorophylle qu'elles contiennent, décomposent CO^2 , fixent le carbone dans les tissus et exhalent l'oxygène. Il existe, de plus, en dissolution dans l'eau, un corps qui joue le rôle de régulateur vis-à-vis de la proportion de CO^2 dans l'air, c'est le bicarbonate de calcium. On conçoit en effet que, lorsque la proportion de CO^2 tend à diminuer, ce corps se dissocie et dégage du bioxyde de carbone; le carbonate neutre de Ca fixe, au contraire, ce gaz quand la proportion de CO^2 tend à augmenter.

Organismes de l'air. — *Pasteur* est le premier qui se soit occupé de l'étude des organismes de l'air. Pour les recueillir, on emploie un aspirateur imaginé par *M. Miquel*, directeur de l'Observatoire de *Montsouris*. Ce petit appareil (fig. 114) a la forme d'une corne dont l'embouchure est tournée vers le bas; on peut le placer à diverses hauteurs au-dessus du sol. Dans la partie rétrécie on place un tampon de coton imbibé de glycérine. On fait passer sans agitation 1 mètre cube d'air. Toutes les poussières minérales ou végétales, qui flottent dans l'air ainsi que les spores des moisissures, des algues et des bactéries, sont retenues par la glycérine et peuvent

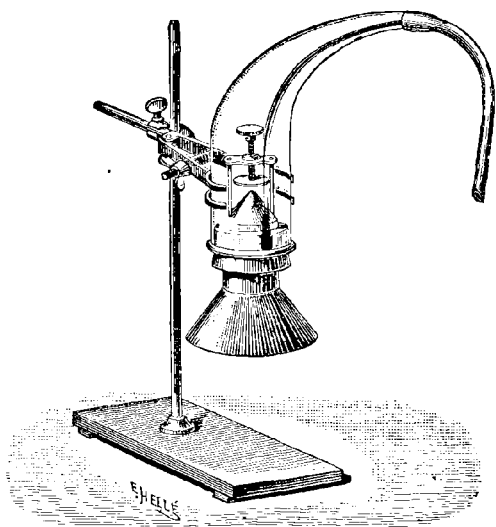


FIG. 114. — Aspirateur de M. Miquel.

être observées à un fort grossissement, après qu'on les a délayées dans l'eau.

Le nombre des germes végétaux qui appartiennent aux moisissures et celui des bactéries augmentent dans les mois d'été.

	Moyenne pour un mètre cube d'air	
	moisissures	bactéries
Hiver	660	433
Printemps.	1 670	825
Été	2 280	1 083
Automne	1 080	631

Leur nombre varie également avec les localités :

Parc de Montsouris.	2 700	738
Air d'hôpital (Hôtel-Dieu)	4 800	6 300
Air des égouts de Paris.	17 000	1 060

Un gramme de poussière peut contenir dix millions de ces organismes dans les rues bien nettoyées et jusqu'à cinq milliards dans celles qui sont malpropres.

Propriétés chimiques. — L'air, par l'oxygène qu'il contient, entretient la vie des êtres vivants et rend la combustion possible. De sa pureté dépend la bonne santé des êtres qui y vivent.



FIG. 112. — Torules ou ferments de l'air.



FIG. 113. — Diplococcus.



FIG. 114. — Bactéries.

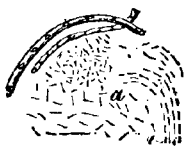


FIG. 115. — Bacilles.



FIG. 116. — Vibrions.

L'air est un mélange et non une combinaison. Cela résulte des remarques suivantes :

1° Les volumes d'O et d'Az qu'il contient sont entre eux dans un rapport qui ne présente aucune simplicité (20,8 O — 79,2 Az), tandis

que dans les combinaisons (lois de Gay-Lussac) ce rapport est toujours très simple ;

2° Le mélange d'O et d'Az dans les proportions où ces gaz existent dans l'air n'est accompagné d'aucun dégagement de chaleur ;

3° Quand l'air se dissout dans l'eau, il n'a pas de coefficient de solubilité propre. Chacun des deux gaz se dissout individuellement conformément aux lois de la solubilité. Ainsi l'air extrait de l'eau contient plus d'O et moins d'azote que l'air atmosphérique.

A — 200° l'atmosphère se transformerait en une couche liquide (composée d'azote et d'oxygène), et dont l'épaisseur serait d'environ 11^m,50 sur la surface de la terre (Dewar, Londres).

PHOSPHORE

On connaît trois états allotropiques de ce corps :

Le *phosphore ordinaire*, le *phosphore rouge* et le *phosphore noir* (dit *métallique*).

1. — *Phosphore ordinaire.*



Historique. — Il a été découvert en 1669 par *Brandt*, usurier et alchimiste de Hambourg, qui l'obtint en calcinant à haute température le résidu de l'évaporation des urines putréfiées ; ce procédé a été tenu secret. *Kunckel*, chimiste de Wiltemberg, et *Boyle*, en Angleterre, réussirent de leur côté à l'extraire de l'urine. En 1769, *Gahn* le découvrit dans la cendre des os, et *Scheele* indiqua pour son extraction un procédé qu'on suit encore aujourd'hui.

État naturel. — Le phosphore n'existe pas à l'état libre, mais on le trouve à l'état de phosphate de fer, de magnésium et surtout de calcium. Ce dernier existe en grande quantité dans les terrains secondaires (*lias* et *crétacé*) : il provient des os des mammifères, des oiseaux et des reptiles gigantesques qui existaient à cette époque. Récemment on a trouvé de grandes quantités de phosphate de calcium dans le département de la Somme et dans la Floride (Amérique). Les variétés les plus répandues sont l'*apatite*, qui contient 80 0/0 de phosphate neutre de calcium, avec du fluorure de Ca ; la *phosphorite*, 50-90 p. 100.

Le phosphore existe dans les os des animaux sous la forme de phosphate neutre de calcium ; il existe également dans la substance cérébrale (lécithine), dans les liquides de l'organisme (lait, sang), à l'état de phosphate de sodium ; dans l'urine putréfiée, à l'état de phosphate double de sodium et d'ammonium (sel de phosphore) et dans certains tissus végétaux (graines).

Préparation. — On l'extrait généralement des os et plus rarement de certains phosphates minéraux.

Les os des mammifères sont composés :

1° D'une substance organique, l'osseiné (30-40 p. 100) ;

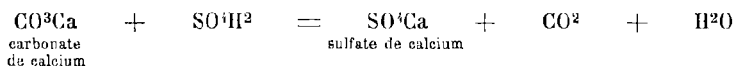
2° D'une substance minérale composée elle-même de carbonate (10 p. 100), de phosphate (85 p. 100) et de fluorure de calcium (4 p. 100), avec un peu de phosphate de Mg.

L'osseiné, qui sous l'action de l'eau à 160° se transforme en un isomère soluble, la gélatine, n'est pas sans valeur. Aussi peut-on distinguer deux modes d'extraction du phosphore, suivant que l'on se propose d'extraire seulement le phosphore, en perdant la matière organique, ou bien qu'on ait en vue la préparation simultanée du phosphore et de la gélatine (colle d'os).

A. Lorsque l'on se propose d'extraire seulement le phosphore des os, on emploie comme matière première des os provenant des ateliers d'équarrissage ou encore le noir animal épuisé des raffineries de sucre.

Ces os sont calcinés dans des fours de façon à brûler la matière organique, ce qui donne la cendre d'os que l'on pulvérise et que l'on traite par l'acide sulfurique dans des bassins doublés de plomb.

L'acide sulfurique décompose le carbonate de calcium :



Le phosphate tricalcique qui existe dans les os est à son tour décomposé et transformé en phosphate monocalcique (phosphate diacide)⁽¹⁾.

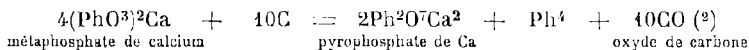


Après que le sulfate de calcium insoluble s'est précipité, on décante la liqueur claire qui est une solution de phosphate monocalcique, et on l'évapore jusqu'à consistance de sirop dans des chaudières de plomb ; puis on mélange ce sirop avec 15 p. 100 de son poids de charbon de bois, et on le calcine dans des marmites en fer, ce qui transforme le phosphate monocalcique en métaphosphate de calcium :



Après cette première calcination, le mélange est introduit dans des cylindres de terre (*fig.* 117) qui communiquent avec un tube extérieur commun C et chauffé au rouge vif.

Sous l'action de la chaleur, le métaphosphate de calcium se décompose en pyrophosphate de Ca, $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{Ca}^2$, et en acide phosphorique qui est lui-même réduit par le charbon en oxyde de carbone et en phosphore qui distille et se condense dans le vase R contenant de l'eau :

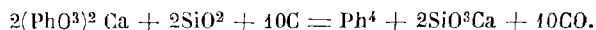


(1) Il convient de n'étudier cette préparation qu'après avoir vu les composés oxygénés du phosphore.

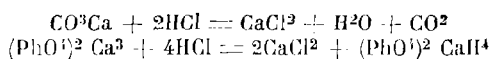
(2) Cette réaction a été écrite en prenant 4 molécules de métaphosphate, quoique l'on puisse l'écrire avec 2 molécules, parce que la molécule de phosphore Ph^4 contient 4 atomes.

On voit que ce procédé ne donne que la moitié du phosphore contenu dans le métaphosphate.

Aussi Wœhler a-t-il proposé, pour obtenir tout le phosphore des os, de calcaire le métaphosphate de calcium avec un mélange de charbon et de silice, les autres opérations étant les mêmes. Il se forme alors du silicate de calcium :



B. Quand on se propose d'extraire à la fois le phosphore et la colle d'os (procédé de Fleck), il faut employer des os frais préalablement dégraissés. On les traite par HCl, qui dissout la matière minérale et laisse la matière organique qui conserve la forme de l'os :



Pour séparer le phosphate monocalcique du chlorure de calcium, on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle marque 30° Baumé : alors le phosphate cristallise par refroidissement. Les cristaux recueillis et égouttés sont mélangés avec du charbon de bois.

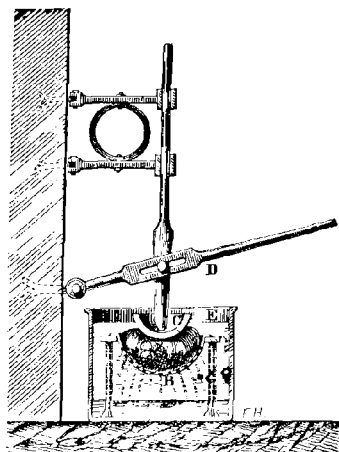
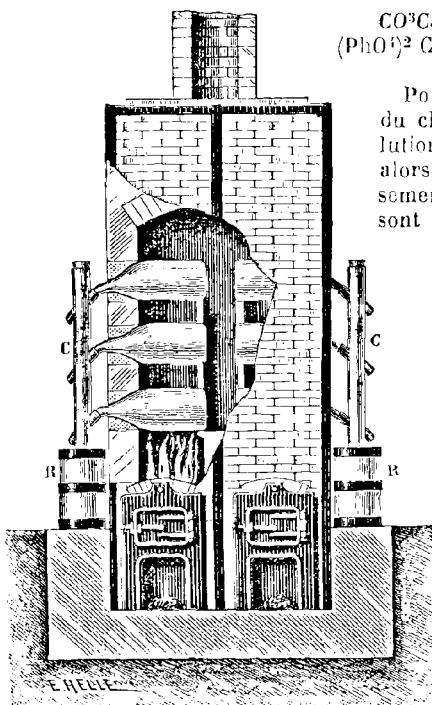


Fig. 117. — Extraction du phosphore. Fig. 118. — Purification du phosphore.

L'opération se termine comme dans le premier procédé.

Quant à la matière organique, on la fait bouillir pendant quelques heures dans un autoclave avec de l'eau : elle se dissout et par refroidissement se prend en gelée. Puis, si on la dessèche, elle fournit un corps solide semi-transparent, plus ou moins coloré en brun qui est la colle forte.

Épuration du phosphore. — Le phosphore obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés contient des phosphures de C et de Si, et des fragments d'argile provenant des cornues. Pour le purifier, on le fond sous l'eau et on le filtre en le forçant à traverser soit une peau de chamois (*fig. 118*), soit une couche de

sable et de charbon. Enfin le phosphore est moulé en bâtons, en grains ou en disques (phosphore de Birmingham).

Propriétés physiques. — Le phosphore ordinaire est un corps solide, incolore ou d'une couleur faiblement ambrée, translucide; il peut être rayé par l'ongle quand il est pur, mais des traces de soufre le rendent cassant, ce qui arrive aussi quand on le refroidit au-dessous de 0°.

Sa densité à 10° est 1,826 — 1,84. Il cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux.

Son odeur rappelle celle de l'ail. Il fond à 44°,3 et, une fois liquide, il peut conserver cet état jusqu'à 30° (surfusion); il bout à 290°; il est insoluble dans l'eau, se dissout très peu dans l'alcool, mais est très soluble dans le sulfure de carbone et le benzène. C'est un corps vénéneux.

Propriétés chimiques. — Le phosphore est un corps combustible, il se combine facilement avec Cl, Br, I, O, S, Se, etc. Ainsi le phosphore introduit dans un flacon plein de chlore brûle à la température ordinaire en se transformant en tri ou en pentachlorure PhCl_3 ou PhCl_5 (fig. 32). Le carbone et l'azote ne se combinent pas directement avec le phosphore.

Au contact de l'oxygène à la température ordinaire, il s'oxyde lentement en se transformant en anhydride phosphoreux, lumineux dans l'obscurité. Dans l'air humide, il se transforme en un mélange d'acides phosphoreux, phosphorique et hypophosphorique (fig. 143); il se fait en même temps de l'ozone (fig. 62) et de l'azotite d'ammonium. Introduit dans un tube fermé contenant de l'air, il absorbe peu à peu l'oxygène et met l'azote en liberté. (V. *Analyse de l'air.*)

Le phosphore luit dans l'obscurité, on dit qu'il est *phosphorescent*: c'est de là que vient son nom. La phosphorescence est due à l'oxydation; pourtant il est assez remarquable que le phosphore ne luit pas dans l'oxygène pur à la pression atmosphérique. La phosphorescence ne se produit dans l'O que si ce gaz possède une tension au plus égale à celle qu'il possède dans l'air.

A 60° le phosphore s'enflamme dans l'air sec en se transformant en anhydride phosphorique qui se dissout dans l'eau, quand on opère sur la cuve à eau (fig. 119).

Par suite de la facilité avec laquelle il s'oxyde, on le conserve dans l'eau bouillie.

Il peut même brûler sous l'eau lorsque sur du phosphore fondu on fait arriver de l'oxygène au moyen d'un tube. On peut encore faire l'expérience de la manière suivante :

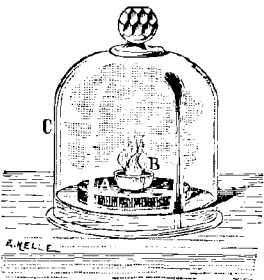


FIG. 119. — Combustion du phosphore dans l'air.

On met dans un verre plein d'eau (*fig. 120*) quelques cristaux de chlorate de potassium, puis un petit morceau de phosphore, et au moyen d'un entonnoir on introduit de l'acide sulfurique. Celui-ci décompose le chlorate de potassium et dégage du peroxyde de chlore, corps très instable et par cela même éminemment oxydant.

Les métaux se combinent avec le phosphore à chaud, en donnant des *phosphures*; le platine même est attaqué dans ces conditions.

2. — Phosphore rouge (*amorphe*).

Il a été préparé par Schroëter, qui l'a obtenu en faisant chauffer en vase clos à 250° du phosphore ordinaire pendant plusieurs heures (*fig. 121*); il se produit encore quand le phosphore ordi-

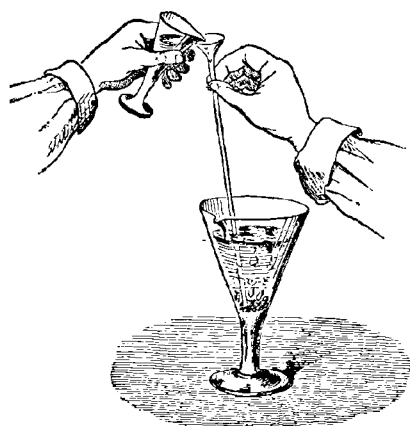


FIG. 120. — Combustion du phosphore sous l'eau.

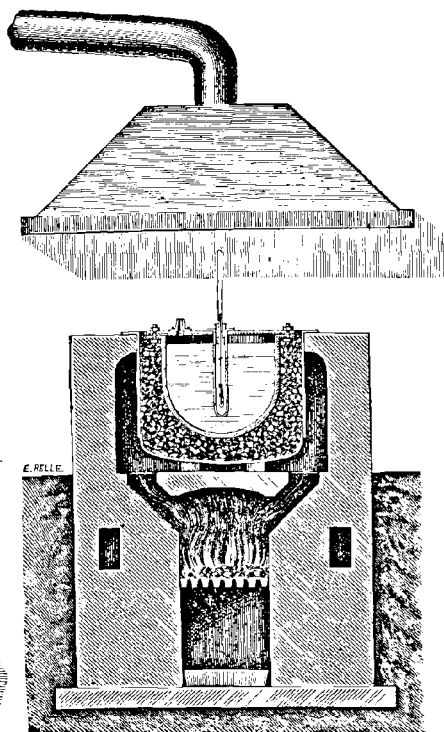
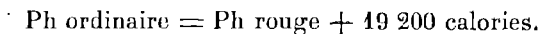


FIG. 121. — Préparation du phosphore rouge.

naire est exposé à la lumière solaire et dans un certain nombre de réactions où le phosphore ordinaire se trouve en excès. Cette transformation s'opère avec perte de chaleur :



Le phosphore rouge est un corps solide amorphe, rouge foncé, insoluble dans le sulfure de carbone et les lessives alcalines; il n'est pas vénéneux, comme le phosphore ordinaire. Sa densité est 2,148. Il se transforme en vapeurs à 260°, sous la pression ordinaire; ces vapeurs en se condensant se transforment en phosphore ordinaire.

Propriétés chimiques. — Il n'est pas lumineux dans l'obscurité et ne s'enflamme qu'à partir de 260°, température à laquelle il se transforme en phosphore ordinaire.

L'air humide l'oxyde très lentement.

Le chlore, le brome et l'iode se combinent directement avec lui, mais sans dégagement de lumière. Son énergie de combinaison est beaucoup plus faible que celle du phosphore ordinaire, ce qui s'explique parce que la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge dégage 19 200 calories.

3. — Phosphore cendré (*dit métallique*).

On le prépare en chauffant le phosphore ordinaire, dans un tube fermé, à 530°. Il cristallise par fusion en aiguilles microscopiques de couleur noire (violet cendré). Sa densité est 2,34. Il est infusible à la pression ordinaire et n'émet des vapeurs qu'au-dessus de 260°. Son énergie de combinaison est encore plus faible que celle du phosphore rouge.

Usages du phosphore. — Le phosphore ordinaire et le phosphore rouge sont employés pour la fabrication des allumettes ; on consomme chaque année plus de 1 000 000 de kilogrammes de phosphore pour cette fabrication. Le phosphore ordinaire et ses composés s'emploient aussi en médecine.

Allumettes. — On les fait avec le phosphore ordinaire ou avec le phosphore amorphe.

Dans les deux cas, les petits bâtons sont faits de bois de sapin ou de peuplier bien sec. Les allumettes au phosphore ordinaire se font de la manière suivante : on plonge les bois dans du soufre fondu à 125° (allumettes soufrées) ou dans l'acide stéarique fondu (allumettes paraffinées) ; après cela on les plonge dans une pâte composée de :

Phosphore ordinaire.	3 parties
Gomme.	3 »
Bioxyde de plomb.	2 »
Sable fin.	2 »

Cette pâte est ordinairement colorée en bleu par du bleu de Prusse ou en rouge par du vermillon.

Pour qu'elles s'allument plus facilement, on ajoute souvent dans la pâte une petite quantité de chlorate de potassium.

Les allumettes au phosphore amorphe (appelées aussi allumettes *suédoises*) ne sont pas vénéneuses et ne s'allument que si on les frotte sur une pâte spéciale appliquée sur une des faces de la boîte dans laquelle on les vend.

La pâte des allumettes contient :		La pâte du frottoir contient :	
Chlorate de potassium	100 parties	Phosphore rouge	100 parties
Sulfure d'antimoine	40 »	Sulfure d'antimoine	80 »
Colle	20 »	Colle	50 »

ARSENIC

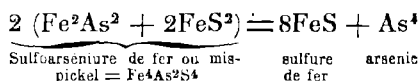


Historique. — Tous les composés de l'arsenic étaient connus des philosophes grecs, *Aristote*, *Dioscoride*, etc., qui le nommaient *αρσενικόν*. Ce n'est guère qu'au xv^e siècle que *Albert le Grand* et *B. Valentin* l'ont décrit comme élément.

En 1733, le chimiste *Brandt* le décrit d'une façon détaillée, en montrant que l'arsenic blanc (As_2O_3) est une *chaux* (oxyde) de l'arsenic.

État naturel. — On le trouve quelquefois à l'état natif, comme à *Sainte-Marie-aux-Mines* (Alsace), dans le voisinage des sulfures d'argent et d'étain, mais on le rencontre plus souvent à l'état de sulfures, tels que : le *réalgar* (As_2S_2) ou l'*orpiment* (As_2S_3), ainsi que dans un grand nombre de combinaisons mixtes comme : les *sulfo-arséniures de fer* (*mispickel*), de *cobalt*, de *nickel*, etc. Il existe encore dans certaines eaux minérales (la Bourboule, Plombières, Lamalou, Roncegno, etc.).

Préparation. — L'arsenic se prépare en calcinant en vase clos dans des cornues de fer le *mispickel* :



Propriétés physiques. — L'arsenic se présente à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

1^o L'arsenic *cristallisé* s'obtient par sublimation, il cristallise en octaèdres rhomboïdaux de couleur gris d'acier d'un éclat métallique.

Sa densité est 5,7; il est friable et facile à pulvériser, il se volatilise sans fondre à 450°, et émet des vapeurs jaune citron dont la densité est 10,6. On peut cependant le fondre en le chauffant en tube scellé.

2^o L'arsenic *amorphe* s'obtient par la distillation de l'arsenic dans un courant d'hydrogène ou par la décomposition de l'hydrogène arsénié (AsH_3) par la chaleur.

C'est une poudre noire dont la densité est 4,71 : chauffé à 360° il se transforme en arsenic cristallisé, en dégageant de la chaleur.

Propriétés chimiques. — L'arsenic abandonné à l'air se couvre d'une poussière noire (As_2O_2). Au rouge, il brûle avec une flamme bleu pâle en se transformant en As_2O_3 et répand une odeur d'ail; dans l'oxygène raréfié il devient phosphorescent.

Si l'on projette de la poudre d'arsenic dans le chlore (*Ag. 33*) elle brûle avec une flamme blanche en se transformant en AsCl_3 . La même chose a lieu avec Br, I, S, Se.

L'arsenic pur n'est pas vénéneux. La poussière d'arsenic, en s'oxydant peu à peu au contact de l'air, devient vénéneuse et s'emploie pour faire le papier avec lequel on tue les mouches.

Ses composés sont vénéneux et s'emploient en médecine.

ANTIMOINE (STIBIUM)

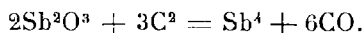
Sb = 119,6

Historique. — *Pline* appelait *stibium* le sulfure d'antimoine (Sb^2S^3 , stibine).

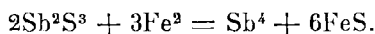
B. Valentin, vers la fin du xv^e siècle, a isolé ce corps.

État naturel. — Il se trouve sous forme de sulfure (stibine) en France, dans les montagnes du Hartz (Allemagne), en Suède, à Bornéo, etc., et sous la forme d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) en Algérie.

Préparation. — On calcine la stibine au contact de l'air pour l'oxyder et ensuite on la réduit dans un creuset au moyen du charbon :



On peut encore réduire directement la stibine par le fer :



Propriétés physiques et chimiques. — L'antimoine est un corps solide, blanc, brillant, d'un aspect métallique; il cristallise en rhomboédres, à peu près cubiques.

Il est cassant et peut être pulvérisé. Sa densité est 6,715, il fond à 450° et se volatilise au rouge vif.

Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire; au rouge, il donne un oxyde volatil, cristallisable (Sb^2O^3). Fondu et versé d'une certaine hauteur sur une table il lance des étincelles blanches brillantes, à cause de son oxydation rapide. Cl, Br, I et S se combinent directement avec Sb (*fig.* 33). Il se combine à chaud avec les métaux en formant des alliages auxquels il communique de la dureté. Il est oxydé par l'acide azotique.

Emploi. — Il entre dans la composition de plusieurs alliages. Parmi ceux-ci, le plus important est celui dont on fait les caractères d'imprimerie (80 p. 100 de plomb, 20 p. 100 d'antimoine).

BISMUTH

Bi = 207

Historique. — *B. Valentin* parle, en 1634, du bismuth. *Pott* et *Bergman* au siècle dernier ont fait connaître les principales propriétés de cet élément.

État naturel. — Il existe à l'état natif et dans des combinaisons comme la *bismuthine* (Bi^2S^3), la *bismuthite* (carbonate de bismuth), etc.

Préparation. — Pour le séparer des matières étrangères (quartz, etc.) qui l'accompagnent et qui forment la gangue, on pulvérise le minerai et on le chauffe dans des cylindres de fer placés dans un four (fig. 122). Le bismuth fond et coule dans un vase extérieur.

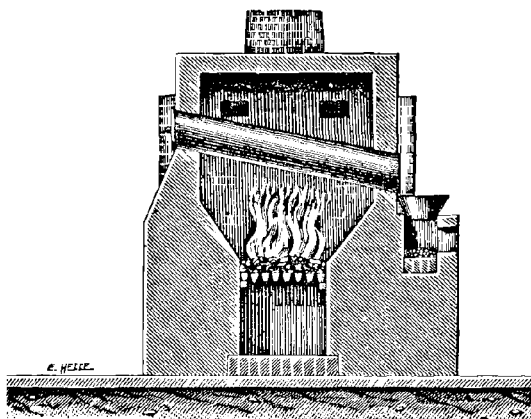


FIG. 122. — Préparation du bismuth.

Propriétés physiques et chimiques. — C'est un corps solide, blanc à reflets rougeâtres d'un aspect métallique. Il est peu malléable ; sa densité est 9,9. Il fond à 267° et distille à 1 300° ; il cristallise par refroidissement en rhomboédres presque cubiques. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire. Si on le chauffe, il s'oxyde en se transformant en Bi^2O^3 . Cl, Br, I se combinent à la température ordinaire avec Bi ; ainsi le chlore forme Bi^2Cl^3 . Le soufre se combine à chaud directement avec lui.

L'acide azotique et l'acide sulfurique le dissolvent et donnent des sels de bismuth.

Usages. — Le bismuth est employé dans la construction des éléments thermo-électriques ; il entre dans la composition de divers alliages, parmi lesquels quelques-uns fondent au-dessous de 100°.

Alliage de	Newton	Darcet (1)	—	Wood
Fond à	94°,5	93°	91°,6	65°
Bismuth . . .	8	2	5	4
Plomb	5	1	3	2
Étain	2	1	2	1
Cadmium . . .	—	—	—	1

(1) Nommé aussi métal de Rose.

Combinaisons des corps de la III^e famille avec l'hydrogène

Tous les corps de cette famille, à l'exception du bismuth, donnent avec l'hydrogène des composés dans lesquels ils restent toujours trivalents.

Cependant certains de leurs composés peuvent contenir dans leur molécule des quantités variables d'hydrogène lorsque deux ou plusieurs atomes de ces éléments se soudent en échangeant une partie de leurs valences.

On connaît :

AzH^3	Azoture	d'hydrogène =	Ammoniaque
PhH^3	Phosphure	» =	Hydrogène phosphoré gazeux
AsH^3	Arséniure	» =	» arsénié
SbH^3	Antimoniure	» =	» antimonié

Tous ces corps peuvent former avec l'eau des composés qui sont en tout comparables aux hydrates des radicaux simples : l'azote, le phosphore, etc., sont dans ce cas pentavalents :

K (OH) hydrate de potassium	AzH^4 (OH) hydrate d'ammonium
Na OH » sodium	PhH^4 (OH) » de phosphonium

Ces hydrates, comme les hydrates métalliques, sont des bases. Les groupes $(AzH^4)^+$, $(PhH^4)^+$ sont des radicaux composés monovalents, parce que la cinquième valence de l'azote, du phosphore, etc., n'est pas satisfaite. A cause de l'analogie que ces radicaux présentent avec les métaux on leur a donné des noms analogues à ceux des métaux (ammonium, phosphonium, etc.).

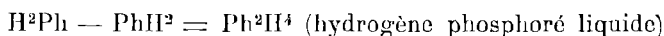
K (OH) hydrate de potassium	AzH^4 (OH) hydrate d'ammonium
KCl chlorure de potassium	AzH^4 Cl chlorure d'ammonium
/OK	/OAzH ⁴
SO ² sulfate de potassium	SO ² sulfate d'ammonium
\OK	\OAzH ⁴

Quand ces éléments trivalents se combineront entre eux, ils fourniront des corps comme :



Ces composés de l'azote sont étudiés spécialement en chimie organique ¹.

En ce qui concerne le phosphore, nous connaissons le composé :



et encore le composé :

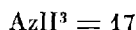


on connaît aussi un arséniure et un antimoniure d'hydrogène solide.

Enfin on connaît encore un composé qui résulte de la substitution d'un oxhydrile à l'un des trois atomes d'hydrogène de la molécule de l'ammoniaque. On l'appelle pour cela oxyammoniaque ou hydroxylamine $\text{AzH}^2(\text{OH})$. C'est un corps basique.

Composés de l'azote avec l'hydrogène

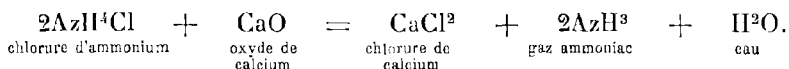
AMMONIAQUE



Historique. — Le gaz ammoniac a été découvert, en 1612, par *Kunckel*, qui indique le moyen de le préparer par la chaux et le chlorure d'ammonium. *Scheele* reconnut les éléments dont il est composé, et *Berthollet*, en 1783, déterminâ sa composition exacte.

État naturel. — L'ammoniaque existe dans l'atmosphère dans la proportion de 4 à 2 milligrammes par mètre cube d'air. Cette proportion augmente légèrement quand on s'élève; ainsi, au sommet du *Puy-de-Dôme* on en trouve 3 milligrammes, et sur le pic de *Sancy* 5 milligrammes par mètre cube d'air. Sa présence dans l'atmosphère est due à la décomposition (putréfaction) des matières organiques azotées et des produits de déjection de l'homme et des animaux. Cette décomposition donne naissance à du carbonate d'ammonium. Il se trouve encore dans la terre à l'état de sels ammoniacaux dans les couches de plâtre et dans le sel gemme.

Préparation. — Le gaz ammoniac se prépare en décomposant le chlorure ou le sulfate d'ammonium par l'oxyde de calcium :



(¹) $\text{H}^2 - \text{Az} - \text{Az} - \text{HC}^6\text{H}^5 = \text{Phénylhydrazine.}$

$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^5 = \text{Benzène-azo-benzène (Diazobenzène).}$

La réaction se fait dans un ballon de verre; le gaz ammoniac qui se dégage est desséché dans un tube à chlorure de calcium et recueilli sur le mercure (fig. 123).

Dans l'industrie on emploie d'habitude le sulfate d'ammonium provenant des eaux ammoniacales recueillies dans les usines à gaz :



Propriétés physiques. — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une saveur caustique et d'une odeur piquante. Sa densité est 0,589 : un

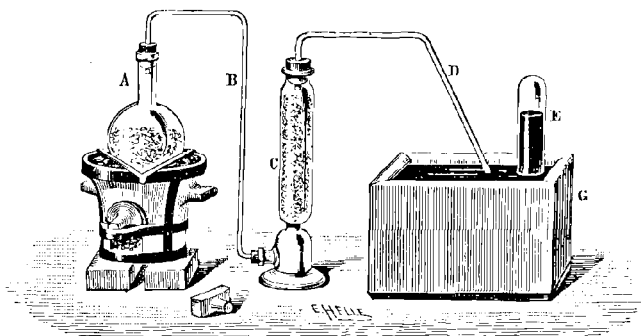


FIG. 123. — Préparation de AzH^3 sec.

litre de ce gaz pèse donc 0,7635; il se liquéfie à -40° sous la pression ordinaire (Bussy, 1821), ou à -10° sous la pression de 6,5 atmosphères;

il a été liquéfié par *Faraday* en introduisant dans un tube de verre recourbé (fig. 124) du chlorure d'argent ammoniacal, qui se décompose sous l'influence de la chaleur en AzH^3 et AgCl . C'est alors un liquide mobile, incolore, de densité 0,633 à 0° , qui bout à $-35^\circ,7$.

A -75° sous la pression de 20 atmosphères il se solidifie en se transformant en une masse cristalline transparente.

L'ammoniaque est extrêmement soluble dans l'eau; un volume d'eau à 16° dissout

1 270 volumes de ce gaz. Sa dissolution est accompagnée d'un dégagement

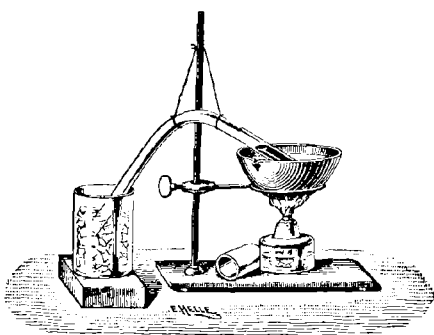


FIG. 124. — Liquéfaction du gaz ammoniac.

ment de chaleur notable :



Cette solution s'emploie d'habitude à la place du gaz ammoniac : elle s'appelle *ammoniaque* ou *alcali volatil*.

La grande solubilité de l'ammoniaque dans l'eau peut être mise en évidence de la même manière que pour l'acide chlorhydrique (*fig. 43*).

Dans le cas actuel, l'eau sur laquelle repose le flacon qui contient le gaz ammoniac sera colorée avec du tournesol rouge, de sorte que cette eau en jaillissant dans le flacon deviendra bleue.

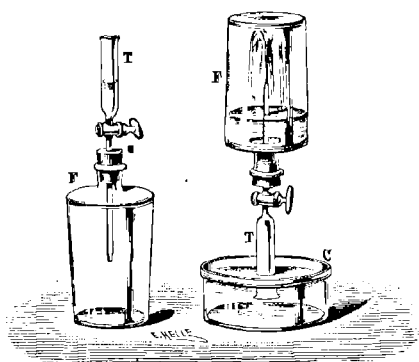


FIG. 125. — Flacon à robinet pour la dissolution de AzH^3 dans l'eau.

Quant au flacon, on le remplit de gaz ammoniac par déplacement, comme pour le gaz chlorhydrique.

On peut aussi remplir un flacon ordinaire et le boucher par un tube à robinet (*fig. 125*).

On peut encore montrer la grande solubilité du gaz ammoniac de la façon suivante :

On place dans une terrine pleine d'eau une éprouvette de gaz recueilli sur le mercure et

reposant sur une soucoupe contenant du mercure ; si alors on soulève brusquement l'éprouvette, l'eau se précipite avec une telle force que l'éprouvette est souvent brisée (*fig. 126*).

Pour obtenir la solution d'ammoniaque, on fait passer le gaz par une série de flacons contenant de l'eau distillée (*fig. 127*). Comme cette solution est plus légère que l'eau, les tubes abducteurs doivent plonger jusqu'au fond. De plus, il est avantageux de refroidir les flacons, à cause de la chaleur que dégage la dissolution de AzH^3 . Pour la même raison, un morceau de glace introduit dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac re-

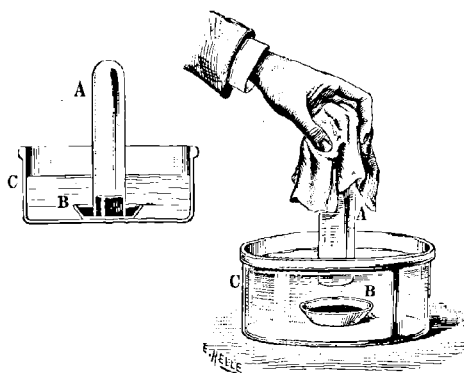


FIG. 126. — Solubilité de AzH^3 .

cueilli sur le mercure, fond rapidement en absorbant le gaz (fig. 44).

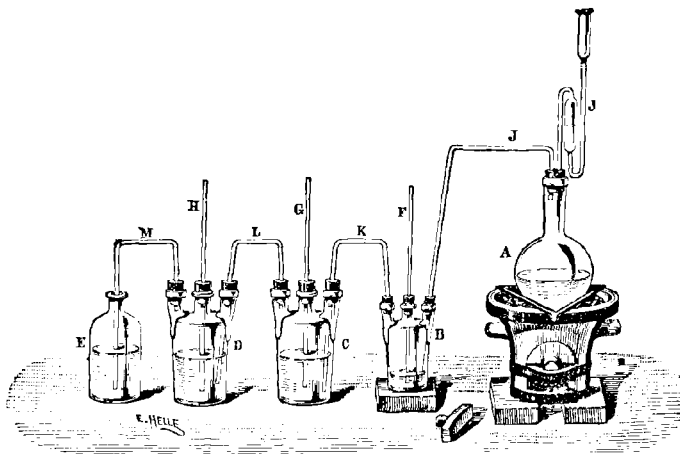
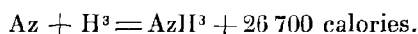


FIG. 127. — Préparation de la solution d'ammoniaque.

Propriétés chimiques. — Nous avons vu que l'ammoniaque se forme en petites quantités par la combinaison de l'azote avec l'hydrogène sous l'influence de la chaleur ou des décharges électriques. C'est un composé exothermique :



Les étincelles puissantes et la chaleur (1 000°) décomposent l'ammoniaque, et cette décomposition est limitée par la réaction inverse.

Cl, Br et I décomposent l'ammoniaque (voir page 65) en mettant l'azote en liberté; ils peuvent même, grâce à la réaction exothermique que fournit du chlorure, bromure, etc., d'ammonium, se combiner avec l'azote pour donner du chlorure, du bromure ou de l'iode d'azote (composés endothermiques).

Le gaz ammoniac introduit par un tube effilé dans une atmosphère d'oxygène brûle au contact d'un

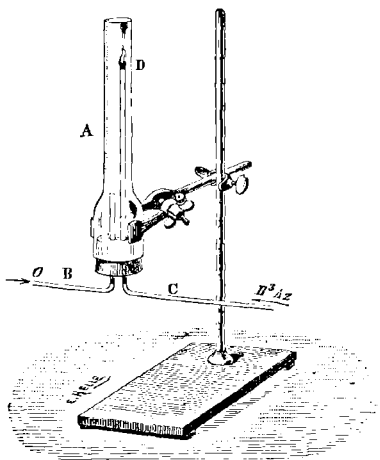
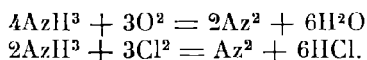


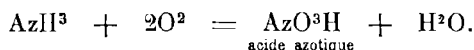
FIG. 128. — Combustion de AzH^3 dans O .

corps enflammé (*fig. 128*). Dans le chlore, il s'allume spontanément (*fig. 35*):

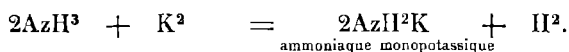


L'acide chlorhydrique se combine, de son côté, à l'ammoniaque et donne du chlorure d'ammonium.

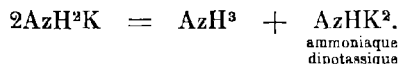
En faisant passer un mélange d'oxygène et d'ammoniaque sur de la mousse de platine légèrement chauffée, l'oxydation porte non seulement sur l'hydrogène, mais aussi sur l'azote de l'ammoniaque :



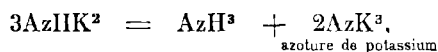
Les métaux alcalins agissent à chaud sur l'ammoniaque, et se substituent à l'hydrogène.



En chauffant l'ammoniaque monopotassique on obtient :



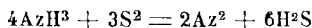
Ce corps peut se décomposer plus complètement en donnant de l'azote de potassium :



qui, au rouge, se décompose en azote et potassium.

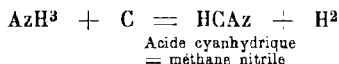
L'ammoniaque (en solution) est une base puissante, elle précipite les hydrates métalliques insolubles et en redissout quelques-uns. Elle dissout le chlorure d'argent et le chlorure de cuivre (Cu^2Cl^2).

A haute température le soufre décompose en partie l'ammoniaque :



L'hydrogène sulfuré se combine avec l'excès d'ammoniaque pour donner du sulphydrate d'ammonium AzH^4SH , comparable à l'hydrate d'ammonium.

Le gaz ammoniac est décomposé par le charbon :



L'acide cyanhydrique se combine avec l'excès d'ammoniaque et donne du cyanure d'ammonium ($\text{AzC} - \text{AzH}^4$).

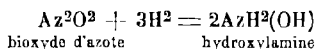
Usages. — La solution d'ammoniaque est employée comme réactif dans les laboratoires ; dans l'industrie, elle sert comme dissolvant du carmin et pour la préparation des couleurs végétales (orseille). On l'emploie encore pour le lavage de la laine et des étoffes, dans la fabrication de la soude (procédé Solvay), et dans la production de la glace artificielle au moyen de l'appareil *Carré*. Les sels d'ammonium s'emploient en médecine et comme engrais en agriculture.

HYDROXYLAMINE



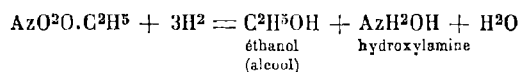
Historique. — Ce corps a été préparé par *Lossen* en 1865 et isolé par *Lobry de Bruyn*, en 1891.

Préparation. — On l'obtient en hydrogénant le bioxyde d'azote.

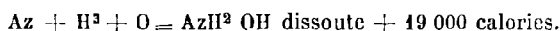


Pour cela, on fait passer un courant de bioxyde d'azote sur de l'étain arrosé d'acide chlorhydrique.

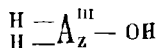
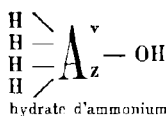
On le prépare plus facilement en traitant 120 grammes d'étain par 500 grammes de HCl (d = 1,12) et en ajoutant 50 grammes d'azotate d'éthyle :



Pendant sa formation il se dégage de la chaleur :

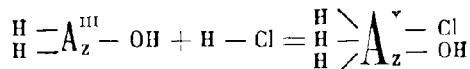


Propriétés physiques et chimiques. — L'hydroxylamine est alcaline. Elle ressemble tout à fait à l'hydrate d'ammonium :



hydrate d'amigène⁽¹⁾ ou hydroxylamine

Comme l'atome d'Az de l'hydroxylamine possède encore deux valences libres, il peut se combiner directement avec les acides pour donner des sels, par exemple :

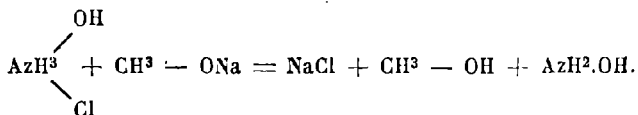


chlorhydrate d'hydroxylamine

On la connaissait jusqu'à présent sous cette forme, lorsque *Lobry de Bruyn*

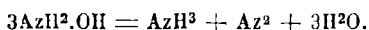
⁽¹⁾ Le radical $(\text{AzH}^2)^\vee$ se nomme *amigène*, et le radical $(\text{AzH})^{\text{III}}$ se nomme *imigène*.

l'a isolée de la manière suivante :



L'hydroxylamine précipite les sels de Pb, Fe, Ni, Zn, Al, sans redissoudre les hydrates précipités, comme le fait l'ammoniaque.

Quand on essaye d'isoler l'hydroxylamine de l'un de ses sels, elle se décompose en azote, ammoniaque et eau :



Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène

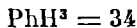
On connaît les trois suivantes :

PhH^3 — Phosphure d'hydrogène gazeux préparé par *Gingembre* en 1793;

Ph^2H^4 — Phosphure d'hydrogène liquide préparé par *Thénard* en 1845;

Ph^4H^2 — Phosphure d'hydrogène solide préparé par *Le Verrier*.

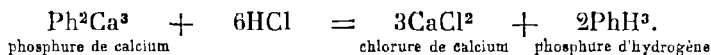
1. — Phosphure d'hydrogène gazeux.



Il se produit en même temps que le phosphure liquide qui est spontanément inflammable, dans la putréfaction des substances organiques qui contiennent du phosphore. Le mélange de ces deux gaz sortant de la terre (dans les cimetières, etc.) s'allume spontanément en produisant les *feux follets*.

Préparation. — Le phosphure d'hydrogène gazeux se prépare à l'état de pureté en décomposant le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique.

Dans ce cas le gaz qui se dégage n'est pas spontanément inflammable :



Il peut être recueilli de la façon suivante (*fig. 129*) :

Le phosphure de calcium est introduit par un tube de verre C dans un flacon à trois tubulures qui contient HCl dilué; il faut avoir soin de chasser l'air de l'appareil par un courant de CO^2 , afin d'éviter les

explosions. Le gaz se recueille dans une éprouvette sur la cuve à eau.

Quand on décompose le phosphure de calcium par l'eau et non pas par HCl, il se forme en même temps du phosphure d'hydrogène liquide et alors le gaz qui se dégage s'enflamme spontanément à l'air (*fig. 130*).

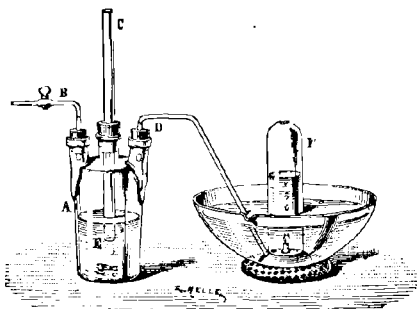


Fig. 129. — Préparation du phosphure d'hydrogène gazeux.

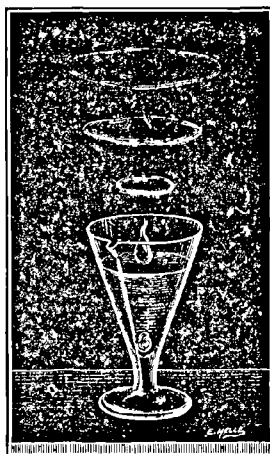


Fig. 130. — Décomposition de Ph^2Ca^3 par l'eau.

Ordinairement le phosphure gazeux d'hydrogène se prépare en décomposant un hydrate alcalin ou alcalino-terreux par le phosphore à l'ébullition. On emploie une solution concentrée de potasse ou d'hydrate de baryum. On peut employer l'hydrate de calcium ; dans ce cas on fabrique avec ce corps des boulettes au centre desquelles on place un fragment de phosphore, et que l'on chauffe dans un petit ballon (*fig. 131*), d'où l'on a eu soin de chasser l'air par un courant d'H.

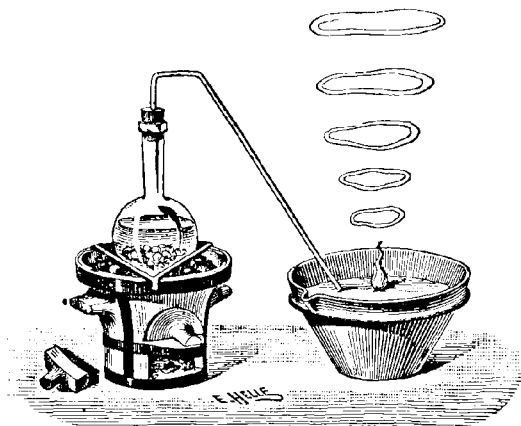
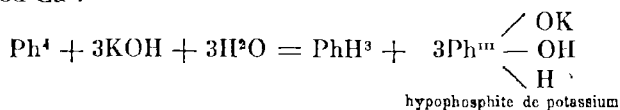
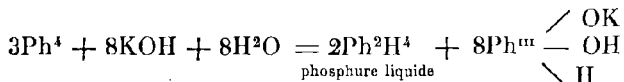


Fig. 131. — Préparation du phosphure d'hydrogène, spontanément inflammable.

Il se forme du phosphure gazeux d'hydrogène et de l'hypophosphite de K, Ba ou Ca :

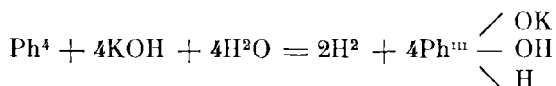


Dans cette réaction, il se forme aussi du phosphure d'hydrogène liquide, qui est spontanément inflammable :

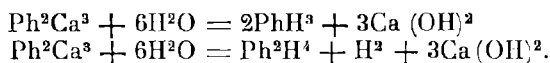


Les vapeurs de phosphure liquide communiquent au phosphure gazeux la propriété de s'enflammer spontanément à l'air.

Enfin il se produit dans la même réaction un peu d'hydrogène :



On peut encore préparer le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable en décomposant par l'eau le phosphure de calcium (*fig.* 130):

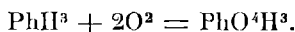


Il se forme en même temps de l'acide hypophosphoreux qui se combine à l'hydrate de Ca.

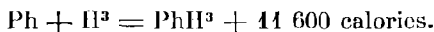
Propriétés physiques et chimiques. — Le phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur d'ail; à l'état de pureté, il ne s'allume pas spontanément à l'air. Sa densité est 4,585. Il est vénéneux.

Il s'allume au contact de Cl, Br ou d'une goutte d'acide azotique, qui le transforme en Ph^2H^4 , lequel est spontanément inflammable et qui lui communique cette propriété.

En brûlant dans l'oxygène, il se transforme en acide phosphorique :

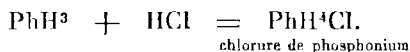


Le phosphure d'hydrogène est une combinaison exothermique :



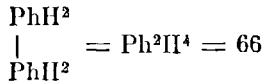
PhH^3 jouit de propriétés basiques, quoique moins énergiques que celles de l'ammoniaque.

Ainsi *Ogier* a obtenu du chlorure de phosphonium cristallisé en comprimant à 20 atmosphères un mélange de PhH^3 et de HCl :



Ce chlorure se décompose au contact de l'eau en donnant PhH^3 et HCl .

2. — *Phosphure d'hydrogène liquide.*



Ce corps se produit en même temps que le phosphure gazeux, quand on décompose Ph^2Ca^3 par H^2O .

Pour le préparer, on introduit dans un flacon à trois tubulures du phosphure de calcium et de l'eau ; il se produit du phosphure d'hydrogène gazeux et du

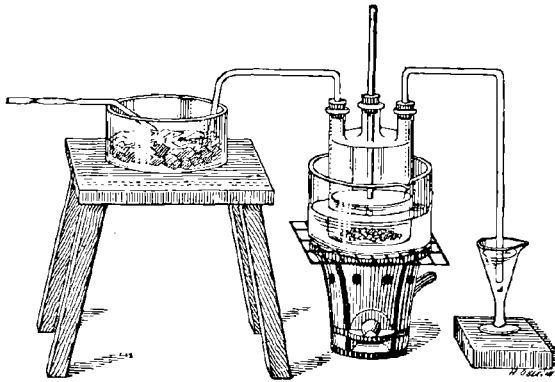
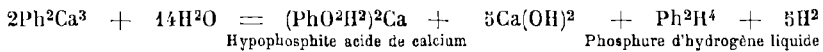
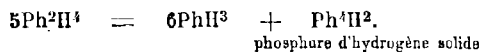


FIG. 132. — Préparation du phosphure d'hydrogène liquide.

phosphure liquide, qui est mélangé au premier à l'état de vapeur. On fait passer le gaz à travers un tube refroidi dans lequel le phosphure liquide se condense (*fig. 132*) et le phosphure gazeux se dégage :



Propriétés physiques et chimiques. — C'est un liquide incolore qui ne se solidifie pas à -20° , s'allume spontanément au contact de l'air en se transformant en acide phosphorique. Mélangé à certains gaz, tels que CO , PhH^3 , il leur communique la propriété de s'allumer spontanément à l'air. A $+30^\circ$, même à l'abri de la lumière, il se décompose :



Cette décomposition se fait instantanément sous l'action de l'acide chlorhydrique.

3. — Phosphure d'hydrogène solide.



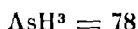
On le prépare en décomposant le phosphure liquide par l'acide chlorhydrique, suivant la réaction indiquée plus haut.

Pour que l'extrémité du tube par lequel on verse HCl ne soit pas obstruée par le phosphure liquide qui se forme, on la plonge dans un peu de mercure placé au fond du vase.

Le phosphure solide est une poudre jaune qui s'allume à 160° et sous le choc du marteau.

Chauffé à 175° dans une atmosphère d'azote, il se décompose en H et Ph rouge.

Combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène

Arséniure d'hydrogène gazeux

Ce corps a été préparé par *Scheele*. On obtient en traitant l'*arséniure de zinc* par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu dans un flacon à hydrogène (*fig.* 133) :

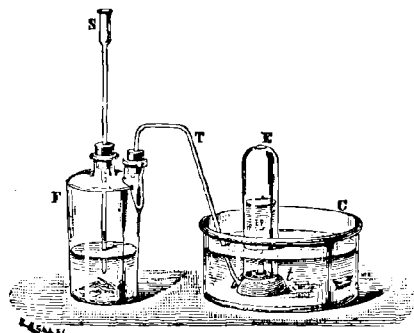
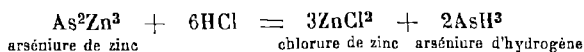
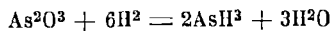
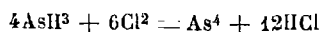


FIG. 133. — Préparation de l'arséniure d'hydrogène.

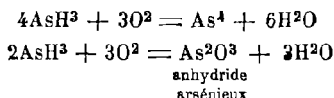
Il se produit encore quand on réduit un oxyde de l'arsenic par l'hydrogène :



Propriétés physiques et chimiques. — L'arséniure d'hydrogène est un gaz extrêmement vénéneux, ayant une odeur d'ail. Il a une densité égale à 2,695; il se liquéfie à -40° en se transformant en un liquide limpide et mobile. Le chlore le décompose en lui enlevant l'hydrogène :

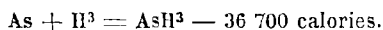


Il brûle au contact de l'air avec une flamme livide, en donnant de l'anhydride arsénieux. Si l'oxygène est en quantité insuffisante, il se forme de l'arsenic; les réactions sont les suivantes :



Un mélange d'arséniure d'hydrogène et d'O, dans les proportions convenables pour que la combustion soit complète, détone au contact d'un corps enflammé.

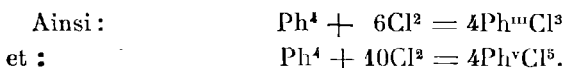
Il est décomposé par l'explosion d'une petite capsule de fulminate, car c'est un corps endothermique :



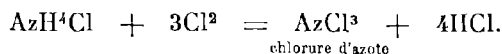
L'arséniure d'hydrogène solide, As^3H_2 , est un corps de couleur brune ; il brûle à l'air et se décompose à 200° en H et As.

Combinaisons des corps de la III^e famille avec Cl, Br et I

Nous avons vu dans l'étude des corps de la troisième famille qu'ils peuvent se combiner avec Cl, Br, et I dans deux proportions, suivant que leur atome est trivalent ou pentavalent. Ces combinaisons se font pour la plupart directement ; un petit nombre seulement sont des combinaisons indirectes :



Comme réaction indirecte on peut citer :



Parmi les corps dont il s'agit, les plus importants sont :

Le trichlorure de phosphore, PhCl_3 , que l'on prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur un excès de phosphore fondu dans un ballon (fig. 134). C'est un liquide fumant à l'air, à odeur forte et désagréable. Sa densité est 1,61, il bout à 78° ; l'eau le décompose en donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique.

Le pentachlorure de phosphore, PhCl_5 , s'obtient en faisant passer un courant de chlore sec dans le trichlorure de phosphore. C'est un corps solide, cristallin, de couleur jaune, d'une odeur forte et irritante.

A 100° il donne des vapeurs, et à 145° il distille en se décomposant en

PhCl³ et Cl². L'eau le décompose en donnant de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique.

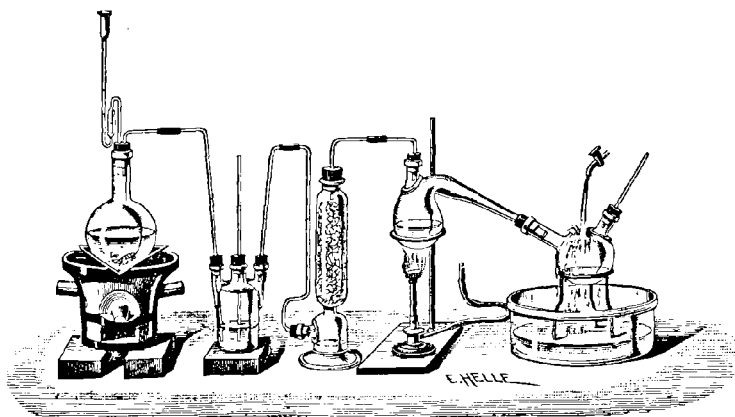
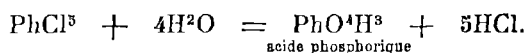
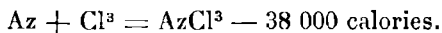


FIG. 134. — Préparation du trichlorure de phosphore.

Le *trichlorure d'azote* AzCl³ est un liquide, huileux, de densité 1,63.

Il est formé avec absorption de 38 000 calories, aussi est-il très instable, il détone violemment sous l'influence du moindre choc :

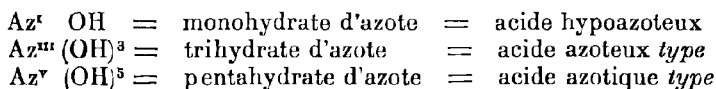


Combinaisons des corps de la III^e famille avec O et avec O et H

Nous avons vu à la page 114 que les corps de la I^{re} famille se combinent avec un, trois, cinq, etc., oxhydriles pour donner des hydrates qui sont acides et qui par déshydratation donnent naissance à des acides contenant moins d'hydrogène ou même à des oxydes nommés anhydrides.

Les éléments de la troisième famille, qui possèdent également une valence impaire variant de 1 à 7, se comportent de la même manière.

Si nous prenons l'un d'entre eux, par exemple l'azote, nous pouvons prévoir pour lui les composés suivants :

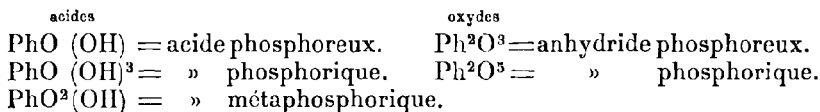


Tels sont les acides qu'il est possible de former avec l'azote. Ils peuvent perdre par déshydratation tout ou partie de leur hydrogène, et donner ainsi des acides contenant moins d'hydrogène ou même des oxydes, absolument comme les corps de la première famille.

Le tableau suivant nous indique les composés dont l'existence est possible, mais qui ne sont pas tous connus jusqu'à présent.

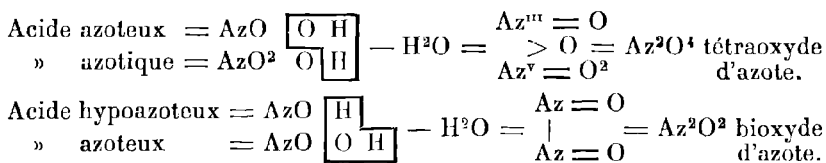
	Première déshydratation	Deuxième déshydratation	Troisième déshydratation
$Az^I(OH)$ acide hypoazoteux	$Az^{II}O$ anhydride hypoazoteux = protoxyde d'azote		
$Az^{III}(OH)^3$ acide azoteux <i>type</i>	$Az^{III}O(OH)$ acide azoteux	$Az^{III}O^3$ anhydride azoteux = trioxyde d'azote	
$Az^V(OH)^5$ acide azotique <i>type</i>	$Az^VO(OH)^3$ premier anhydride de l'acide <i>type</i> = acide azotique normal	$Az^VO^2(OH)$ acide azotique monohydraté	$Az^V^2O^5$ anhydride azotique = pentoxyde d'azote

Quant aux hydrates et oxydes du phosphore, on conçoit de la même manière leur existence. On connaît les suivants :

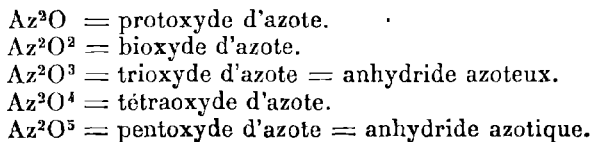


On connaît les mêmes acides et les mêmes oxydes de l'arsenic et de l'antimoine, et quelques-uns du bismuth.

De plus, les déshydratations peuvent avoir lieu entre deux molécules d'hydrates différents du même élément :

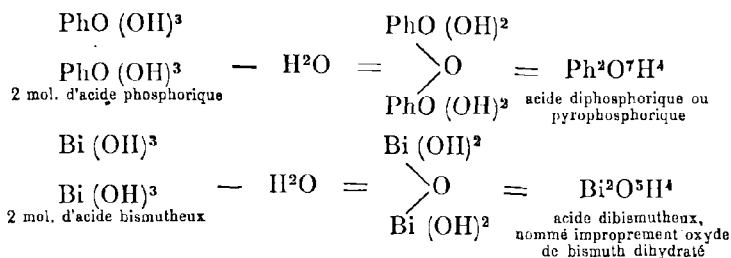


On voit donc qu'il peut exister toute une série d'oxydes de l'azote qui diffèrent les uns des autres par un atome d'oxygène en plus ou en moins; tous ces oxydes sont connus :



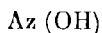
En dehors de ces oxydes il existe encore l'*hypoazotide* = AzO^2 , dans laquelle l'azote est tétravalent (voir page 44).

La déshydratation de deux molécules du même acide donne pour le phosphore :

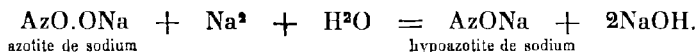


Les hydrates du bismuth et quelques-uns de ceux de l'antimoine ont un caractère plus *basique* qu'acide. C'est pour cela que plusieurs auteurs placent le bismuth et même l'antimoine parmi les métaux.

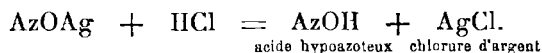
ACIDE HYPOAZOTEUX



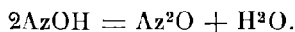
Il a été découvert par *Divers* et s'obtient en réduisant les azotates ou les azotites par le sodium ou mieux l'amalgame de sodium en présence de l'eau :



Avec cet hypoazotite de sodium on obtient l'hypoazotite d'argent, qui est une poudre jaune amorphe explosible quand on la chauffe à 150°. Celle-ci traitée par HCl donne l'acide hypoazoteux :



Il se décompose avec le temps en eau et en protoxyde d'azote.



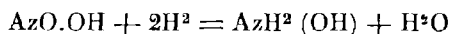
ACIDE AZOTEUX



L'acide azoteux n'a pas été isolé à l'état de pureté ; il est stable seulement quand il est dissous dans beaucoup d'eau et est défini par ses sels dont quelques-uns ont été obtenus cristallisés.

On l'obtient en dissolvant l'anhydride azoteux dans l'eau froide.

Sa solution a une couleur bleue caractéristique. En hydrogénéant l'acide azoteux, on le transforme en hydroxylamine :



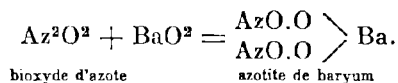
Ses sels se nomment *azotites*.

Ils se forment par la décomposition incomplète des azotates sous l'influence de la chaleur :

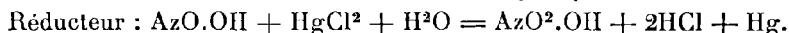
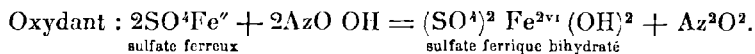


L'azotite de potassium est soluble dans l'alcool et peut de cette manière être séparé de l'azotate.

Certains azotites peuvent être préparés de la manière suivante :



L'acide azoteux est un oxydant énergique vis-à-vis des corps facilement oxydables, comme les sels de fer ; il est au contraire réducteur vis-à-vis de ceux qui perdent facilement leur oxygène comme les sels de mercure et d'or ; dans ce cas le métal est mis en liberté :



ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE



Historique. — Il a été découvert au VIII^e siècle, par *Geber (Djabar-al-Kufi)*. Au XIII^e siècle, *Albert le Grand* et *Raymond Lulle* indiquèrent sa préparation et le décrivent sous les noms d'*eau philosophique*, d'*eau forte*.

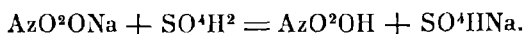
État naturel. — Il se trouve en petite quantité dans l'air atmosphérique, où il est produit par les décharges électriques.

Cloëz a montré sa présence dans l'air en faisant passer un grand volume d'air sur du carbonate de potassium, qui ensuite contenait de l'azotate. C'est à cause de sa présence dans l'air que les eaux de pluie contiennent presque toujours de l'azotate d'ammonium. Dans le sud de l'Amérique (Chili, Pérou, Bolivie) ainsi que dans les Indes, il existe sous la forme d'azotate de sodium (salpêtre du Chili) ou de potassium.

Le sol contient des azotates de potassium, de sodium, de magnésium et de calcium.

Schlösing et *Müntz* ont montré que ces sels sont produits journellement par un ferment organisé spécial, qui fixe l'oxygène de l'air sur l'azote des matières organiques, de l'ammoniaque, etc., en présence des bases alcalines.

Préparation. — L'acide azotique se prépare en traitant les azotates par un acide énergétique, par exemple par l'acide sulfurique :



On emploie pour cela l'appareil suivant (*fig. 135*) ; dans une cornue on introduit un mélange de AzO^2ONa et de SO^4H^2 ; l'acide azotique distille et se condense dans le ballon refroidi.

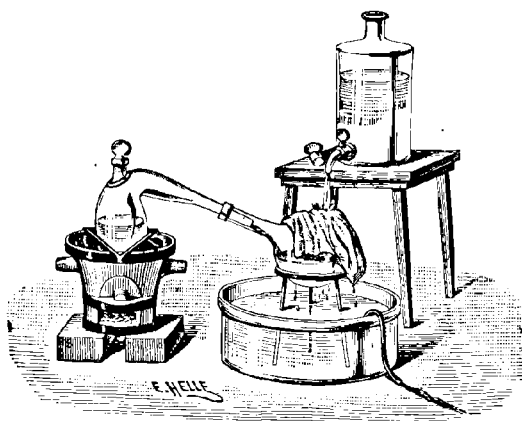


FIG. 135. — Préparation de l'acide azotique.

Il se produit dans cette réaction du sulfate acide de sodium, de sorte que l'on perd une molécule d'acide sulfurique. Si l'on voulait utiliser tout l'acide, il faudrait, pour décomposer le sulfate acide, chauffer à une température à laquelle l'acide azotique se décomposerait en produits nitreux.

Dans l'industrie on le prépare en introduisant dans de grandes cornues de fonte 330 kilogrammes AzO^2Na et 420 kilogrammes SO^4H^2 du commerce (*fig. 136*). On obtient ainsi 440 kilogrammes d'acide azotique ordinaire qui se condense dans les vases B.

Propriétés physiques. — L'acide azotique est un liquide incolore, de densité 1,52 à 13°. Il bout à 86° et se solidifie à — 40°. Il contient 14 p. 100 d'eau.

Il contient ordinairement, quand il se trouve au maximum de concentration, un peu d'hypoazotite, qui le colore en jaune rougeâtre; dans ce cas, on l'appelle *acide azotique nitreux* ou *acide rouge*.

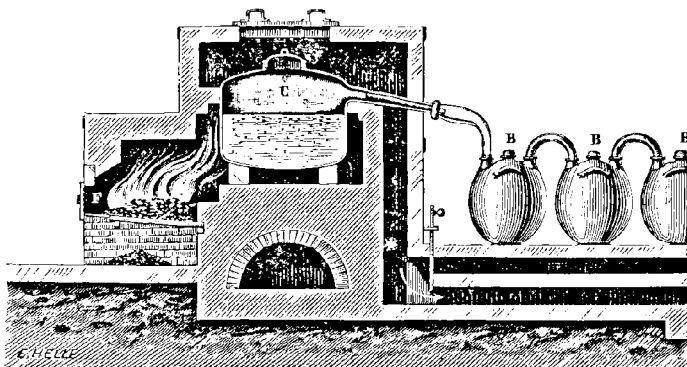
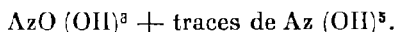


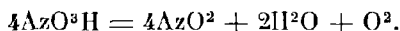
FIG. 136. — Préparation industrielle de l'acide azotique.

L'acide azotique dilué dans 3 molécules d'eau donne le mélange ⁽¹⁾ :

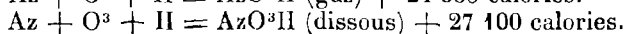
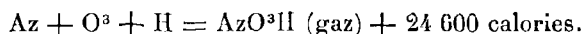


Il contient 40 p. 100 d'eau.

Propriétés chimiques. — L'acide azotique est un acide énergique, mais assez instable. La chaleur le décompose à 300° en hypoazotite, oxygène et eau; à la lumière, il se décompose de la même façon, et se colore en jaune.

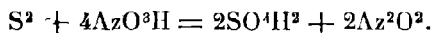


C'est un corps exothermique :

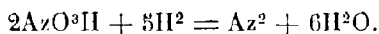


L'acide azotique est un oxydant puissant.

Tous les métalloïdes, à l'exception de Cl, Br et Az, sont oxydés par lui et transformés soit en acides, soit en oxydes :

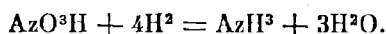


L'hydrogène réduit complètement l'acide azotique à chaud et met l'azote en liberté :



(1) Nommé improprement : acide azotique *quadrhydrate*. Il bout à 123°.

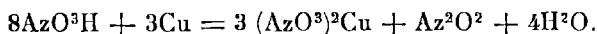
A l'état naissant, il le transforme en ammoniacque; c'est ce qui arrive quand on verse de l'acide azotique dans un appareil à hydrogène en activité. L'hydrogène cesse de se dégager, et dans la liqueur on trouve de l'azotate d'ammonium :



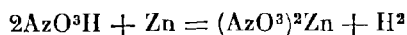
L'action de l'acide azotique sur les métaux dépend de son degré de concentration.

L'acide concentré n'attaque que les métaux très oxydables, tels que le potassium, le sodium et le zinc; leur action est extrêmement vive, et peut être dangereuse. Dans ce cas, l'hydrogène résultant de l'action du métal sur l'acide réduit ce dernier à l'état de vapeurs nitreuses, et même d'azote. Certains métaux, et particulièrement le fer, non seulement ne sont pas attaqués par l'acide concentré, mais encore perdent la propriété de l'être ultérieurement par l'acide dilué qui d'ordinaire les attaque vivement; on dit que ces métaux sont devenus *passifs*. On admet que la passivité est due à une pellicule d'un oxyde insoluble dans l'acide concentré, qui se formerait à la surface du métal. On peut la faire cesser en touchant le métal avec une lame de cuivre.

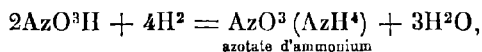
L'acide moyennement étendu, comme l'acide du commerce étendu de son volume d'eau, attaque non seulement les métaux précédents, mais encore tous les métaux usuels: l'or et le platine seuls résistent à son action. Il se forme encore l'azotate du métal, et il se dégage du bioxyde d'azote et du protoxyde, si la température s'élève. L'action est particulièrement régulière avec Cu, Ag, Hg:



Enfin l'acide très dilué n'attaque plus les métaux précédents; mais le zinc agit encore sur lui; dans ce cas, l'hydrogène produit dans la réaction suivante :



fait passer l'acide azotique à l'état d'ammoniacque :



de sorte qu'il n'y a pas de dégagement sensible de gaz.

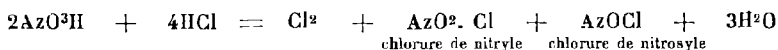
Usages. — L'acide azotique colore en jaune la peau, la soie, la laine, par suite de la formation d'acide picrique. Il détruit les matières colorantes végétales, en les oxydant. Il est employé en chimie organique pour la préparation des substances explosibles et de certaines couleurs.

Il sert dans la gravure sur cuivre: si, en effet, sur une plaque polie de métal

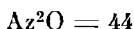
recouverte d'une couche mince de cire, on dessine avec une pointe aiguë, et qu'ensuite on verse sur cette plaque de l'acide azotique, l'acide attaque le métal seulement dans les parties mises à nu par le dessin. Le métal ainsi creusé peut être employé comme une pierre lithographique, et l'on dit qu'il est *gravé à l'eau-forte*.

Eau régale. — Les métaux précieux, comme l'or et le platine, sont insolubles dans les acides ; pour les dissoudre on se sert d'un mélange fait d'une partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique ; ce mélange porte le nom d'*eau régale*. C'est un oxydant énergique, il attaque l'or et le platine et par évaporation il les abandonne à l'état de chlorures.

Le pouvoir de dissolution de l'eau régale est attribué au chlore et aux chlorures nitreux (AzO^2Cl , AzOCl), qui se forment dans ce mélange :



PROTOXYDE D'AZOTE



Historique. — Ce gaz a été découvert en 1776 par *Priestley* en faisant réagir du bioxyde d'azote sur de la limaille de fer humide. Il a été étudié par *H. Davy*.

Préparation. — On l'obtient d'habitude en décomposant par la

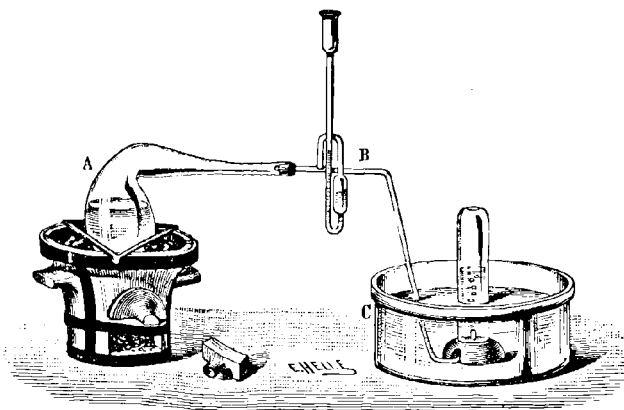
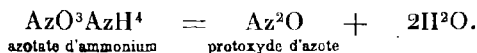
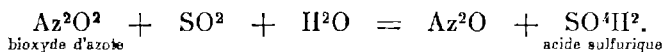


FIG. 137. — Préparation de Az^2O .

chaleur l'azotate d'ammonium entre 230° et 250° , dans une petite cornue de verre (*fig.* 137) :

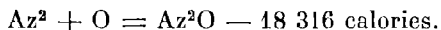


Il se forme encore quand on décompose le bioxyde d'azote à chaud par $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$:

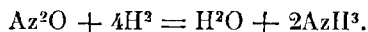


Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, inodore, d'une saveur douceâtre, de densité 1,327. Un litre pèse donc 1 gr. 975. Il se liquéfie à 0° sous la pression de 30 atmosphères, ou à — 88° sous la pression normale, sous forme d'un liquide mobile, incolore, de densité 0,937; ce liquide bout à — 87°.9 et se solidifie à — 100° quand on l'évapore rapidement dans le vide. Dans ce cas, sa température tombe jusqu'à — 140°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; un litre d'eau dissout 1 l. 305 de ce gaz à 0° et l'alcool quatre fois son volume. Quand on respire ce gaz en grande quantité, il produit une sorte d'ivresse; c'est pour cela que *Davy* l'a nommé *gaz hilariant*.

Propriétés chimiques. — Il est formé avec absorption de chaleur :



La chaleur le décompose en ses éléments. Mélangé avec l'hydrogène il détone en présence d'un corps enflammé, en donnant de l'eau et de l'azote; en présence de la mousse de platine, il se forme même de l'ammoniaque :



Il entretient la combustion : quand on y introduit une bougie présentant quelques points en ignition ou un morceau de phosphore, de

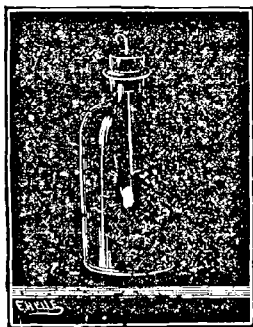


FIG. 138. — Combustion de C dans le protoxyde d'azote.

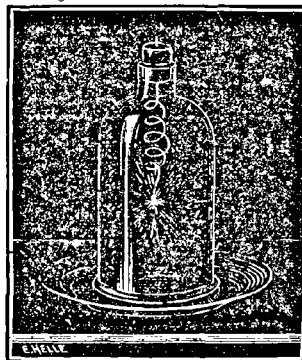


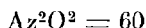
FIG. 139. — Combustion de Ph dans le protoxyde d'azote.

soufre, de charbon allumés, ces corps brûlent mieux qu'à l'air libre (*fig. 138 et 139*). On peut montrer à la fois le pouvoir comburant du protoxyde d'azote et le froid que produit l'évaporation de ce corps liquéfié, par l'expérience suivante :

Dans une éprouvette à pied on verse un peu de mercure et sur ce mercure du protoxyde d'azote liquide. Si on y projette ensuite un petit morceau de charbon allumé, celui-ci brûle vivement, en même temps que le mercure se solidifie.

Emploi. — Le protoxyde d'azote mélangé avec 15 p. 100 d'oxygène (en volume) à une pression de 0^m,920 est un anesthésique inoffensif (P. Bert), que l'on emploie dans le cas des opérations chirurgicales de courte durée et, en particulier, pour l'extraction des dents.

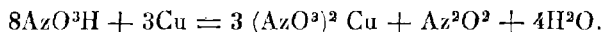
BIOXYDE D'AZOTE



Historique. — Ce corps a été préparé en 1772 par *Hales*.

Préparation. — Pour le préparer, on traite l'acide azotique dilué par Cu, Ag ou Hg.

Le cuivre agit sur l'acide azotique en donnant de l'azotate de cuivre et de l'hydrogène ; celui-ci réduit à son tour l'acide azotique et donne Az²O² :



La réaction se fait dans un appareil à hydrogène (*fig. 140*), le gaz se recueille sur la cuve à eau. Le flacon doit être refroidi pour éviter la production de protoxyde d'azote.

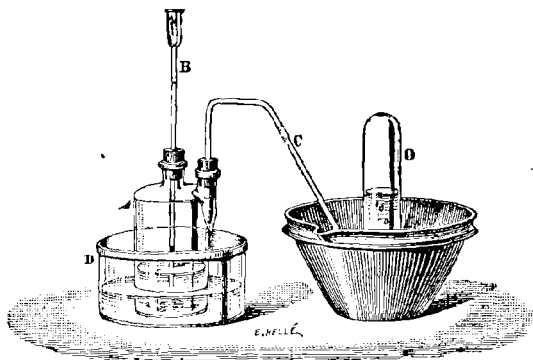
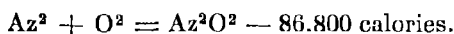


FIG. 140. — Préparation du bioxyde d'azote.

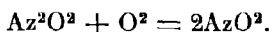
Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, de densité 1,039. Un litre pèse 1 gr. 343. On ne connaît ni son odeur ni sa saveur, car il se transforme immédiatement en hypoazotide au contact de l'air. Il a été liquéfié à - 11° sous la pression de 104 atmosphères (Cailliet). L'eau en dissout à peine 1/29 de son volume.

Propriétés chimiques. — Il est formé avec absorption de chaleur :

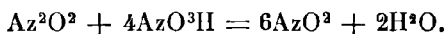


Aussi se décompose-t-il avec explosion quand on y fait détoner une petite capsule de fulminate. La chaleur le décompose en oxygène et en azote, et l'étincelle électrique en protoxyde, trioxyde d'azote et hypoazotide.

Il s'oxyde directement à la température ordinaire au contact de l'air en donnant des vapeurs rouges d'hypoazotide :



La même oxydation se produit quand on le fait agir sur l'acide azotique :



Les corps combustibles, lorsqu'ils sont bien allumés, le décomposent en s'oxydant aux dépens de son oxygène et brûlent dans le bioxyde d'azote, mais avec moins de vivacité que dans le protoxyde d'azote.

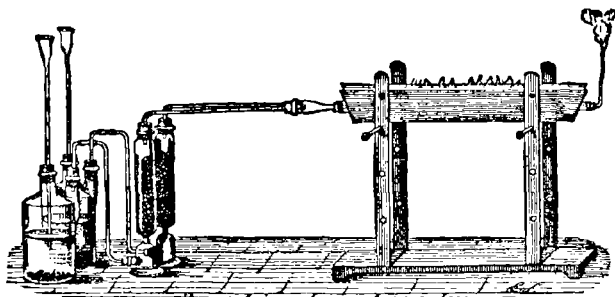
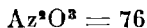


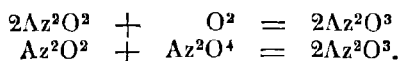
FIG. 141. — Production d'ammoniaque par l'action de l'hydrogène sur le bioxyde d'azote.

En présence de l'éponge de platine, l'hydrogène le réduit et le transforme en ammoniaque. L'expérience se fait de la façon suivante (fig. 141). L'hydrogène et le bioxyde d'azote se préparent respectivement dans les deux flacons à hydrogène, et, après s'être desséchés sur de la pierre ponce sulfurique contenue dans des éprouvettes, ils passent dans un tube contenant de l'éponge de platine chauffée.

TRIOXYDE D'AZOTE (ANHYDRIDE AZOTEUX)

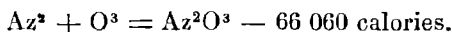


Ce corps se prépare en oxydant le bioxyde d'azote avec une petite quantité d'oxygène à -40° ou encore en faisant arriver du bioxyde d'azote dans de l'hypoazotide (à -40°) :

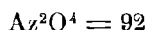


L'anhydride azoteux est un liquide bleu qui bout à 0° et se dissout dans l'eau froide. Il réduit, en s'oxydant, les sels d'or, de mercure, le permanganate de potassium. Au contraire, il joue le rôle d'oxydant vis-à-vis des corps avides d'oxygène, comme SO², les sels ferreux ; c'est de la même façon qu'il met en liberté l'iode des iodures solubles.

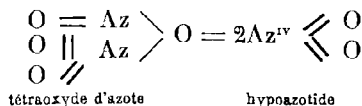
C'est une combinaison endothermique :



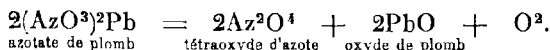
TÉTRAOXYDE D'AZOTE



C'est un corps liquide, incolore, qui se solidifie à -20° en donnant des cristaux incolores, fusibles à -12°. A 0° il commence à se colorer en rouge ; cette couleur devient d'autant plus foncée que la température est plus élevée, et à +26°, au moment de son ébullition, il se transforme en vapeurs rouges. En étudiant la densité de sa vapeur à des températures progressivement croissantes on constate que à 150° son poids moléculaire ne correspond plus à la formule Az^2O^4 , mais à AzO^2 . Le tétraoxyde d'azote est donc stable seulement à l'état solide et à l'état liquide au-dessous de 0° ; à partir de cette température, il commence à se dissocier, de sorte qu'à son point d'ébullition (+26°) 34,4 p. 100 de ses molécules sont dissociées et transformées en molécules AzO^2 . Cette dissociation est complète à 150° :

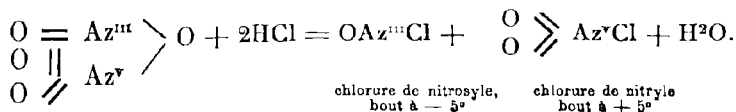


Préparation. — Le tétraoxyde d'azote s'obtient en calcinant de l'azotate de plomb bien sec (*fig.* 142) :



Les vapeurs se condensent dans un matras refroidi avec de la glace. C'est un composé endothermique $\text{Az}^2 + 2\text{O}^2 = \text{Az}^2\text{O}^4 - 49\,260$ calories.

La réaction suivante justifie la formule de constitution du tétraoxyde d'azote que nous avons considéré comme le produit de la déshydratation de deux molécules : l'une d'acide azoteux, l'autre d'acide azotique :



Le radical $(Az^{III}O)^{\cdot}$ se nomme *nitrosyle*, et $(Az^{V}O^2)^{\cdot}$ se nomme *nitryle*.

Hypoazotide AzO^2 . — Si le tétraoxyde d'azote, dans la préparation ci-dessus, n'est pas recueilli dans un vase refroidi, il se dissocie, en se transformant en *hypoazotide*.

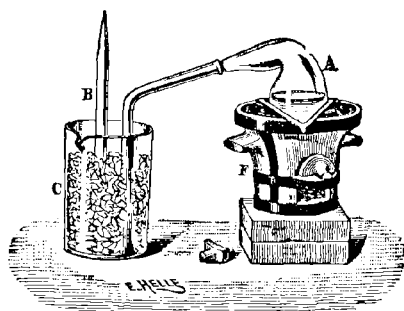
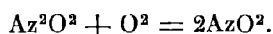
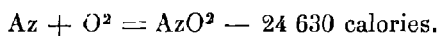


FIG. 142. — Préparation du tétraoxyde d'azote.

Ce corps se produit spontanément quand on fait passer du bioxyde d'azote dans l'atmosphère :

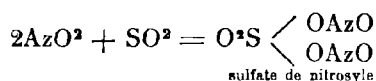


C'est un corps de formation endothermique, à partir des éléments

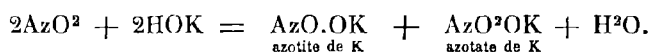


Cette formule montre qu'il est plus stable que le tétraoxyde d'azote qui exige 49 260 calories pour se former, ce qui explique la facilité avec laquelle ce dernier se dissocie.

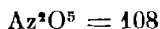
L'hypoazotide peut entrer en combinaison comme radical composé monovalent. Ainsi, aux températures élevées, il se combine avec Cl et Br pour donner les corps : AzO^2Cl et AzO^2Br (*chlorure et bromure de nitryle*). Il se combine encore directement avec SO^2 .



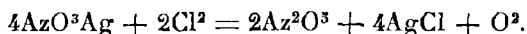
Les hydrates et les oxydes des métaux, de même que l'eau, transforment l'hypoazotide en 2 molécules acides :



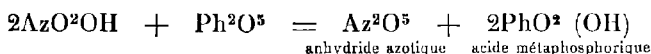
L'hypoazotide refroidi au-dessous de 0° se transforme de nouveau en tétraoxyde d'azote.

PENTOXYDE D'AZOTE (ANHYDRIDE AZOTIQUE)

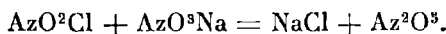
Ce corps a été préparé en 1849 par *Deville*, en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'azotate d'argent à 60° :



Weber l'a préparé en déshydratant l'acide azotique fumant par l'anhydride phosphorique à - 15° :

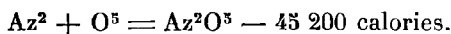


On peut encore le préparer de la façon suivante :

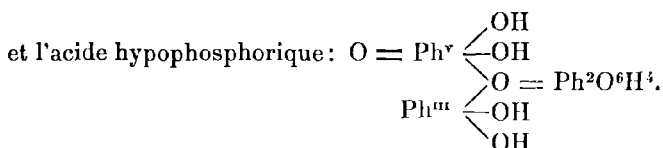
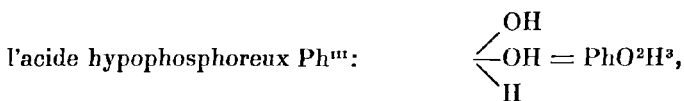


C'est un corps solide, fusible à 30°; il bout à 47° et se décompose à 80° en O et AzO². Sa densité (à l'état solide) est 1,64. Les métalloïdes oxydables brûlent dans sa vapeur, en lui prenant l'oxygène ; il en est de même pour le potassium et le sodium.

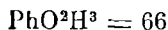
L'anhydride azotique est un composé endothermique à partir des éléments :

**ACIDES ET OXYDES DU PHOSPHORE**

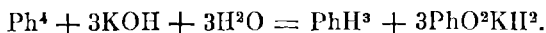
A côté des acides du phosphore cités plus haut on connaît encore :



Ce dernier résulte de la déshydratation d'une molécule d'acide phosphoreux et d'une molécule d'acide phosphorique.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

Ce corps a été préparé en 1826 par *Dulong* en chauffant le phosphore avec une base alcaline ou terreuse ou un sulfure alcalin :

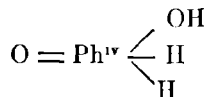


L'acide extrait de ce sel est un corps solide, qui fond à $+17^{\circ},4$.

Wurtz a prouvé qu'il est seulement monobasique malgré les 3 atomes d'hydrogène qu'il contient.

Ses sels se nomment *hypophosphites*.

On admet que, étant monobasique, il présente la constitution suivante :

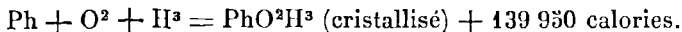
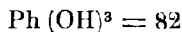


Il s'oxyde facilement en réduisant les sels métalliques et en se transformant en acide phosphorique.

Il se décompose par la chaleur de la manière suivante :



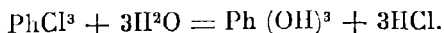
C'est une combinaison exothermique :

**ACIDE PHOSPHOREUX**

Il a été découvert par H. Davy et s'obtient en même temps que les acides phosphorique et hypophosphorique par l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air humide.

Pour produire cette oxydation on introduit des bâtons de phosphore dans des tubes de verre placés dans un entonnoir ; on recouvre le tout d'une cloche et on verse de temps en temps un peu d'eau dans la soucoupe sur laquelle elle repose (*fig. 143*).

Ordinairement on le prépare en décomposant le trichlorure de phosphore par l'eau :



L'acide phosphoreux est un corps solide, cristallisé, fusible à 70° et très soluble dans l'eau. Ses sels se nomment *phosphites*. Wurtz a prouvé qu'il donne seulement deux espèces de sels : des sels monoacides ou monométalliques, et des sels dimétalliques ou *neutres*; il est donc *bibasique*, malgré les 3 atomes d'H qu'il contient.

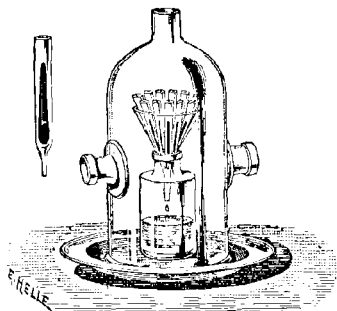
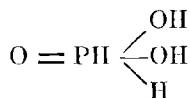


FIG. 143. — Préparation de l'acide phosphoreux.

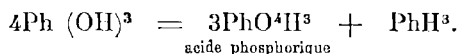
Exemples: $\text{Ph}(\text{OH})^2 \text{OK}$ = phosphite monopotassique (phosphite acide de potassium).

$\text{Ph}(\text{OH})(\text{OK})^2$ = phosphite dipotassique (phosphite neutre de potassium).

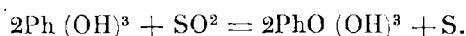
Le fait que le troisième atome d'H ne peut être remplacé par un métal fait croire que sa formule de constitution serait la suivante :



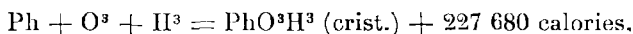
Il s'oxyde facilement en se transformant en acide phosphorique :



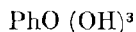
Ainsi il peut prendre l'oxygène de SO^2 :



L'acide phosphoreux est une combinaison exothermique.



ACIDE PHOSPHORIQUE NORMAL (ORTHOPHOSPHORIQUE)



Ce corps se prépare en oxydant le phosphore par l'acide azotique à chaud.

La préparation se fait dans l'appareil ci-après (*fig. 144*). Dans la cornue on introduit une partie de phosphore (en poids) pour 15 parties d'acide azotique.

Il se produit de l'acide phosphorique, qui reste dans la cornue, et du bioxyde d'azote qui se dégage en même temps qu'une partie de l'acide azotique distille et se condense dans le vase R.

Il se prépare encore en décomposant le pentachlorure de phosphore par l'eau :

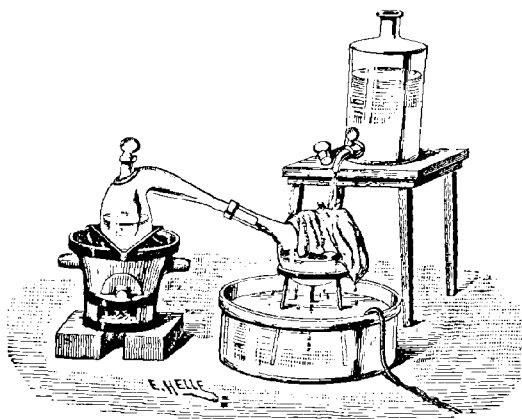
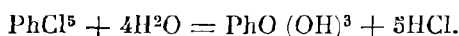
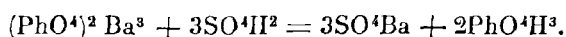


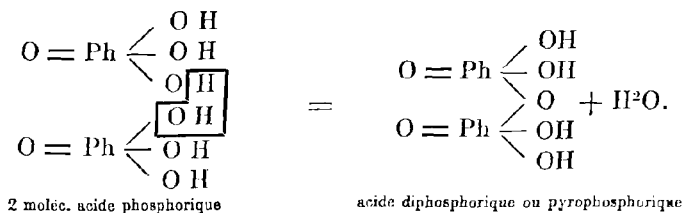
FIG. 144. — Préparation de l'acide phosphorique.

Dans l'industrie, on prépare l'acide phosphorique en traitant le phosphate neutre de baryum (obtenu avec le phosphate de calcium des os) par l'acide sulfurique :

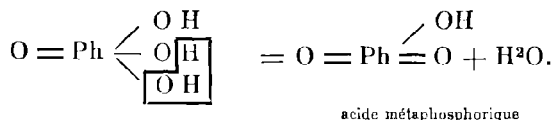


Propriétés physiques et chimiques. — C'est un corps solide, cristallisé en prismes droits à base rhombe fusibles à 39°. Il est très soluble dans l'eau ; sa solution éprouve le phénomène de la surfusion ; mais un petit cristal, projeté dans la solution à l'état de surfusion, la fait cristalliser.

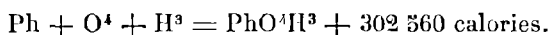
A 215° il perd une molécule d'eau de la manière suivante :



A 400° il se déshydrate en donnant de l'acide *métaphosphorique* :

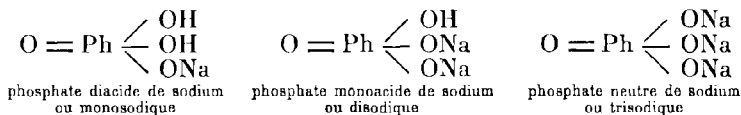


C'est un composé exothermique :

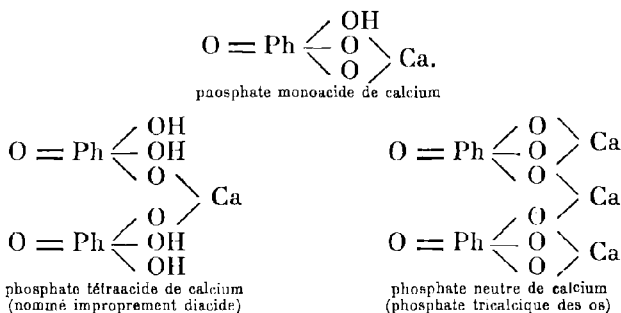


Ses sels se nomment *phosphates* ; ils sont *monoacides*, *diacides* ou *neutres*.

Exemples :



Avec les métaux bivalents comme Ca, etc., il peut donner les sels suivants :

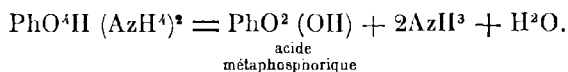


Les sels solubles de cet acide donnent avec le nitrate d'argent un précipité jaune de phosphate triargentique (PhO^4Ag^3).

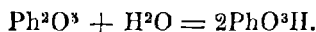
ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE



Il s'obtient en calcinant au rouge l'acide phosphorique normal ou le phosphate monoacide d'ammonium.

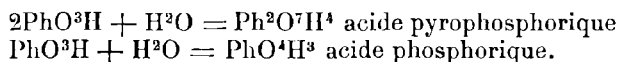


On peut encore l'obtenir en dissolvant l'anhydride phosphorique dans l'eau froide :



C'est un corps solide, incolore, d'un aspect vitreux, non cristallisable, très soluble ; il se volatilise au rouge sans perdre de l'eau.

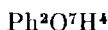
En présence de l'eau il se transforme, à la longue, en acide pyrophosphorique à froid, mais à chaud il se transforme immédiatement en acide phosphorique :



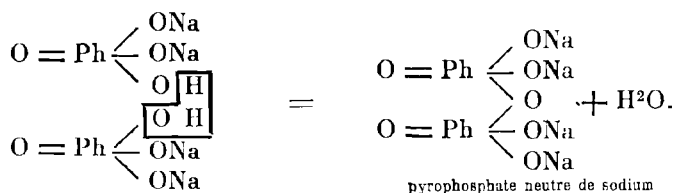
L'acide métaphosphorique est *monobasique*, comme l'acide azotique : ses sels se nomment *métaphosphates*.

Les métaphosphates solubles donnent avec l'azotate d'argent et avec le chlorure de baryum des précipités blancs de métaphosphate d'argent (PhO^3Ag) ou de métaphosphate de baryum (PhO^3)² Ba; l'acide métaphosphorique coagule l'albumine du blanc d'œuf.

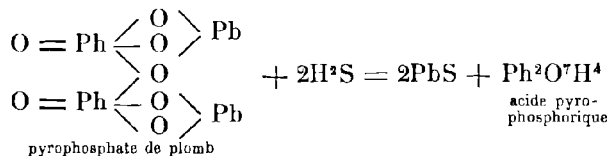
ACIDE DIPHOSPHORIQUE (PYROPHOSPHORIQUE)



Ce corps s'obtient en calcinant le phosphate de sodium du commerce :



Ce sel est transformé en pyrophosphate de plomb, et celui-ci décomposé par l'hydrogène sulfuré donne l'acide libre :

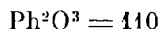


L'acide s'obtient cristallisé par évaporation ; il est soluble dans l'eau, s'hydrate facilement, surtout à chaud, en se transformant en acide phosphorique normal.

C'est un acide tétrabasique. Ses sels se nomment *pyrophosphates*.

Les pyrophosphates solubles donnent avec AzO^3Ag un précipité blanc ($\text{Ph}^2\text{O}^7\text{Ag}^4$).

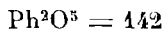
**TRIOXYDE DE PHOSPHORE (ANHYDRIDE
PHOSPHOREUX)**



Ce corps s'obtient en faisant brûler du phosphore contenu dans un tube étroit dans lequel on fait passer un faible courant d'air sec. C'est un corps solide, présentant l'aspect de la neige, cristallisé, très soluble dans l'eau ; il brûle dans l'oxygène en se transformant en anhydride phosphorique.

Dissous dans l'eau il donne l'acide phosphoreux.

**PENTOOXYDE DE PHOSPHORE (ANHYDRIDE
PHOSPHORIQUE)**



Ce corps se produit quand on brûle le phosphore dans l'air ou dans l'oxygène secs. On le prépare en grand en faisant tomber des morceaux

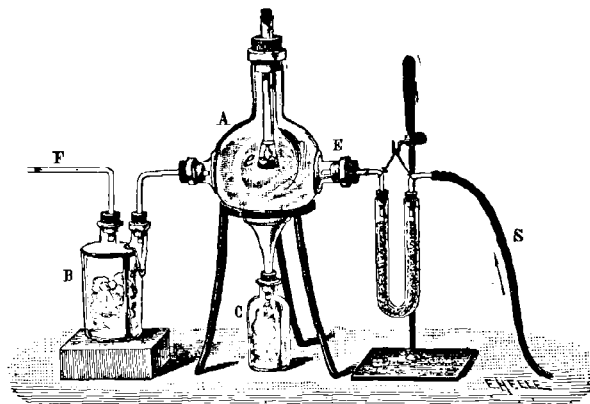
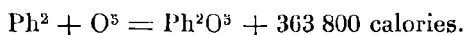


FIG. 145. — Préparation de l'anhydride phosphorique.

de phosphore par un tube large (fig. 145) dans une coupelle *e*, suspendue au centre d'un ballon *A*, dans lequel on fait entrer de l'air sec par *S*. L'anhydride formé se condense en *C* et *B*.

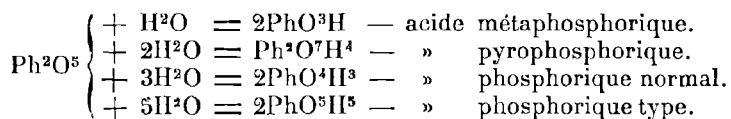
C'est un corps exothermique :



L'anhydride phosphorique est un corps solide, blanc comme la neige ;

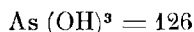
il fond au rouge et se volatilise au rouge blanc. Il attire l'humidité : c'est pour cela qu'on l'emploie pour dessécher les gaz. Quand on le projette dans l'eau, il fait entendre un bruit analogue à celui que produit un fer rouge et se transforme en acide phosphorique.

Il absorbe des quantités d'eau variables pour donner les composés suivants :



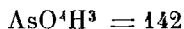
Acides et oxydes de l'arsenic

ACIDE ARSÉNIEUX

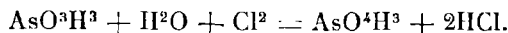


Ce corps est tout à fait comparable à l'acide phosphoreux, dont il se distingue seulement parce qu'il est *tribasique*, c'est-à-dire qu'il donne trois sortes de sels par substitution d'un métal à son hydrogène. Ses sels se nomment *arsénites*. Il rougit faiblement le tournesol bleu. On n'a pu l'isoler parce qu'il se décompose facilement en anhydride arsénieux et en eau. On connaît aussi des sels qui correspondent à l'acide *méta-arsénieux* AsO^2H , comparable à l'acide azoteux.

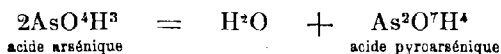
ACIDE ARSÉNIQUE



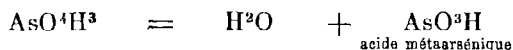
Ce corps se prépare comme l'acide phosphorique en oxydant l'arsenic par l'acide azotique, ou en oxydant l'acide arsénieux par le chlore en présence de l'eau :



C'est un corps solide cristallisé en prismes rhomboïdaux; chauffé à 140°-180° il perd 1 molécule d'eau (pour 2 molécules d'acide) et donne de l'acide *diarsénique* ou *pyroarsénique* :

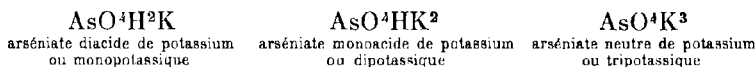


Chauffé à 200°, il se transforme en *acide métaarsénique* :



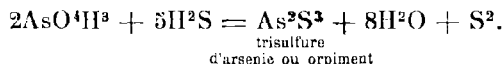
Enfin, au rouge sombre, il perd encore 1 molécule d'eau et se transforme en anhydride arsénique.

C'est un acide *tribasique* comme l'acide phosphorique ; il donne par conséquent trois sortes de sels, nommés *arséniates* :

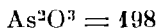


Tous les arséniates solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique d'*arséniatè d'argent* (AsO^4Ag^3).

Avec l'hydrogène sulfuré ils donnent un précipité jaune de sulfure d'arsenic (orpiment) :



TRIOXYDE D'ARSENIC (ANHYDRIDE ARSÉNIEUX)



Ce corps est connu depuis les temps anciens sous le nom d'*arsenic* ou *arsenic blanc* ; il est désigné vulgairement sous le nom de *mort aux rats*.

Pour préparer l'anhydride arsénieux, on grille à l'air les sulfoarséniures de fer, de nickel et de cobalt naturels, et l'on condense les vapeurs qui se dégagent.

Propriétés physiques. — On le trouve ordinairement dans le commerce sous forme d'une poudre blanche, inodore, à saveur âcre. Il peut exister sous trois états qui diffèrent par leurs propriétés :

Anhydride vitreux		Anhydride porcelanique (cristallisé)	
aspect et forme cristalline	amorphe et diaphane	octaédrique cristallisé en octaédres du système cubique	prismatique cristallisé en prismes rhomboïdaux droits
Densité	3,738	3,699	—
Solubilité dans l'eau .	1/25 en poids	1/80	—

L'anhydride arsénieux, récemment préparé, se présente sous la forme d'une masse vitreuse, transparente ; avec le temps, il devient opaque de la surface vers le centre, et ressemble alors à de la porcelaine (anhydride porcelanique). Cette modification, vue au microscope,

apparaît formée de cristaux octaédriques du système cubique (*fig. 146*). Cette transformation a lieu avec perte de chaleur.

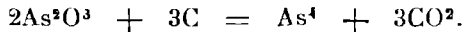
Les cristaux octaédriques peuvent encore être obtenus quand on refroidit brusquement les vapeurs d'anhydride ou quand on évapore ou que l'on refroidit une solution saturée d'acide arsénieux dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, le dépôt des cristaux a lieu avec dégagement de chaleur et même de lumière (chaque cristal qui se dépose produit un éclair). Inversement, l'anhydride octaédrique se transforme en anhydride vitreux en absorbant de la chaleur.

L'anhydride prismatique s'obtient en condensant des vapeurs d'anhydride vitreux sur une surface chaude, ou en maintenant à 200° en vase clos une solution concentrée d'acide arsénieux faite à 250° dans la potasse ou l'acide sulfurique.

Les cristaux que l'on obtient au-dessous de 200° sont octaédriques, et ceux qui se déposent à 200° sont prismatiques.

Propriétés chimiques. — L'anhydride arsénieux se dissout dans l'eau en donnant de l'acide arsénieux.

Le charbon le réduit à chaud :

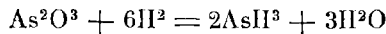


Le mélange est introduit dans un tube (*fig. 147*), et l'arsenic se sublime en *b*.



FIG. 147. — Réduction de l'anhydride arsénieux par le charbon.

L'hydrogène naissant réduit l'anhydride arsénieux en transformant l'arsenic en arsénure d'hydrogène :



L'anhydride arsénieux est très vénéneux.

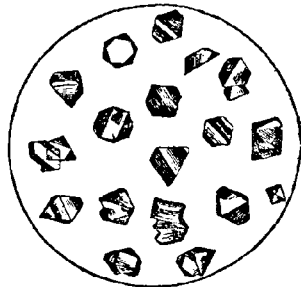
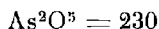


FIG. 146. — Cristaux de tri-oxyle d'arsenic.

**PENTOXYDE D'ARSENIC (ANHYDRIDE
ARSENIQUE)**



Ce corps a été découvert par *Scheele*. On l'obtient en calcinant au rouge sombre l'acide arsénique.

C'est un corps solide, blanc, qui fond au rouge et à une température plus élevée se décompose en anhydride arsénieux et oxygène.

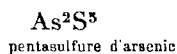
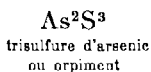
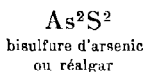
Le charbon et l'hydrogène à l'état naissant agissent sur lui comme sur l'anhydride arsénieux.

Il est encore plus vénéneux que l'anhydride arsénieux.

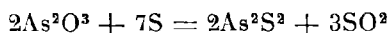
Combinaisons de l'arsenic avec le soufre

Parmi les combinaisons des éléments de la famille III avec le soufre, les plus importants et les mieux connus sont ceux de l'arsenic et de l'antimoine.

L'arsenic forme avec le soufre plusieurs combinaisons parmi lesquelles trois sont bien connues :

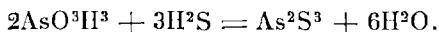


Le *réalgar* (As^2S^2) se trouve dans la nature cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques (Kapnik, Transylvanie). On peut le préparer en fondant 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre, ou en chauffant un mélange de soufre et d'anhydride arsénieux :



Le réalgar brûle au contact de l'air en donnant de l'anhydride arsénieux et du bioxyde de soufre. Il est rouge et s'emploie en peinture.

L'*orpiment* (As^2S^3) se trouve dans la nature en cristaux jaune clair. Il se prépare en traitant une solution d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré :



Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. — Les acides, les oxydes et les sels de l'arsenic sont des corps très vénéneux. Dans les cas d'empoisonnement on prescrit comme antidote l'oxyde de magnésium hydraté et surtout l'hydrate de fer $[\text{Fe}^2(\text{OH})^6]$ récemment préparé. Il se forme en effet avec ces corps des sels insolubles et, par conséquent, non assimilables.

La présence de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement se constate avec l'appareil de *Marsh* (fig. 148).

La recherche toxicologique de l'arsenic est fondée sur ce que :

1° Les composés oxygénés de l'arsenic et leurs combinaisons sont réduits par l'hydrogène naissant et transformés en hydrogène arsénié ;

2° L'hydrogène arsénié est facilement décomposable par la chaleur, avec dépôt d'arsenic ;

3° L'hydrogène arsénié brûle au contact de l'air avec une flamme livide, en donnant de l'anhydride arsénieux.

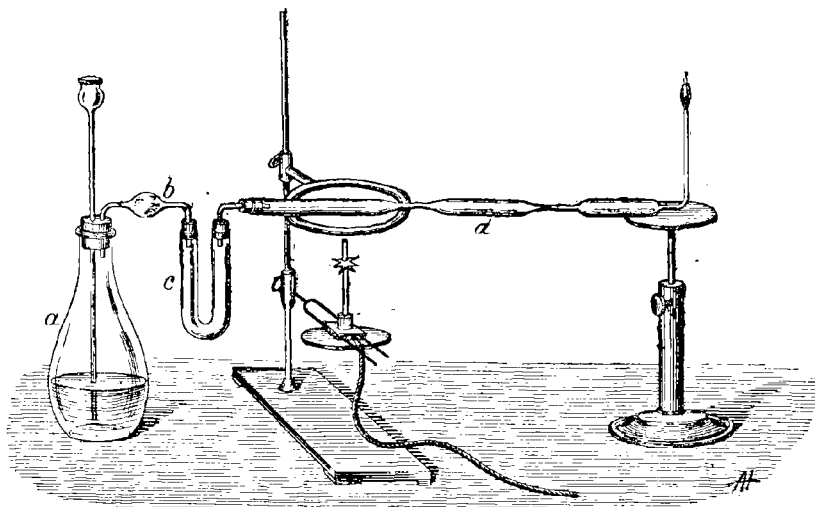


FIG. 148. — Appareil de Marsh.

La substance contenant un composé arsénié est introduite dans un appareil à hydrogène *a*. L'arséniure d'hydrogène se dessèche dans le tube en U *c* et passe par le tube de verre *d*. En chauffant ce tube (en avant de la partie rétrécie), on verra se produire au-delà de la partie chauffée un anneau miroitant d'arsenic, que l'on peut déplacer par la chaleur. Si l'on allume l'hydrogène à l'extrémité du tube et si l'on introduit dans la flamme une soucoupe froide de porcelaine, on obtiendra des taches noires d'arsenic provenant de la combustion incomplète de l'arséniure d'hydrogène. Si l'on traite ces taches par l'acide azotique qui dissout l'arsenic, que l'on neutralise ensuite par l'ammoniaque, puis qu'après avoir évaporé à sec on reprenne par l'eau, on aura avec l'azotate d'argent un précipité rouge d'arséniat d'argent.

ACIDES et OXYDES de l'ANTIMOINE et du BISMUTH

L'antimoine forme avec l'oxygène des composés analogues à ceux de l'arsenic.

L'acide antimonique ou stibique, SbO^3H , correspond aux acides métaarsénique, métaphosphorique et azotique ; il donne des sels nommés *antimoniates*

ou *stibiates*. Il fournit par déshydratation de l'*acide pyroantimonique*, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^4$, qui forme des sels nommés *pyroantimoniates*. Parmi ces sels le pyroantimoniate de potassium $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{K}^2$ s'emploie comme réactif pour caractériser les sels de sodium à cause de l'insolubilité du pyroantimoniate de sodium.

On connaît deux oxydes de l'antimoine :

Le *trioxyde d'antimoine*, Sb^2O^3 , existe sous deux états : cristallisé en octaèdres du système cubique (*sénarmontite*) et en prismes rhomboïdaux droits (*valentinite*).

Le *pentaoxyde d'antimoine* ou anhydride antimonique, Sb^2O^5 qui s'obtient en oxydant l'antimoine par l'acide azotique.

Avec le soufre, l'antimoine forme :

Le *trisulfure d'antimoine*, qui existe dans la nature sous le nom de *stibine*, Sb^2S^3 , de couleur cendrée comme le plomb ;

Le *pentasulfure d'antimoine*, Sb^2S^5 , rouge orangé, qui s'obtient en précipitant le chlorure d'antimoine par H^2S .

Avec le bismuth nous avons les composés suivants :

Bi^2O^3 , Bi^2O^5 , Bi^2O^4 et Bi^2O^5 comme pour l'azote.

Outre ces composés, on connaît l'*acide bismuthique*, BiO^3H , qui est un acide faible et qui donne des sels nommés bismuthates ; on connaît le bismuthate de potassium, BiO^3K .

FAMILLE IV. — Les principaux corps qui composent cette famille sont C, Si et Sn.

CARBONE

C = 12

Etat naturel. — Le carbone existe à l'état natif, sous forme de *diamant* et de *graphite*.

Il est très répandu à l'état de combinaison avec l'hydrogène dans les *charbons fossiles*, et avec l'oxygène dans le *bioxyde de carbone*. C'est l'élément constitutif des tissus animaux et végétaux, dans lesquels il ne manque jamais ; le tissu ligneux (cellulose), qui constitue les 96 p. 100 du bois sec, contient 44-45 p. 100 de carbone.

Propriétés physiques. — On connaît trois variétés allotropiques du carbone ; il existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé ; sous cette dernière forme, il cristallise dans deux systèmes incompatibles : c'est donc un corps dimorphe.

1° Le *diamant* est du carbone pur cristallisé dans le système cubique. Les formes qu'il affecte le plus souvent sont : des octaèdres, des dodécaèdres rhomboïdaux et des scalénoèdres (appartenant tous au système cubique). Les cristaux de diamant ont souvent leurs arêtes courbes (*fig. 149*). Le diamant est ordinairement incolore, plus rarement coloré en bleu, en jaune ou en noir ; il se trouve dans les sables d'alluvion dans les Indes, l'île de Bornéo, le Brésil, l'Afrique du Sud, la Sibérie et dans les monts Ourals. Sa densité varie entre 3,50 et 3,55.

Il est très réfringent, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. C'est le plus dur de tous les corps connus.

On distingue trois variétés de diamant :

a) Le diamant proprement dit, très recherché comme pierre précieuse. En moyenne 1 carat (203,5 mgr) vaut de 300 à 400 francs. Les plus gros diamants qui aient été taillés jusqu'à présent sont : Le Régent de France, qui pèse 28 gr. 8 ; le Grand Mogol, 55 grammes ; le diamant du Rajah de Matam (Bornéo), 75 grammes.

Taille des diamants. — Le pouvoir étincelant du diamant peut être augmenté par la taille artificielle qui paraît avoir été exécutée pour la première fois au xiv^e siècle et perfectionnée, vers 1476, par *Louis de Berquem*, de Bruges. Les diamants sont d'abord dégrossis par clivage ; puis on les taille de deux manières, selon que la pierre est plate ou sphéroïdale. Dans le premier cas, le fond se

taille plat, et les facettes que l'on produit en usant la pierre sur une meule d'acier recouverte de poussière de diamant (égrisé) se trouvent seulement d'un côté (*fig. 150*) ; ce genre de taille fournit les diamants en *rose*. Lorsqu'on taille le diamant sur ses deux faces en produisant une large facette

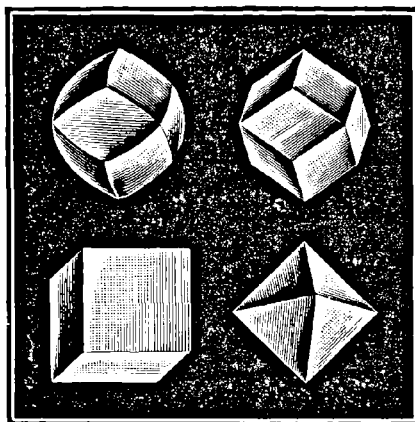


FIG. 149. — Diamants bruts

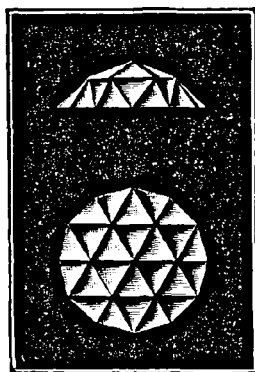


FIG. 150. — Taille en *rose*.

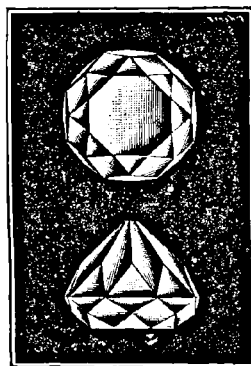


FIG. 151. — Taille en *brillants*.

à la partie supérieure (*fig. 151*), on obtient les diamants taillés en *brillants*.

b) Le *bort*, ou diamant rond, sert à la taille des précédents. On l'emploie pour faire l'égrisé, qui vaut 60,000 fr. le kilog.

c) Le *carbonado*, ou diamant de nature, trouvé au Cap en gros morceaux et le plus souvent noir, s'emploie pour couper le verre et sert à faire les perforateurs avec lesquels on creuse des trous de mine dans les roches les plus dures.

2° Le *graphite* ou plombagine se présente sous la forme de lames hexagonales, de couleur cendrée, avec un éclat semblable à celui de l'acier ; son toucher est gras. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ; sa densité est 2,2. Le graphite peut être obtenu artificiellement en dissolvant le charbon dans la fonte de fer. Après refroidissement, on dissout le fer dans l'acide chlorhydrique : il reste des prismes hexagonaux de graphite.

On le trouve dans les terrains anciens, dans les gisements d'ardoise ou en filons, en Espagne, en France, en Angleterre et en Sibérie, à Iakoutsk.

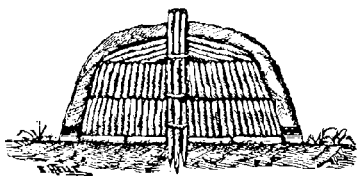


FIG. 152. — Fabrication du charbon de bois (meule, coupe verticale).

Il sert à la fabrication des crayons et des creusets ; réduit en poudre impalpable, il sert à préserver de l'oxydation les objets de fer et de fonte, et à métalliser les moules de gutta-percha employés en galvanoplastie.

3° Le *charbon amorphe*. — A l'état amorphe, on connaît plusieurs variétés de charbon :

α) Le *charbon de bois*, obtenu par la calcination du bois ; cette calcination se fait sur place, dans les forêts, par le procédé des *meules*.

Pour construire une meule, on plante au centre d'une aire plane

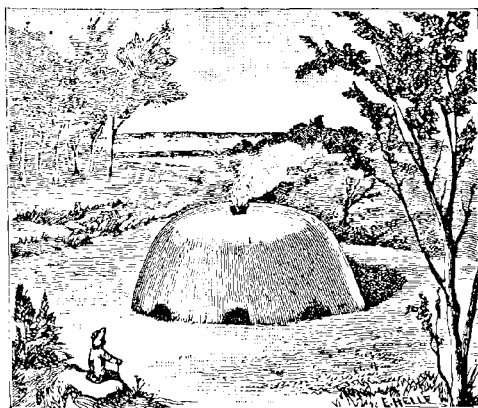


FIG. 153. — Meule, vue extérieure.

quatre longues perches formant une sorte de cheminée (fig. 152 et 153). On dispose tout autour trois ou quatre séries superposées de rondins de 60 centimètres de long ; le tout est recouvert avec des feuilles et de la terre ; on a soin de ménager à la partie inférieure de petites ouvertures pour l'entrée de l'air.

Ensuite on allume la meule en introduisant par la cheminée du bois

enflammé. La combustion se propage peu à peu, et, comme elle est incomplète, le bois perd son eau et son hydrogène et il reste le charbon ; ce procédé est très imparfait, car une partie du bois sert de combustible, et l'on perd tous les produits volatils.

Le charbon de bois se prépare d'une façon plus rationnelle en distillant le bois dans des cornues en tôle ⁽¹⁾.

Le charbon préparé de cette manière, avec des bois légers de peuplier, de châtaignier, de tilleul, etc., que l'on porte à 400°, sert à la fabrication de la poudre. Celui qui est préparé avec des bois plus denses (chêne, cormier, etc.) sert de combustible.

Le charbon de bois conduit d'autant mieux la chaleur et l'électricité qu'il a été préparé à plus haute température ; c'est pour cela que la braise de boulanger préparée à 1 000-1 200° est utilisée pour mettre les conducteurs des paratonnerres en communication avec le sol. Les charbons bons conducteurs sont en même temps les moins inflammables.

b) On obtient de nombreuses variétés de *charbon végétal* en calcinant des matières organiques végétales très diverses, telles que le papier, la mie de pain, le sucre. Le charbon de sucre est remarquable par sa grande pureté ; il est très dur.

Les différentes variétés de charbon amorphe et surtout le charbon de bois possèdent la propriété remarquable d'absorber les gaz (*fig. 154*). Un volume de charbon de bois absorbe :

90	volumes de gaz ammoniac
55	» d'hydrogène sulfuré
35	» bioxyde de carbone
9,25	» d'oxygène
7,05	» d'azote
1,76	» d'hydrogène

On voit par là que les gaz sont absorbés en quantités d'autant plus grandes qu'ils sont plus facilement liquéfiables. Le charbon saturé de gaz peut servir à la liquéfaction de ce gaz dans un tube de Faraday (Melsens).

Le charbon joue aussi le rôle d'un antiseptique. Cette propriété est utilisée pour filtrer et conserver l'eau.

c) *Noir de fumée*. — Certaines substances riches en carbone, comme les essences végétales, les résines, etc., se volatilisent avant de se décomposer et donnent, quand on brûle incomplètement leurs vapeurs, un dépôt pulvérulent de charbon : c'est le noir de fumée. C'est dans ces conditions

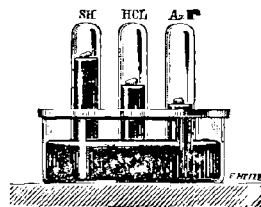


FIG. 154. — Absorption des gaz par le charbon de bois.

⁽¹⁾ Voir *Chimie organique*, à l'Acide éthanoïque (acétique), l'appareil pour la préparation de l'acide pyroliqueux.

que se forme la suie dans les cheminées. Dans l'industrie, la substance volatile (résine) est placée dans un vase sur le feu; on allume les vapeurs, et le noir de fumée se dépose dans une chambre voisine.

On peut faire passer cette fumée par une série de chambres ou de poches en toile dans lesquelles le carbone se dépose (*fig. 155*).

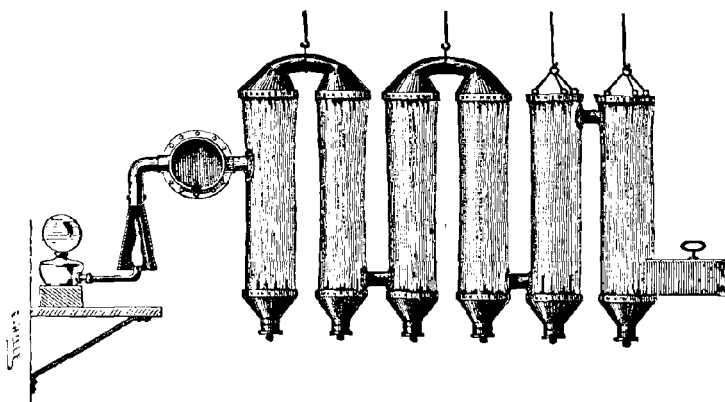


FIG. 155. — Fabrication du noir de fumée.

Dans ce cas, le noir de fumée le plus fin et le plus pur se dépose dans les chambres les plus éloignées du foyer; il retient toujours une certaine quantité d'hydrocarbures huileux, dont on le débarrasse par une calcination. Le noir de fumée sert à la fabrication de l'encre d'imprimerie; mélangé avec 2 ou 3 fois son poids d'argile, il sert à faire les crayons de dessin.

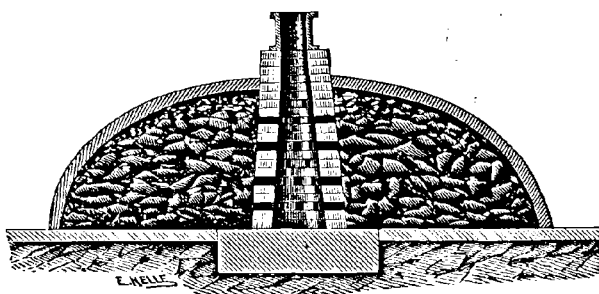


FIG. 156. — Meule pour la production du coke.

L'encre de Chine se prépare avec le noir de fumée, très fin et très pur, que l'on obtient par la combustion de certaines substances aromatiques.

d) *Le coke* (koaks). — En distillant le charbon de terre pour la prépa-

ration du gaz d'éclairage ⁽¹⁾ on obtient un charbon poreux dur et brillant, d'un aspect métallique, appelé *coke*. On le prépare encore par le procédé des meules, de la même façon que l'on obtient le charbon de bois (*fig. 156*). Le coke est constamment employé comme combustible et comme réducteur dans les opérations métallurgiques.

e) *Charbon des cornues*. —

En même temps que l'on obtient le coke comme résidu solide de la distillation de la houille, il se forme dans la partie supérieure des cornues à gaz (*fig. 157*) un dépôt de charbon très dur, de densité de 2,3-2,7, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, nommé *charbon des cornues*. Il provient de la décomposition à haute température des hydrocarbures qui se dégagent de la houille. On l'emploie pour faire le pôle positif des éléments de la pile Bunsen et

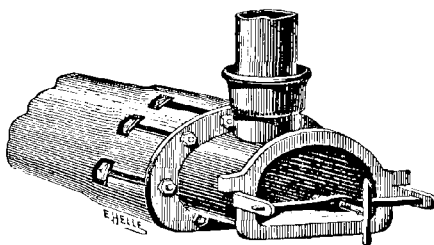


FIG. 157. — Cornue à gaz.

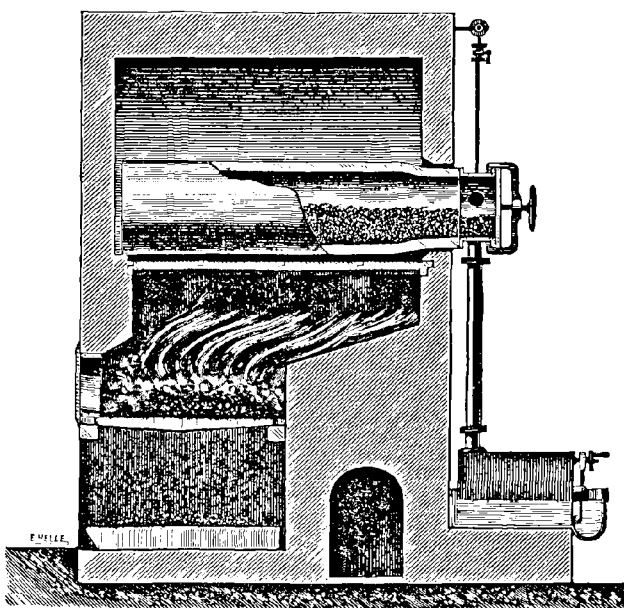


FIG. 158. — Distillation de la houille.

les conducteurs entre lesquels jaillit l'arc voltaïque, ainsi que des tubes, creusets, etc., infusibles.

⁽¹⁾ Voir *Chimie organique : Gaz d'éclairage*.

f) *Le charbon d'os ou noir animal.* — Les os des mammifères, contenant environ 60 p. 100 de substance organique, donnent par calcination en vase clos, un charbon très impur qui contient 88-90 p. 100 de phosphate de chaux, dont on peut le séparer par l'action de l'acide chlorhydrique qui dissout le phosphate.

Le charbon animal possède la propriété de décolorer les substances organiques : en agitant du vin rouge avec ce charbon on obtient par filtration un liquide incolore (fig. 160). La matière colorante a été retenue par le charbon, auquel on peut l'enlever avec un dissolvant approprié (éther, benzène). C'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie pour décolorer le sucre, les sirops, etc. Avec le charbon animal on fait des filtres pour purifier l'eau.

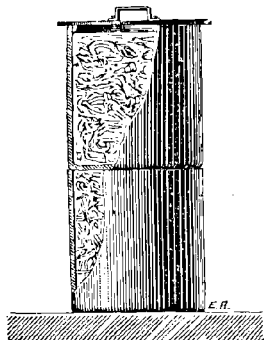


Fig. 159. — Vase clos pour la calcination des os.

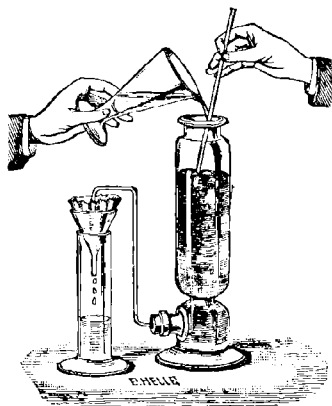


Fig. 160. — Décoloration du vin rouge par le charbon animal.

g) *Carbone pur.* — Les variétés décrites jusqu'à présent ne peuvent être considérées comme du *carbone pur*, parce que toutes, même le diamant, laissent des cendres après la combustion.

Parmi les variétés naturelles, la plus pure est le diamant, qui contient des traces de substances étrangères ; le graphite en contient 1 à 2 p. 100.

Parmi les variétés artificielles, la plus pure est le charbon de sucre, qui donne des traces de cendres, et la plus impure, le coke, qui en donne 4-5 p. 100.

Une propriété générale de toutes ces variétés est de ne fondre qu'aux températures les plus élevées que l'on a pu obtenir jusqu'à présent. Desprez, utilisant la haute température produite par le courant électrique d'une pile de 500 éléments Bunsen, a fondu et volatilisé le charbon, et a obtenu ainsi des octaèdres noirs microscopiques (diamant) (1).

(1) En utilisant la température extrêmement élevée qui se produit dans le *four électrique*, M. Moissan (1893) a récemment obtenu de petits cristaux de diamant incolore.

En présence des bases alcalines le carbone se combine à l'azote :

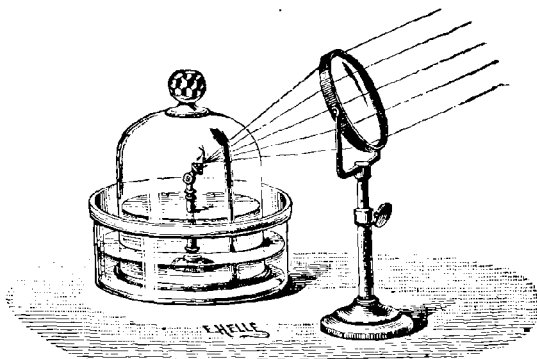
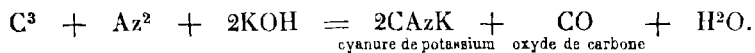


FIG. 161. — Combustion du diamant.

Avec l'hydrogène, il se combine directement sous l'influence de l'arc voltaïque. (Voir *Chimie organique*.)

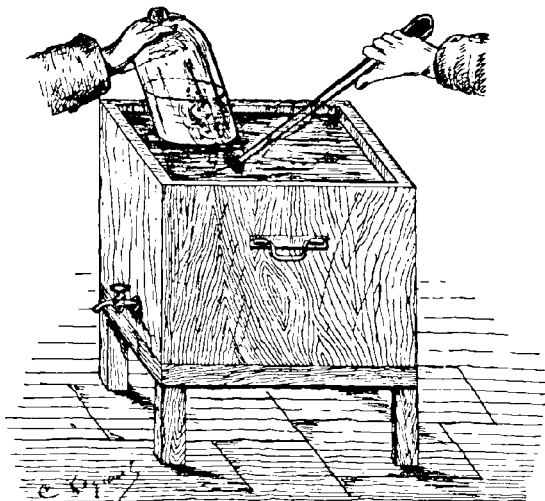
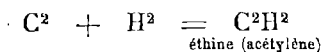
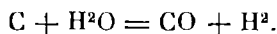


FIG. 162. — Décomposition de l'eau par le charbon porté au rouge.

Le charbon porté au rouge décompose l'eau : il se combine avec l'oxy-

gène et donne de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène :



On peut faire l'expérience en introduisant du charbon porté au rouge sous une cloche pleine d'eau (*fig. 162*).

Les gaz qui se dégagent, CO et H, étant combustibles peuvent être employés au chauffage ou à l'éclairage (gaz de l'eau) ; dans les deux cas, ils sont dangereux à cause de l'action délétère de CO ; dans le second cas, il faut les carburer par leur passage à travers un hydrocarbure volatil riche en C, sans quoi ils brûleraient avec une flamme invisible, attendu que les produits de leur combustion sont gazeux.

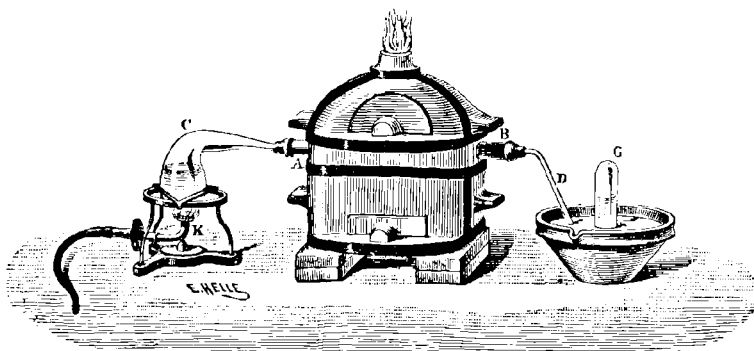
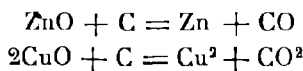


Fig. 163. — Décomposition de la vapeur d'eau par le charbon porté au rouge.

Quand on fait passer de la vapeur d'eau sur du charbon rouge contenu dans un tube de porcelaine, il se produit du bioxyde de carbone (*fig. 163*), de l'hydrogène et un peu de CO. Le bioxyde de carbone peut être retenu par de la potasse que l'on dissout dans l'eau de la cuve, et l'hydrogène se recueille en G.

Le charbon réduit les oxydes métalliques à chaud en produisant de l'oxyde de carbone, si l'oxyde est difficile à réduire, ou du bioxyde de carbone, s'il est facilement réductible : d'où son emploi en métallurgie :



Il se combine directement à chaud avec le fer, le manganèse, etc., et forme des combinaisons nommées *carbures*.

Emploi. — Par suite de son pouvoir réducteur, le charbon est employé dans la préparation du phosphore et de l'arsenic, du zinc, du fer, etc. On l'emploie encore comme désinfectant.

SILICIUM

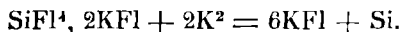
Si = 28

Historique. — Il a été isolé pour la première fois par *Berzélius* en 1808, à l'état amorphe, et à l'état cristallisé en 1854 par *Sainte-Claire Deville*, qui l'a étudié en même temps que *Wœhler*.

État naturel. — On ne le connaît pas dans la nature à l'état libre ; mais sous forme de combinaisons, c'est un corps très répandu. On le trouve surtout dans le quartz, le sable (oxyde de silicium) et dans de nombreux sels (silicates). Il présente une grande importance en minéralogie et en géologie ; il est aussi important dans le règne minéral que le carbone dans le règne animal et végétal.

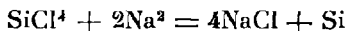
Préparation. — Le silicium est connu sous trois états allotropiques, l'état amorphe et deux formes cristallines ; comme le charbon, c'est un corps dimorphe.

a) Le *silicium amorphe* se prépare en calcinant du fluorure double de silicium et de potassium avec du potassium :

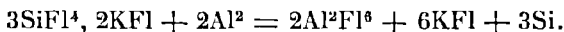


Le fluorure de potassium se dissout dans l'eau, et se sépare ainsi du silicium.

Deville a montré qu'on peut le préparer en faisant passer des vapeurs de chlorure de silicium sur du sodium chauffé :



b) Le *silicium graphitoïde* se prépare en fondant dans un creuset à 1 000° de l'aluminium avec du fluorure double de silicium et de potassium :



On sépare l'aluminium en excès du silicium au moyen de l'acide chlorhydrique.

c) Le *silicium octaédrique* (adamantin) s'obtient en calcinant au rouge 3 parties de fluorure double de silicium et de potassium, 4 parties de grenaille de zinc et 1 partie de sodium. Il se forme du fluorure double de potassium et de sodium, et le silicium mis en liberté se dissout dans le zinc, et cristallise par refroidissement. En dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique, on obtient le silicium cristallisé.

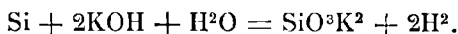
Propriétés physiques. — Le silicium amorphe est une poudre brune, infusible et insoluble dans tous les dissolvants connus, sauf les métaux

en fusion; il conduit mal la chaleur et l'électricité. Chauffé avec le chlorure de sodium, il se transforme en silicium graphitoïde en dégageant 8 000 calories, et fond à une température plus élevée en donnant des globules cristallisés (octaèdres).

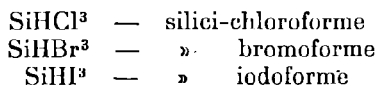
Le silicium graphitoïde cristallise en lames hexagonales, il a l'aspect du graphite et conduit bien la chaleur et l'électricité.

Le silicium cristallisé en octaèdres (système cubique) a pour densité 2,40, fond à 1 200° et ressemble au plomb.

Propriétés chimiques. — Le silicium amorphe porté à une température élevée dans un courant d'oxygène se transforme en bioxyde de silicium, en développant 219 000 calories. Il s'oxyde facilement quand on le chauffe avec une dissolution concentrée d'un hydrate alcalin : il se forme un silicate alcalin, et il se dégage de l'hydrogène :



L'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique et le chlore l'attaquent facilement. Le silicium graphitoïde ou cristallisé n'est attaqué que par un mélange d'acides fluorhydrique et azotique. *Friedel et Ladenburg* ont obtenu avec le silicium de nombreux dérivés analogues à ceux du carbone. Les plus connus sont :



ÉTAIN

Sn = 118

Historique. — L'étain était connu dès l'antiquité. Au commencement du 14^e siècle on lui donnait le nom qu'il porte encore aujourd'hui (stannum).

État naturel. — On le trouve dans la nature, surtout à l'état de bioxyde SnO_2 (cassitérite), en Angleterre (iles Cassitérides), en Saxe, dans l'Inde, à Malacca.

Préparation. — L'extraction de l'étain est des plus faciles à cause de la grande fusibilité de ce métal. Le seul minerai que l'on emploie est la cassitérite. On chauffe dans un four à manche un mélange de minerai et de charbon.

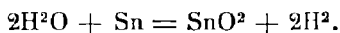


Pour le purifier, on le fond une deuxième fois, et on le brasse avec des branches de bois vert. Il retient encore un peu de Cu, As, Pb et Sb.

Propriétés physiques. — L'étain est un corps d'un blanc d'argent, qui fond à 228°. Il peut être fondu sur une feuille de papier placée sur une plaque de tôle chauffée par dessous. Il cristallise par refroidissement en petits cristaux. Sa densité est 7,29. Il est malléable et ductile : on en fait des feuilles de 0^{mm},00027 d'épaisseur. Frotté avec la main il exhale une odeur désagréable. Quand on le plie, il fait entendre un bruit (cri de l'étain) qui est dû à la rupture des petits cristaux enchevêtrés dont il est formé.

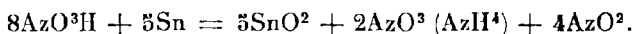
Propriétés chimiques. — Il ne s'oxyde au contact de l'air que vers 200°. A de plus hautes températures, il s'oxyde rapidement et brûle en se transformant en SnO².

Il ne décompose l'eau qu'au rouge en donnant SnO² et H₂:

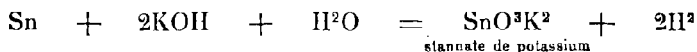


Il se combine directement avec plusieurs métalloïdes. Avec l'acide chlorhydrique, il donne du bichlorure d'étain, SnCl²; et avec le chlore il donne du tétrachlorure, SnCl⁴.

L'acide azotique le transforme en bioxyde d'étain avec dégagement de vapeurs nitreuses; il se forme en même temps de l'azotate d'ammonium:



Les solutions alcalines dissolvent l'étain en donnant des stannates solubles:



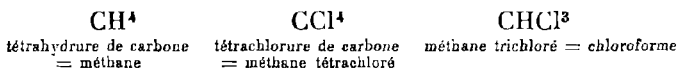
Emploi. — Il entre dans la composition des bronzes. Ainsi les monnaies de billon sont faites de 95 parties de cuivre, 4 parties d'étain et 1 partie de zinc. Comme ses composés ne sont pas vénéneux, et que d'ailleurs il est peu altérable, on l'emploie pour recouvrir l'intérieur des ustensiles de cuisine (étamage).

Le *fer-blanc*, se prépare avec des feuilles de tôle bien décapées, qu'on recouvre ensuite d'une couche d'étain en les plongeant dans un bain d'étain fondu sous une couche de suif.

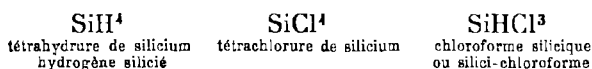
Combinaisons des corps de la IV^e famille (C, Si, Sn) avec l'hydrogène et avec les éléments halogènes

Le carbone se combine avec l'hydrogène pour donner des composés gazeux, liquides ou solides, nommés *carbures d'hydrogène* ou *hydrocarbures*.

Ces composés, qui sont extrêmement nombreux et très variés, forment la *chimie du carbone* (*Chimie organique*). Cette partie de la chimie comprend également les dérivés des hydrocarbures, par exemple les composés du carbone avec les halogènes :



Le silicium forme avec l'hydrogène et les halogènes des composés analogues à ceux du carbone, par exemple :

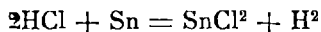


On ne connaît pas de composés de l'étain avec l'hydrogène, mais ce métal forme avec le chlore des composés comparables aux dérivés chlorés de C et de Si.

Ainsi nous avons . le *tétrachlorure d'étain*, $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$, et le *bichlorure d'étain*, $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$.

Le bichlorure est un corps solide cristallisé en octaèdres obliques, à base rhombe.

Il se prépare en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique :



Le tétrachlorure est un liquide fumant, de densité 2,28 ; il bout à 120° et se nomme liqueur fumante de *Libavius*.

Pour le préparer, on fait passer un courant de chlore sec sur de l'étain fondu. (Voyez fig. 134.)

Ce corps s'hydrate avec beaucoup de facilité, en se transformant en acide stannique.

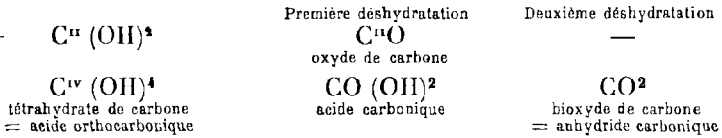
Quelques gouttes d'eau versées dans du tétrachlorure d'étain anhydre produisent un sifflement analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. Si l'on verse quelques gouttes d'un mélange de bichlorure et de tétrachlorure d'étain dans une solution d'un sel d'or, on obtient un précipité violet appelé *pourpre de Cassius*, que l'on emploie pour dorer la porcelaine. La pourpre de Cassius est une laque formée de bioxyde d'étain et d'or pulvérulent.

Combinaisons des corps de la IV^e famille avec O et avec O et H

Les corps de cette famille, ayant une valence paire, peuvent se combiner avec 2, 4 ou un nombre pair d'oxydrides, comme ceux de la famille II.

Les hydrates de ces corps sont acides. Ils peuvent perdre leur hydrogène en totalité ou en partie pour donner naissance à des acides moins riches en H ou à des oxydes.

Ainsi, pour le carbone nous aurons :

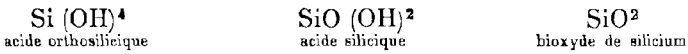


Parmi ces composés, on ne connaît que ceux qui ont reçu des noms.

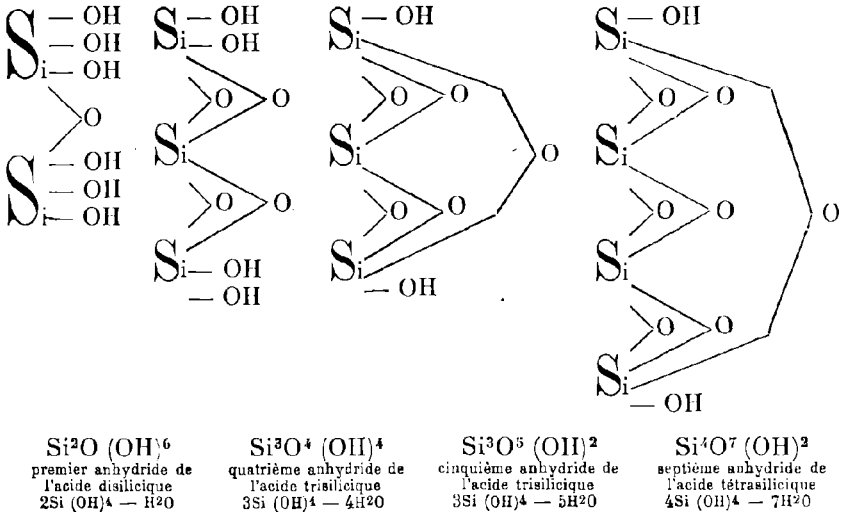
La déshydratation peut s'opérer entre deux molécules d'un acide :



Pour le silicium on connaît les composés suivants :

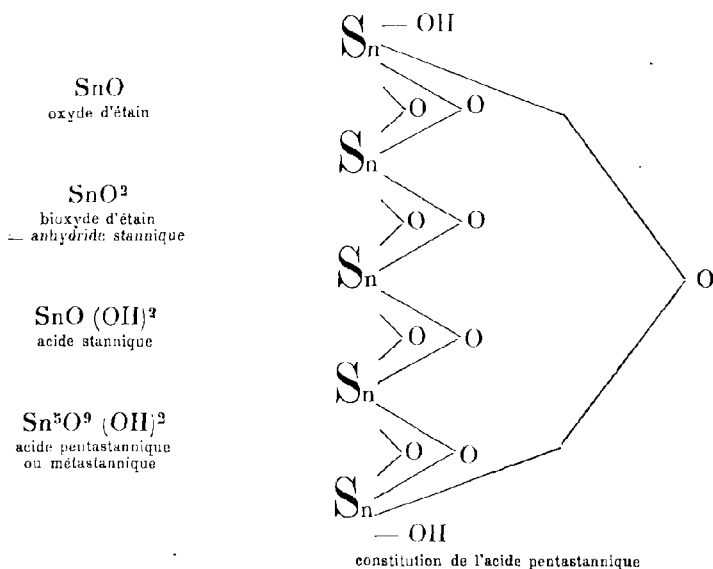


On peut prévoir également l'existence d'acides supérieurs :



Ces acides résultent de la déshydratation de 2, 4, etc., molécules d'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$; on les appelle *acides polysiliciques*.

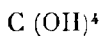
Avec l'étain, nous avons les acides et les oxydes suivants :



Les hydrates de l'étain, comme ceux du bismuth, possèdent aussi des propriétés basiques.

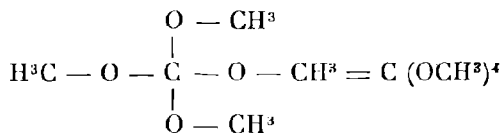
Composés du carbone

ACIDE ORTHOCARBONIQUE



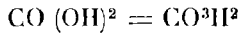
Ce corps n'est pas connu à l'état libre, parce qu'il se décompose très facilement en bioxyde de carbone (CO_2) et eau.

Hofmann a préparé quelques-uns de ses sels organiques (éthers) et a montré qu'il est tétrabasique. Ainsi l'on connaît l'*orthocarbonate* de méthyle :



CH_4 (méthane) perdant un atome de H donne le radical monovalent (CH^3) , appelé *méthyle*.

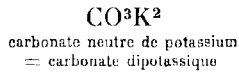
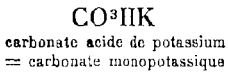
ACIDE CARBONIQUE



Il se prépare en dissolvant le bioxyde de carbone dans l'eau, particulièrement sous pression. Quand on veut l'isoler, il se décompose en CO^2 et H^2O .

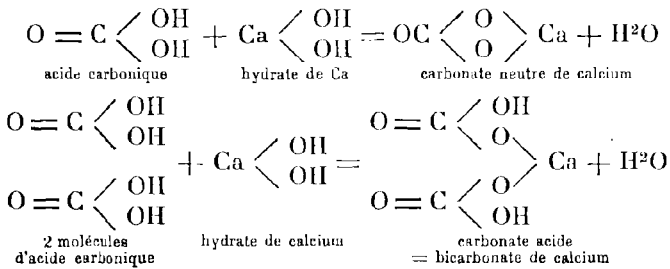
Sa solution aqueuse rougit légèrement le papier de tournesol et a une saveur aigrelette. Si l'on dessèche le papier, il perd la couleur rouge, parce que l'acide se décompose en CO^2 (gazeux) et H^2O qui s'évapore.

C'est un acide *bibasique* ; il donne, par conséquent, deux sortes de sels : des sels *monométalliques* ou acides, et des sels *dimétalliques* ou neutres :

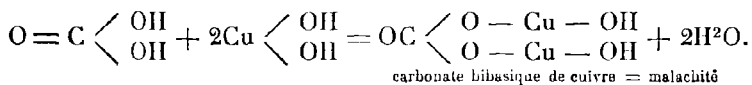


Ces sels sont très répandus dans la nature, surtout les carbonates alcalins et alcalino-terreux.

Avec les métaux bivalents il peut donner des sels *acides* de la manière suivante :



L'acide carbonique peut donner aussi des *sels basiques* avec les métaux bivalents, par ce fait que l'hydrogène de l'oxyhydrile basique subsiste dans la molécule à côté du métal, tandis que dans les carbonates neutres ou acides le métal se substitue en partie ou en totalité à cet hydrogène :

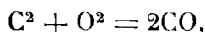


OXYDE DE CARBONE

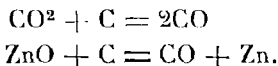


Historique. — Ce corps a été découvert par *Priestley* en 1799. Sa composition a été établie par *Cruikshank* en 1802. Ses propriétés ont été étudiées par *Clément* et *Désormes*.

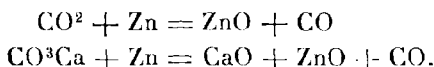
Il se forme quand on brûle du carbone dans une petite quantité d'O :



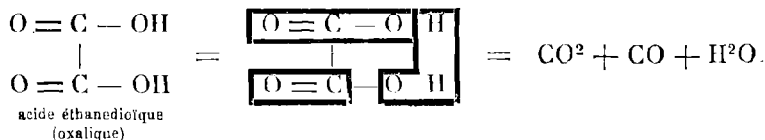
ou quand on réduit par C le bioxyde de carbone et certains oxydes métalliques, au rouge :



Cette réduction du bioxyde de carbone ou des carbonates se produit encore quand on les chauffe avec du zinc en poudre :



Dans les laboratoires on prépare l'oxyde de carbone en déshydratant l'acide éthanedioïque (oxalique) par l'acide sulfurique :



La réaction se passe dans le ballon A (*fig. 164*). CO² est retenu dans les flacons laveurs D et E, dans lesquels on a mis une solution concentrée d'hydrate de potassium, CO se dégage et peut être recueilli sur l'eau.

L'oxyde de carbone pur se prépare en décomposant le *ferrocyanure de potassium* par l'acide sulfurique. (Voir les cyanures métalliques, *Chimie organique*.)

Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, inodore, sans saveur. Sa densité est 0,968 (comme celle de l'azote).

Il est par conséquent 14 fois plus lourd que l'hydrogène. 1 litre de ce gaz pèse 1 gr. 250.

Cailletet l'a liquéfié par détente, après l'avoir comprimé dans son appareil à 300 atmosphères et à $- 29^{\circ}$.

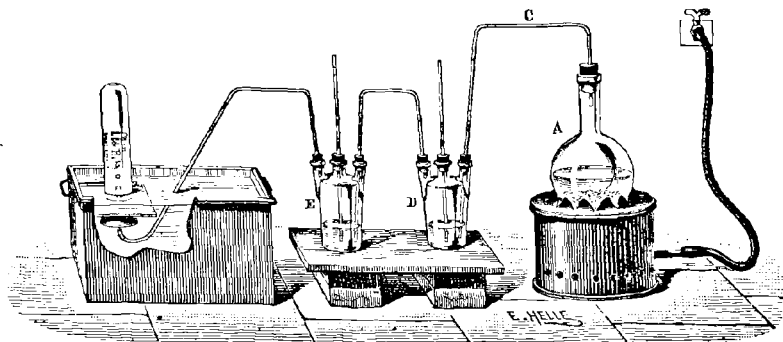
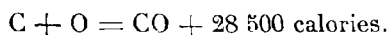


FIG. 164. — Préparation de l'oxyde de carbone.

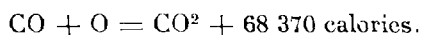
Propriétés chimiques. — C'est un corps neutre, sans action sur le tournesol; il se forme avec dégagement de chaleur :



La chaleur le dissocie en C et en O (à haute température), ainsi que *Deville* l'a montré au moyen de l'appareil chaud et froid.

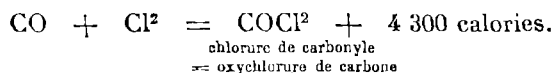
L'acide chromique l'oxyde à la température ordinaire en le transformant en CO^2 .

Il brûle avec une flamme bleue au contact de l'air, en donnant CO^2 :



Le mélange de CO et O dans la proportion de 2 volumes CO et 1 volume O fait explosion quand on y fait passer une étincelle électrique ou si on l'approche d'un corps enflammé.

Sous l'action des rayons solaires, il se combine avec Cl pour donner du *chlorure de carbonyle* ou gaz phosgène :

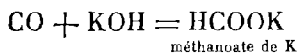


Ce corps a été préparé par *Davy*. Il est liquide au-dessous de 8° et, par conséquent, gazeux à la température ordinaire.

Par voie indirecte, on obtient encore le *sulfure de carbonyle* COS nommé aussi *oxysulfure de carbone*, qui est un corps gazeux.

L'oxyde de carbone se combine, en tube scellé à 100° , aux éléments d :

l'eau, et donne de l'acide méthanoïque (formique). La réaction est favorisée par la présence de la potasse; il se fait alors du méthanoate de K :



L'oxyde de carbone est très vénéneux. De l'air contenant 2 p. 100 de CO est mortel pour les oiseaux (Fig. 165). S'il en contient 3 p. 100 il peut tuer des animaux de grande taille. Son action délétère s'explique parce qu'il forme avec l'hémoglobine du sang un composé stable, que l'oxygène ne peut plus décomposer, de sorte que, l'hématose ne se produisant plus, la mort survient par véritable empoisonnement. Aussi est-il dangereux de respirer les produits de la combustion du carbone, ce qui arrive si l'on ferme la clef d'un poêle avant que le charbon du foyer soit éteint. De là aussi le danger qu'il y a à employer des fers à repasser contenant du charbon allumé.

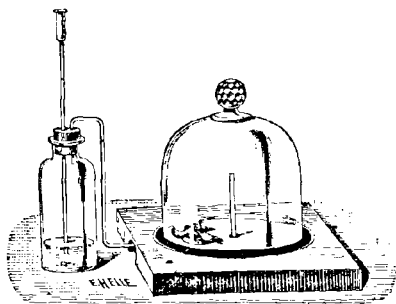
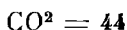


FIG. 165. — Action de l'oxyde de carbone sur un oiseau.

BIOXYDE DE CARBONE



Historique. — Il a été découvert en 1648 par *van Helmont*, qui l'a nommé *air crayeux*. *Black* et *Priestley* ont étudié ses propriétés principales; *Lavoisier* obtint ce corps en 1776 en brûlant du diamant dans l'oxygène et montra ainsi sa composition. En 1840, *Dumas* et *Stas* en firent la synthèse.

État naturel. — Le bioxyde de carbone est très répandu dans la nature. On le trouve dans l'atmosphère, dans l'eau et dans la terre. Sa présence est due aux volcans, à la respiration des animaux, aux fermentations et aux combustions. La quantité de CO² qui se trouve dans l'atmosphère est toujours faible; elle diminue à mesure que l'on s'élève; elle diminue aussi dans les couches d'air en contact avec la mer, à cause de la solubilité de CO² dans l'eau.

Ainsi on a trouvé:

à Clermont-Ferrand	(altitude = 395 ^m)	31,5 vol. CO ² dans 100 000 vol. d'air.
Sur le pic du Puy-de-Dôme	1 466 ^m)	20 3 " " " " "
" de Sancy	1 884 ^m)	17 2 " " " " "

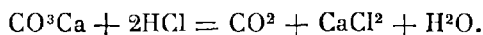
Dans les villes la proportion de CO² est beaucoup plus grande et peut monter à 35 et même à 40 p. 100 000 volumes d'air. Enfin, dans l'air confiné (les salles de théâtre mal ventilées, salles d'écoles, etc.), la proportion peut arriver jusqu'à 5 ou même 10 p. 1 000; dans ces conditions il produit des maux de tête, des nausées et des évanouissements.

Chaque homme produit en vingt-quatre heures près de 1 kilogramme de CO_2 , ce qui fait 2 millions de tonnes par jour pour tous les hommes et les animaux qui se trouvent à la surface de la terre.

En Europe seulement, on brûle chaque année 150 millions de tonnes de houille, ce qui développe 550 millions de tonnes de CO_2 . Pour toute la terre, on arrive à une production annuelle de 3 milliards de tonnes de CO_2 par le seul fait de la combustion de la houille, et dans ces chiffres n'entrent pas les combustions lentes (décompositions des végétaux, putréfactions, etc.).

Malgré ces causes de production énorme de CO_2 , la proportion de ce gaz n'augmente pas dans l'atmosphère pour les causes indiquées à propos de l'air. (V. page 145.)

Préparation. — On le prépare par la décomposition des carbonates par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique :



L'appareil dans lequel on fait cette préparation est identique à celui qui nous a servi à préparer l'hydrogène (*fig.* 6, 7 et 8).

Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore et inodore, d'une saveur aigrelette. Sa densité est 1,529 à 0°. Un litre de ce gaz pèse donc 1,977; il est, par conséquent, une fois et demi plus lourd que l'air et vingt-deux fois plus lourd que l'hydrogène. C'est pour cela qu'on peut le verser d'un vase dans un autre, absolument comme un liquide (*fig.* 166). Un litre d'eau à 0° dissout 1 l. 797 de CO_2 .

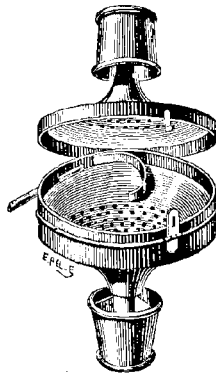
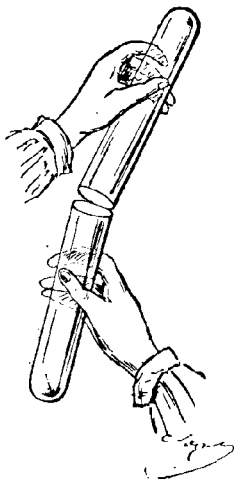


FIG. 166. — Transvasement de CO_2 . FIG. 167. — Boîte pour recueillir la neige de bioxyde de carbone.

On prépare l'eau gazeuse artificielle (*eau de seltz*) en dissolvant CO_2 dans l'eau sous pression. On peut ainsi faire dissoudre jusqu'à 5 volumes de CO_2 dans 1 volume d'eau.

Il a été liquéfié par *Faraday*.

Dans l'appareil de *Cailletet*, on le liquéfie à 0° et sous une pression de 38,5 atmosphères, ou sous les pressions et aux températures suivantes :

Pression en atmosphères	Température
1,2	— 78°
11	— 40°
38,5	0°
45	+ 10°
56	+ 20°
73,6	+ 30°,9

Au-delà de 30°,9 il ne se liquéfie plus, sa température critique étant précisément de 30°,9.

Dans l'industrie, on prépare aujourd'hui de grandes quantités de bioxyde de carbone liquide dans l'appareil de *Natterer*, modifié par *Cailletet*.

Le bioxyde de carbone liquide est incolore, de densité 0,928 à 0° ; son coefficient de dilatation est plus grand que celui des gaz : 0,00633 de 0° à 10° ; 0,02067 de 10° à 30°. De — 20° à + 30°, son volume augmente de la moitié de ce qu'il était. En s'évaporant sous la pression et à la température ordinaires, il se refroidit à — 78° et se solidifie. C'est ce qui arrive quand d'un récipient dans lequel on a liquéfié le bioxyde de carbone par pression, on laisse échapper dans l'air un jet de ce liquide : une partie se vaporise, et le reste se solidifie sous forme de neige (1). Le bioxyde de carbone solide est mauvais conducteur de la chaleur et s'évapore lentement à l'air. Bien que sa température soit extrêmement basse, on peut le tenir sans danger dans la main, parce qu'étant volatil il est toujours enveloppé d'une couche de gaz. Mais, si on le presse entre les doigts, il produit des brûlures douloureuses.

La neige de bioxyde de carbone est employée pour produire de grands froids ; comme elle ne mouille pas les corps, il faut la mélanger avec une petite quantité d'éthane-oxy-éthane (éther) ; ce mélange abaisse la température à — 78° ; évaporé dans le vide, il peut produire un froid de — 140°. Si dans ce mélange on intro-

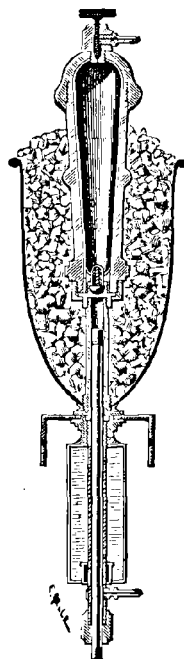


Fig. 168. — Appareil Natterer.

(1) Cette neige se recueille dans une botte en laiton mince munie de deux poignées isolantes, dans laquelle le jet de gaz vient se briser contre une languette intérieure (fig. 167).

duit du bioxyde de carbone liquide contenu dans un tube scellé, ce liquide se solidifie en un corps cristallisé qui ressemble à la glace.

Propriétés chimiques. — Le bioxyde de carbone ne brûle pas et n'entretient pas la combustion ; à cause de sa grande densité, on peut éteindre une bougie allumée placée au fond d'une éprouvette à pied, en versant sur elle une éprouvette de CO^2 (fig. 169).

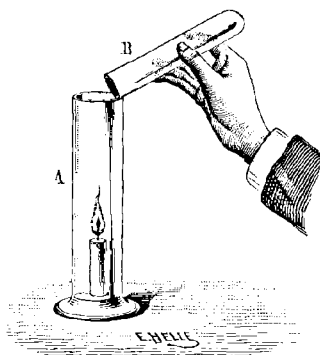


FIG. 169. — Bioxyde de carbone versé sur une bougie.

Les corps très oxydables, comme H, Ph, C, Si et Bo, le décomposent à chaud en lui enlevant la moitié de son oxygène. C'est ce qui arrive lorsque dans un fourneau le bioxyde de carbone produit par la combustion du carbone traverse une couche de combustible chauffé au rouge sombre.

Si la couche de charbon est incandescente, CO brûle en flammèches bleues au contact de l'air.

La réduction de CO^2 par C peut se faire de la façon suivante :

Un courant de CO^2 produit en C (fig. 170) passe par le tube AB dans lequel se trouve du charbon chauffé au rouge ; l'oxyde de carbone qui prend naissance se recueille en E sur une cuve à eau contenant une solution de potasse pour absorber l'excès de CO^2 .

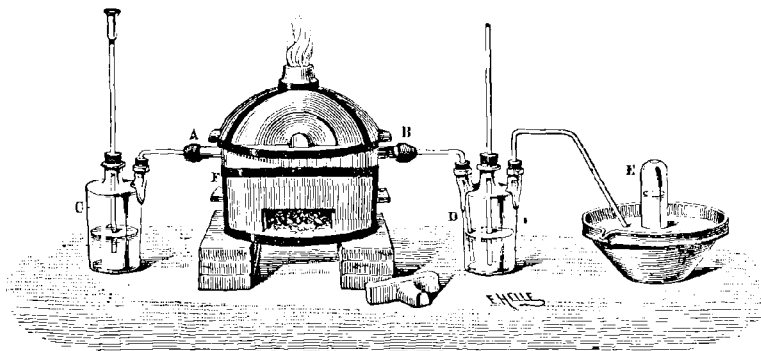
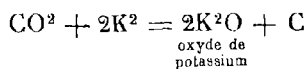
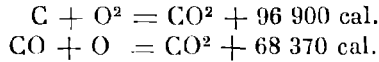


FIG. 170. — Réduction de CO^2 par le charbon au rouge.

Le potassium dans les mêmes conditions lui enlève tout l'oxygène et laisse le carbone libre :



Le bioxyde de carbone est un corps dont la formation est fortement exothermique, soit que l'on parte des éléments ou de l'oxyde de carbone :



Il a été considéré longtemps comme indécomposable par la chaleur seule. Cependant Sainte-Claire Deville a montré que, sous l'action de la chaleur, le bioxyde de carbone se dédouble partiellement en oxyde de carbone et oxygène ; mais cette décomposition est limitée par la recombinaison de CO et de O : c'est un phénomène de *dissociation*. On peut le montrer en faisant passer un courant de CO² dans le tube chaud et froid de Deville (V. fig. 47), ou encore dans un tube de porcelaine contenant des fragments de porcelaine et très fortement chauffé. A l'autre extrémité du tube, on recueille du bioxyde de carbone contenant une petite quantité d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène.

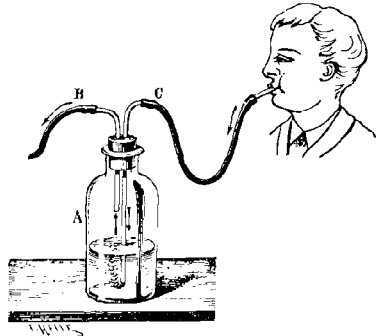


FIG. 171. — Bioxyde de carbone produit par la respiration.

En présence de l'eau, le bioxyde de carbone forme de l'acide carbonique, CO²H², lequel est très instable.

Il est absorbé facilement à froid par les hydrates métalliques et surtout les hydrates alcalins et alcalino-terreux ; il se forme des carbonates :

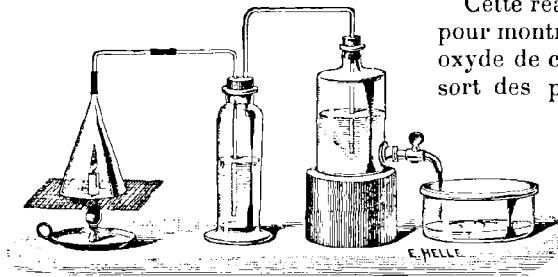
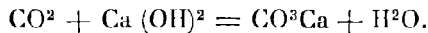


FIG. 172. — Bioxyde de carbone produit par la combustion d'une bougie.

Cette réaction peut être utilisée pour montrer la présence du bioxyde de carbone dans l'air qui sort des poumons ; il suffit, en effet, de souffler au moyen d'un tube de verre dans de l'eau de chaux ou de baryte : on la voit se troubler par suite de la formation du carbonate de Ca ou de Ba (fig. 171 et 172).

Elle est employée constamment pour séparer le bioxyde de carbone des gaz avec lesquels il peut être mélangé.

Composition. — La synthèse du bioxyde de carbone a été faite pour la première fois par Lavoisier en brûlant du carbone pur (diamant) dans l'oxygène pur (*fig. 161*) ; il a constaté que le volume du gaz ne change pas : le bioxyde de carbone contient donc un volume d'O égal au sien.

Si alors de la densité de CO^2 . . .	1 5290
On retranche la densité de O . . .	1 1056
Il reste.	0 4234

et, par conséquent, si l'on admet que ce nombre 0,4234 représente la demi-densité de la vapeur de carbone, on voit que le bioxyde de carbone est formé de 2 volumes d'O et de 1 volume de vapeur de carbone condensés en 2 volumes : il suit donc la loi de Gay-Lussac.

De la composition en volume on peut déduire la composition en poids, comme on l'a vu pour H^2S . (V. page 113.)

La synthèse en poids du bioxyde de carbone a été réalisée avec toute la précision possible en 1840 par Dumas et Stas : ils ont fait passer un courant d'O pur sur du charbon pur chauffé : il se forme du bioxyde de carbone dont on détermine le poids ; d'autre part, on détermine la perte de poids du charbon, et l'O se dose par différence.

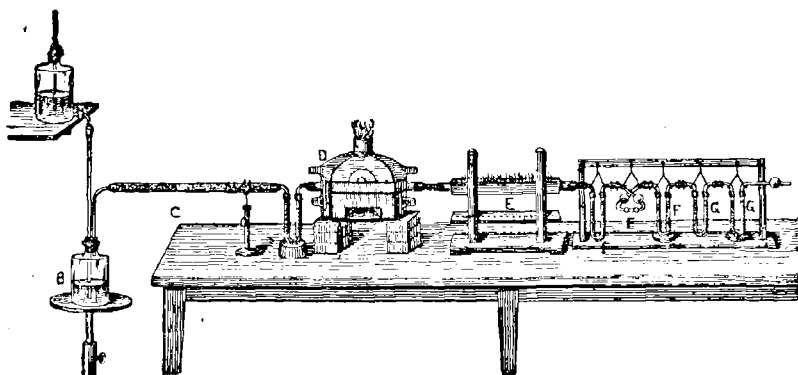


FIG. 173. — Synthèse de CO^2 .

L'appareil qu'ils ont employé est représenté par la figure 173. L'oxygène est contenu dans le flacon B : on le chasse au moyen d'un courant d'eau dans le tube C contenant de la pierre ponce imbibée de potasse, qui le débarrasse de toute trace de bioxyde de carbone, puis dans un tube en U contenant de la ponce sulfurique où il se dessèche ; l'oxygène arrive ensuite sur du charbon (diamant ou graphite pur) contenu dans une nacelle de porcelaine et fortement chauffé dans le tube de porcelaine D. Le bioxyde de carbone formé est absorbé dans des tubes à potasse F, G, tarés d'avance et dont on détermine l'augmen-

tation de poids. D'autre part, la diminution de poids de la nacelle donne le poids du carbone brûlé.

A la suite du tube de porcelaine se trouve un tube de verre E contenant de l'oxyde de cuivre chauffé, destiné à transformer en CO^2 l'oxyde de carbone qui aurait pu se former par suite d'une combustion incomplète du carbone.

On trouve ainsi pour la composition en centièmes du bioxyde de carbone :

Carbone.	27,6
Oxygène	72,4
	<hr/>
	100,0

Ou pour 16 grammes d'oxygène :

Carbone.	6
Oxygène	16

Quant au poids moléculaire, il est :

$$Pm = 28,8 \times 1,529 = 44.$$

Il correspond à la formule :

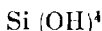
$$\text{CO}^2 = 12 + 32 = 44.$$

Usages. — On emploie le bioxyde de carbone pour fabriquer l'eau de Seltz artificielle, les limonades ; dissous sous pression dans les boissons, il leur communique une saveur piquante et agréable ; c'est lui qui rend mousseux le vin de Champagne, le cidre, la bière. L'industrie du sucre en emploie de grandes quantités dans l'opération de la *carbonatation* destinée à précipiter la chaux que l'on ajoute aux jus sucrés pour empêcher leur altération et pour neutraliser les acides organiques (défécation). L'acide carbonique dissous dans les eaux naturelles rend solubles un certain nombre de composés insolubles : silice, phosphate et carbonate de Ca, et leur permet de passer dans les tissus végétaux.

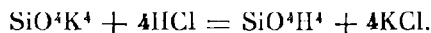
Action physiologique. — Le bioxyde de carbone est impropre à la respiration : une atmosphère est mortelle pour l'homme quand elle contient plus de 30 p. 100 de CO^2 ; la mort survient alors par asphyxie, parce que le sang, en arrivant dans les poumons, ne perd plus le bioxyde de carbone dont il est chargé, et non par empoisonnement comme cela a lieu avec l'oxyde de carbone (*fig.* 165).

Composés du silicium

ACIDE ORTHOSILICIQUE



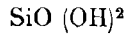
On l'obtient en traitant le silicate de potassium (verre soluble) par l'acide chlorhydrique :



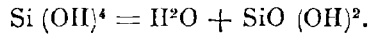
C'est un corps gélatineux, légèrement soluble dans l'eau et les acides étendus ; si on le fait sécher à l'air, il se déshydrate et se transforme en acide *silicique ordinaire*.

C'est un acide *tétrabasique*, comme l'acide orthocarbonique. Un grand nombre de ses sels se trouvent dans la nature : tel est, par exemple, le *péridol* = $\text{SiO} \cdot \text{Mg}^2$.

ACIDE SILICIQUE (ordinaire)



On l'obtient par la déshydratation de l'acide orthosilicique :



C'est une poudre amorphe, qui se dissout dans les hydrates alcalins, surtout à l'ébullition, en donnant des sels. Elle est légèrement soluble dans l'eau et les acides étendus.

C'est un acide *bibasique*, comme l'acide carbonique, ses sels se nomment *silicates*.

Cet acide, ainsi que les acides polysiliciques qui en résultent par déshydratation, existe dans la nature soit à l'état libre, soit à l'état de sels.

Ainsi le *jaspe*, les *calcédoines*, les *opales* sont des acides polysiliciques plus ou moins compliqués, qui perdent de 5 à 15 p. 100 d'eau par la calcination ; les feldspaths sont des silicates alumineux et alcalins ; l'argile, un silicate alumineux, etc.

BIOXYDE DE SILICIUM (ANHYDRIDE SILICIQUE)

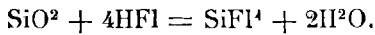


C'est un corps très important en minéralogie et en géologie. Il est extrêmement répandu dans la nature, soit cristallisé, soit amorphe. A l'état cristallisé, il forme les nombreuses variétés de quartz : telles que le quartz hyalin, ou cristal de roche, le quartz coloré par des oxydes métalliques (agate, améthyste, cornaline) ou par des matières bitumineuses (quartz enfumé). A l'état amorphe, il forme les cailloux ou silex, les pierres meulières, les sables ou arènes, etc.

A l'état cristallisé, on le trouve ordinairement en prismes hexagonaux dont les faces présentent des stries transversales caractéristiques, et dont les bases sont remplacées par des pyramides hexagonales (*fig. 174*). Sa densité est 2,64. Il fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène en une sorte de verre.

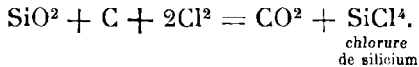
Le bioxyde de silicium amorphe s'obtient par calcination de l'acide silicique. C'est une poudre blanche fusible au chalumeau, dont la densité est 2,3.

Le bioxyde de silicium est insoluble dans l'eau et les acides, il se dissout très lentement dans les alcalis à l'ébullition ; il décompose au rouge les carbonates alcalins en dégageant CO^2 ; il se forme un silicate alcalin. Le seul acide qui l'attaque est l'acide fluorhydrique, qui forme avec lui du fluorure de silicium, SiF^4 , et de l'eau :

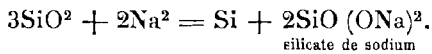


Cette réaction, qui se produit aussi avec les silicates, est utilisée pour graver le verre.

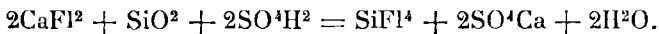
Le chlore le décompose en présence du charbon rouge :



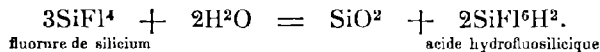
Le potassium, le sodium, le magnésium et l'aluminium le réduisent en formant du silicium et un oxyde qui se combine au bioxyde de silicium.



L'acide hydrofluosilicique, SiF^4H^2 a été découvert par Scheele ; il se forme quand on décompose par l'eau le fluorure de silicium. On le prépare en chauffant dans un ballon de verre un mélange de spath fluor (fluorure de calcium), de sable ou de verre pilé (bioxyde de silicium ou silicate double de Ca et Na) et d'acide sulfurique ; il se forme du fluorure de Si.



Le gaz qui se dégage est amené dans un vase contenant de l'eau au fond de laquelle on a mis une couche de mercure. Le fluorure de Si au contact de l'eau se décompose en acide hydrofluosilicique et bioxyde de silicium :



C'est pour éviter l'obstruction du tube à dégagement par le dépôt de bioxyde de silicium que l'on fait plonger ce tube dans le mercure.

L'acide hydrofluosilicique est soluble dans l'eau : sa solution concentrée par évaporation se décompose en $\text{SiF}^4 + 2\text{HF}^1$. Il forme des

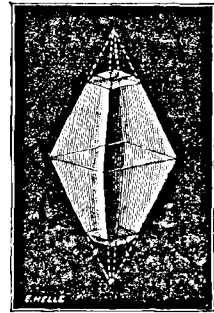
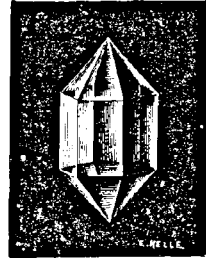


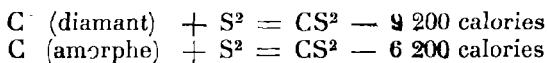
FIG. 174. — Cristaux de SiO^2 .

sels appelés *fluosilicates*. Le fluosilicate de potassium est insoluble : c'est pourquoi l'acide hydrofluosilicique peut servir à caractériser les sels de K.

Combinaison du carbone avec le soufre

Sulfure de carbone. . . . CS_2

Le sulfure de carbone a été découvert par Lampadius en 1796. Il se forme par l'action directe de la vapeur de soufre sur le charbon au rouge ; pourtant sa formation en partant des éléments solides a lieu avec absorption de chaleur :



Si ce corps peut se former directement, c'est que 12 grammes de carbone (diamant) absorbent, pour passer à l'état de carbone gazeux, 41 000 calories, de sorte que sa formation en partant des éléments gazeux est exothermique.

Préparation. — On chauffe au rouge dans une cornue en grès (*fig. 175*) du charbon de bois ou du coke, et l'on introduit de temps en temps par

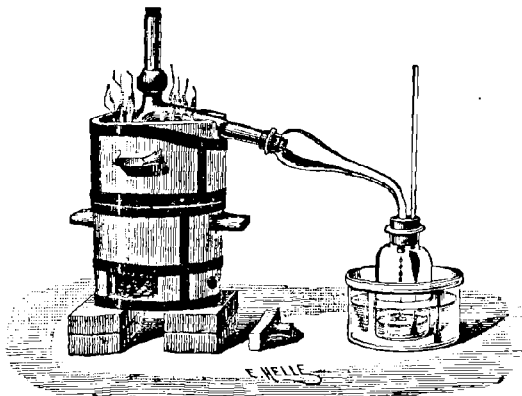


FIG. 175. — Préparation du sulfure de carbone.

le tube supérieur des morceaux de soufre. Le sulfure de carbone se condense dans l'allonge et dans le flacon refroidi.

L'appareil employé dans l'industrie est de dimensions plus grandes : la cornue est remplacée par un cylindre de tôle, et les appareils condensateurs sont plus parfaits (*fig. 176*).

Propriétés. — Le sulfure de carbone est un liquide incolore, très volatil, d'une odeur désagréable de chou pourri ; sa densité est 1,293.

Il bout à 45°, et a été solidifié à — 116°. Si on l'évapore rapidement dans le vide, sa température s'abaisse à — 60°.

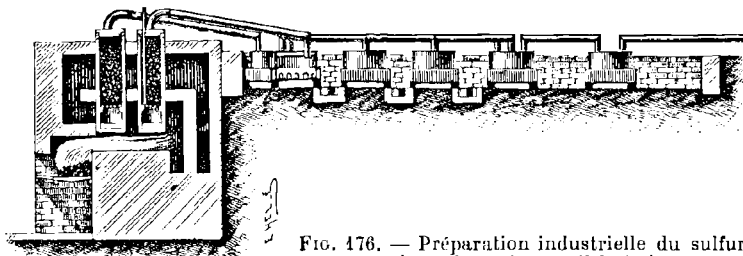
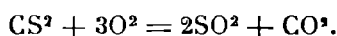


FIG. 176. — Préparation industrielle du sulfure de carbone (appareil Deiss).

La chaleur le décompose partiellement (dissociation).

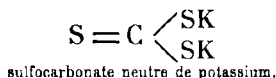
Au contact de l'air et d'un corps enflammé, il brûle avec une flamme bleue :



De même un mélange de CS^2 et de bioxyde d'azote brûle avec une flamme très riche en rayons chimiques.

Un mélange de vapeur de sulfure de carbone et d'oxygène ou d'air détone violemment au contact d'un corps allumé. C'est un agent de sulfuration énergique.

Le sulfure de carbone est l'anhydride de l'acide sulfocarbonique, CS^3H^2 (comparable à l'acide carbonique); cet acide forme des sels appelés *sulfocarbonates*, comme :



Usages. — La propriété qu'il possède de dissoudre le phosphore, le soufre, l'iode, les matières grasses, le fait employer dans plusieurs opérations industrielles ; il sert à séparer le phosphore rouge du phosphore blanc ; à extraire les matières grasses, les essences ; on l'emploie dans la vulcanisation du caoutchouc. Le sulfure de carbone et les sulfocarbonates alcalins ont été employés pour détruire le phylloxera.

FAMILLE V. — Elle comprend un seul élément : le bore. Il fait partie du petit nombre de corps ayant une valence fixe égale à 3 dans toutes ses combinaisons.

BORE

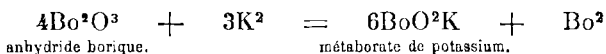
Bo = 10,9

Historique. — Il a été découvert par *Gay-Lussac* et *Thénard* en France et *Davy* en Angleterre, en 1808. *Wöhler* et *Deville* ont obtenu le bore cristallisé. *Dumas* a montré en 1840 l'analogie qui existe entre C, Si et Bo.

Etat naturel. — Le bore existe dans la nature sous la forme d'acide borique, de borate de calcium et de borate de sodium.

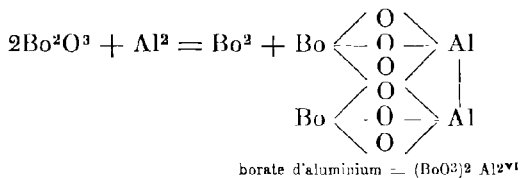
Préparation. — On l'obtient en réduisant au moyen du potassium ou du sodium l'anhydride borique. Quand le bore mis en liberté se trouve en présence d'un dissolvant, il cristallise par refroidissement. On le connaît à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

a) *Bore amorphe.* — On l'obtient en fondant dans un creuset de platine de l'anhydride borique avec du potassium (Gay-Lussac et Thénard).



Le procédé précédent a été modifié par Sainte-Claire Deville et Wœhler : on fond dans un creuset de fonte 100 grammes de Bo^2O^3 , 60 grammes de sodium, et on ajoute comme fondant 50 grammes de chlorure de sodium.

b) Le bore cristallisé s'obtient en chauffant pendant quatre à cinq heures 10 parties d'anhydride borique avec 8 parties d'aluminium à 1 500° :

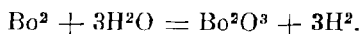


Le bore reste dissous dans l'aluminium, dont on peut le séparer par l'acide chlorhydrique qui dissout l'aluminium. On obtient comme résidu des paillettes hexagonales d'un jaune d'or.

En réalité, la réaction est plus complexe : elle fournit un certain nombre de corps qui fondent tous à de très hautes températures : du borure d'Al, et des carbures de bore jaune d'or.

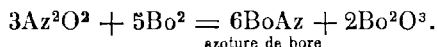
Propriétés physiques. — Le bore amorphe est une poudre verdâtre, qui noircit les doigts ; il est mauvais conducteur de l'électricité, fusible seulement à de hautes températures.

Propriétés chimiques. — Le bore amorphe brûle à l'air en se transformant en Bo^2O^3 ; le borure d'Al, les carbures de bore et le bore cristallisé brûlent toujours incomplètement, même à des températures très élevées. A température élevée, le bore décompose l'eau :

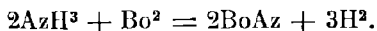


La propriété la plus remarquable est celle qu'il possède d'absorber l'azote avec dégagement de chaleur et de lumière, pour former de

l'azoture de bore. Avec le bioxyde d'azote l'expérience est très brillante, car il se fait en même temps de l'anhydride borique :

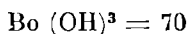


Le gaz ammoniac est aussi décomposé par le bore :



Le chlore et le brome s'combinaient directement avec le bore au rouge, en donnant les composés BoCl^3 , BoBr^3 . Il brûle dans la vapeur de soufre comme dans l'O et décompose H^2S comme H^2O .

ACIDE BORIQUE



L'acide borique a été découvert par *Homborg* en 1702.

Etat naturel. — Il existe dans la nature à l'état de borate de sodium (borax) dans un grand nombre de lacs et de sources minérales, aux Indes, au Thibet, dans les eaux thermales de Wiesbaden et de Vichy. Les cratères des volcans contiennent parfois des écailles d'acide borique. Il existe encore à l'état de vapeur dans les gaz qui s'échappent des crevasses des sols volcaniques (fumeoles, suffioni de Toscane).

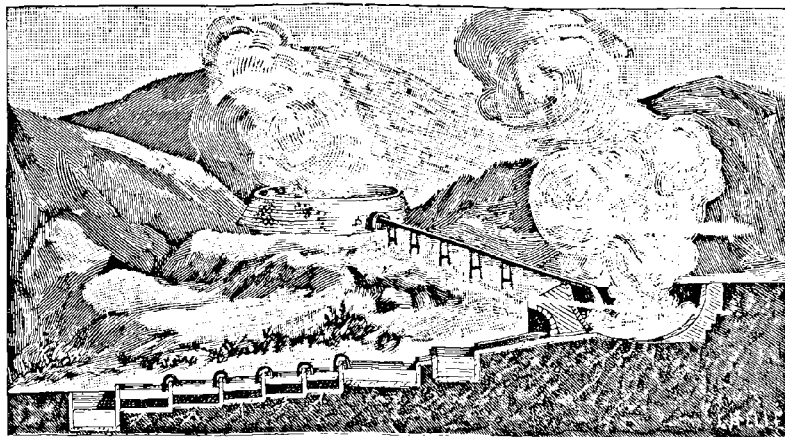


FIG. 177. — Lagoni.

Extraction. — La presque totalité de l'acide borique du commerce (près de 3 millions de kilogrammes par an) provient des suffioni de Toscane. Autour des crevasses du sol, d'où s'échappent des gaz et de la vapeur d'eau chargée d'acide borique, on construit des bassins dont le fond

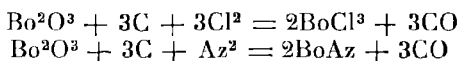
seul n'est pas maçonné (*l'agoni*), et l'on y fait arriver l'eau froide des sources environnantes (*fig. 177*). Cette eau condense les vapeurs d'acide borique, et, après avoir séjourné quelque temps dans des bacs de clarification où elle dépose les matières terreuses en suspension, elle est évaporée dans de grands bassins à fond ondulé, puis amenée dans des cristallisoirs où l'acide borique se dépose par refroidissement.

L'acide borique brut contient environ 20 p. 100 d'impuretés (sulfates d'ammonium, de magnésium, de calcium) ; pour le purifier on le transforme en borate de sodium, en le traitant par le carbonate de sodium, et le borate est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique.

Propriétés physiques. — L'acide borique se présente sous forme de lamelles blanches, semblables à l'ivoire, d'un toucher grassex et d'un goût faiblement acide. Sa densité est 1,48. Il se dissout dans 23 parties d'eau à 14°.

Propriétés chimiques. — Les solutions d'acide borique colorent légèrement en rouge le papier de tournesol.

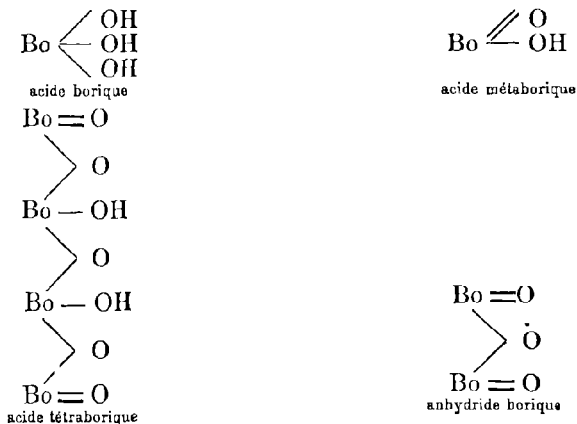
A chaud, l'acide borique n'est attaqué par aucun métalloïde, mais un mélange d'acide borique et de charbon est décomposé au rouge par le chlore, le soufre ou le sulfure de carbone et même l'azote :



Parmi les métaux, K et Na réduisent l'acide borique et donnent du bore amorphe ; Al le réduit et donne du borure d'aluminium.

L'acide borique se dissout dans l'alcool dont il colore la flamme en vert.

Quand on chauffe l'acide borique à 100°, il perd une molécule d'eau et donne l'*acide métaborique*, puis à 140° on obtient l'*acide tétraborique* qui se trouve dans la nature ainsi que son sel de sodium ($\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2$ ou borax) ; à une température plus élevée, il fournit l'*anhydride borique*, dont la densité est 1,83 :



Ces acides donnent des sels appelés *borates*, *métaborates* et *tétraborates*.

Emploi. — On l'emploie pour la fabrication des émaux ; le borosilicate de plomb sert à vernisser la faïence. En dissolvant l'alumine dans l'acide borique et évaporant la solution dans un four à porcelaine, Ebelmen a reproduit le corindon, le rubis, etc. Les mèches des bougies stéariques trempées dans un mélange d'acide borique et d'acide sulfurique deviennent entièrement combustibles parce que leurs cendres forment avec l'acide borique une perle vitreuse qui brûle sans laisser de traces. C'est un antiseptique puissant : à la dose de 1 p. 1000, il empêche la fermentation du lait. Ses propriétés antiseptiques le font employer en médecine.

GROUPE III (LES MÉTAUX)

FAMILLE I. — *a.* Li, Na, K, Rb, Cs (métaux alcalins) ;
b. Ag.

Métaux alcalins. — Considérations générales. — Les caractères généraux des corps de cette famille sont résumés dans le tableau suivant :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Poids atomique	7	23	39	85	133
Densité.	0,59	0,97	0,86	1,52	1,85
Volume atomique (1).	11,9	23,7	45,4	56,1	71,7
Température de fusion	180°	95°,6	62°,5	38°,5	26°,5

On voit, par ce tableau, que la densité de ces corps et leur volume atomique varient dans le même sens que le poids atomique. La température de fusion, au contraire, diminue quand le poids atomique augmente : ainsi, tandis que le rubidium distille au rouge, le lithium se volatilise très difficilement.

Ces corps sont, en général, monovalents dans leurs combinaisons, et, si nous les comparons avec les corps du groupe II de la 1^{re} famille (Fl, Cl, Br, I), nous pouvons faire les observations suivantes :

—					+				
I	Br	Cl	Fl	H	Li	Na	K	Rb	Cs
127	80	35,5	19	1	7	23	39	85	132,7

(1) On appelle *volume atomique* le rapport entre le poids atomique et la densité ;
par exemple : Volume atomique du lithium = $\frac{7}{0,59} = 11,9$;

$$\text{Volume atomique du cæsium} = \frac{132}{1,85} = 71,7.$$

Les quatre premiers sont électro-négatifs dans leurs combinaisons, tandis que les cinq derniers sont électro-positifs.

Les quatre premiers (halogènes) peuvent se combiner avec les cinq autres pour donner des sels. De plus, leur énergie de combinaison est d'autant plus faible que le poids atomique est plus grand.

Pour les métaux alcalins, au contraire, l'énergie croît avec le poids atomique.

Les halogènes, en se combinant avec le radical oxhydrile (voir page 114), donnent des acides d'autant plus stables que leur poids atomique est plus grand; ainsi l'acide iodique est plus stable que l'acide chlorique.

Les métaux alcalins, en se combinant avec l'oxhydrile, donnent naissance à des bases qui sont d'autant plus stables, plus puissantes et plus solubles, que le poids atomique est plus grand; ainsi l'hydrate de sodium est plus basique, plus soluble et plus stable que celui du lithium; celui de potassium présente la même supériorité vis-à-vis de celui du sodium, etc.

Nous avons déjà vu cette tendance à la basicité des éléments à mesure que leur poids atomique croît, dans les familles III et IV; ainsi, tandis que l'azote, le phosphore, le carbone, le silicium, etc., qui ont de faibles poids atomiques, donnent des hydrates acides, le bismuth, l'étain, etc., qui ont des poids atomiques plus grands, donnent des hydrates qui présentent des caractères basiques.

Les métaux alcalins décomposent l'eau à la température ordinaire avec une énergie d'autant plus grande que leur poids atomique est plus élevé. Les hydrates formés de cette manière s'appellent *alcalis*, d'où vient le nom de *métaux alcalins*.

Ces hydrates sont fort stables et ne peuvent être décomposés par la chaleur.

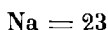
L'énergie de combinaison des métaux alcalins croît, en général, avec le poids atomique. Li est le seul qui fasse exception à cette règle. C'est ce qui ressort des données thermo-chimiques suivantes :

LiCl	— 93,800 calories		—
NaCl	— 97,700 »	NaOH	— 102,000 cal.
KCl	— 103,600 »	KOH	— 103,900 »
	—		—
LiCl (dissous)	— 102,200 »	LiOH (dissous)	— 117,400 »
NaCl »	— 91,500 »	NaOH »	— 111,800 »
KCl »	— 101,100 »	KOH »	— 116,400 »

Ces nombres permettent de prévoir que chacun de ces métaux doit décomposer l'eau, attendu que la chaleur de formation de leurs hydrates est beaucoup plus grande que celle de l'eau (68 600 calories). Leurs hydrates sont, en effet, plus stables que l'eau. De l'étude des propriétés particulières de ces corps il résulte encore que le lithium et le sodium présentent plusieurs ressemblances entre eux, de même que

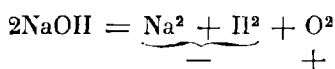
le potassium, le rubidium et le cæsium. La différence qui existe entre ces deux petits groupes s'observe aussi dans leurs sels ; ainsi les carbonates de lithium et de sodium sont beaucoup plus stables que les carbonates de potassium, de rubidium et de cæsium, qui sont *déliquescents* ; de même les *tartrates* et les *chloroplatinates* de lithium et de sodium sont très solubles, tandis que ceux des trois autres métaux le sont très peu.

SODIUM (Natrium)



État naturel. — Le sodium ne se trouve pas en liberté dans la nature, mais il est très répandu sous forme de sels, tels que : chlorure, azotate, carbonate, sulfate, etc., de sodium.

Préparation. — Il a été isolé pour la première fois, en 1807, par *H. Davy*, en électrolysant, à l'aide d'une pile puissante, l'hydrate de sodium (soude caustique) :



L'expérience, modifiée ensuite par *Seebeck*, peut être faite de la manière suivante : un morceau de soude, creusé d'une petite cavité,

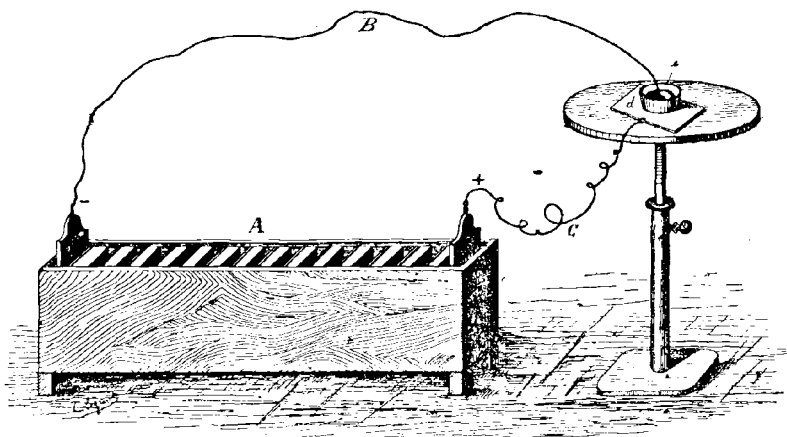


FIG. 178. — Préparation du sodium par Seebeck.

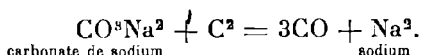
dans laquelle on verse une goutte de mercure *e*, est placé sur une lame de platine *d*, qui communique avec le pôle + d'une pile puissante, et le mercure communique avec le pôle — (*fig.* 178).

Davy et ses successeurs se sont servi de la pile de *Cruikshank*, composée de 250 éléments. Le sodium, en devenant libre, se dissout dans le mercure; on peut ensuite extraire le sodium en distillant dans une atmosphère d'hydrogène l'amalgame formé.

Gay-Lussac et *Thénard* préparèrent le sodium en faisant agir la soude fondue sur du fer chauffé au rouge :



Ensuite *Curaudeau* imagina un procédé que *Brunner* a perfectionné et qui consiste à réduire le carbonate de sodium par le charbon :



Ce procédé n'a donné de bons résultats pratiques qu'à partir de 1854, quand *Sainte-Claire Deville* eut montré qu'il faut ajouter du carbonate de calcium au mélange de carbonate de sodium et de charbon pour empêcher la fusion trop rapide du carbonate de sodium et maintenir le mélange homogène.

Pour cela on prend : 100 parties CO^3Na^2 sec
 45 » de houille
 15 » CO^3Ca

Le mélange est mis dans un cylindre de fer A (fig. 179). Les produits

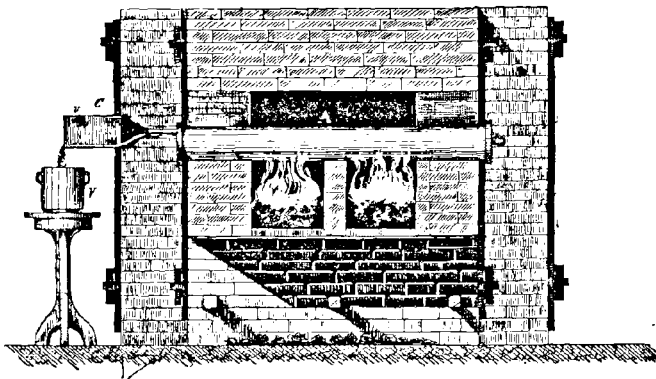


FIG. 179. — Préparation du sodium.

volatils sortent par le récipient aplati C, où ils se refroidissent, et, tandis que l'oxyde de carbone brûle à l'orifice v, le sodium se rassemble à la partie inférieure du récipient C et coule dans le vase de fonte V, plein d'huile de pétrole.

Le sodium se prépare maintenant en grandes quantités par l'électro-

lyse du chlorure de sodium fondu (Beketoff, Pétersbourg) sous l'influence d'un courant puissant. Le chlore qui se dégage sur l'électrode + s'emploie pour préparer les hypochlorites, tandis que le sodium s'emploie surtout pour obtenir l'aluminium.

Propriétés physiques et chimiques. — Le sodium est un corps solide, d'un éclat argentin, quand il est fraîchement coupé. Il s'oxyde facilement à l'air, en se recouvrant d'une couche d'oxyde blanc cendré. Il garde son éclat si on le conserve dans l'air parfaitement sec ou dans le vide. A la température ordinaire, il est mou et malléable, comme la cire, mais au-dessous de 0° il est dur et friable. Sa densité est 0,97. Il fond à 95°,6 et distille au rouge.

Il flotte à la surface de l'eau qu'il décompose énergiquement à froid en se transformant en hydrate de sodium et dégageant l'hydrogène (V. *Hydrogène*, page 43, fig. 3) :

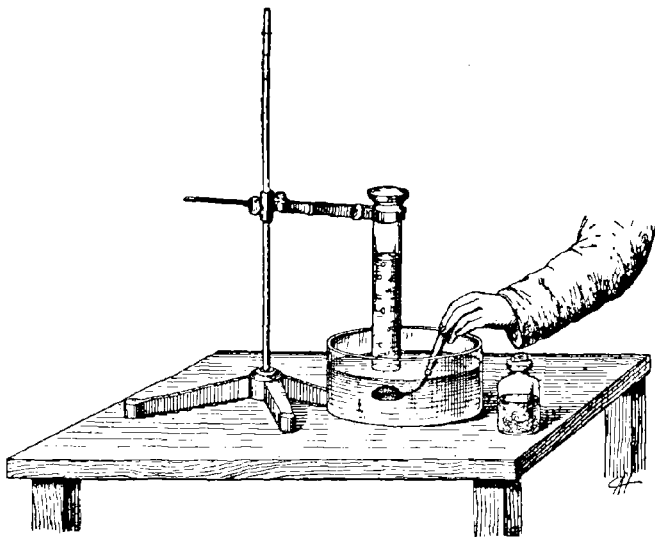
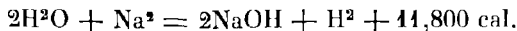
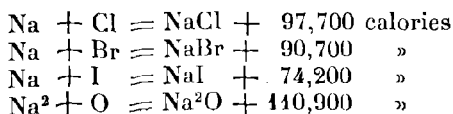


FIG. 180. — Décomposition de l'eau par le sodium.

Le sodium se combine avec Cl, Br, I et O, en développant de la chaleur et de la lumière :



Le sodium absorbe l'hydrogène à 300° en donnant naissance au composé Na^4H^2 . Cet alliage est mou à la température ordinaire et se dissocie à 420°.

Il forme avec le mercure un alliage solide et cristallisable s'il contient 3 0/0 de sodium.

Emploi. — On l'emploie comme réducteur dans la préparation d'un grand nombre de corps comme le bore, le silicium, l'aluminium, le magnésium, etc. On le préfère au potassium toutes les fois que c'est possible, parce qu'il est moins cher et que son poids atomique est plus petit que celui du potassium.

Le *chlorure de sodium*, NaCl , est très répandu dans la nature. On le trouve tantôt en masses compactes dans l'intérieur de la terre : il forme alors le *sel gemme* ; tantôt en dissolution dans les eaux de la mer et de nombreuses sources salées : on l'appelle alors *sel marin*. On connaît des lacs salés qui contiennent plus de 45 p. 100 de NaCl .

L'eau de mer en contient, en général, 27 grammes par litre.

Extraction. — Le chlorure de sodium peut être extrait soit des mines de sel gemme, soit de la mer, ou des sources salées.

a. Mines. — Les mines les plus importantes sont : Wielicka et Bochnia (en Autriche), Stassfurth (en Prusse), Vic et Dieuze (Alsace-Lorraine), Dax (France), Bex (Suisse), Cardona (Espagne), Têrgu-Ocna, Doftana et Slanic (Roumanie).

Quand le sel gemme se trouve à fleur de terre ou à une faible profondeur, comme à Stanca-Sarei (Roumanie) et à Cardona (Espagne), on l'exploite à ciel ouvert. Mais le plus souvent la couche de sel gemme se trouve à une profondeur plus ou moins grande qui atteint 300 mètres à Wielicka, 150-250 mètres à Stassfurth ; dans ce cas, l'exploitation se fait par puits et galeries. L'extraction du sel se fait soit à la pioche, soit au moyen de machines mues par l'air comprimé (Slanic). Les mines de Doftana, d'une grande puissance, puisque l'épaisseur du banc de sel y dépasse 400 mètres, sont éclairées à l'électricité.

Souvent le sel gemme est assez pur pour être livré tel quel au commerce : il suffit de le pulvériser sous des meules. Quelquefois (Souabe, Wurtemberg) il est souillé par des matières étrangères (oxyde de fer, animalcules microscopiques, argile, etc.). On le purifie de la façon suivante : les eaux d'infiltration des mines, après s'être saturées de sel, sont éclaircies par dépôt, puis concentrées : le sel cristallise.

b. Des eaux salées on extrait le sel de la manière suivante :

Quelquefois l'eau qui a passé sur des bancs de sel vient affleurer au sol, et forme des sources salées que l'on peut utiliser directement. Mais le plus souvent le sel imprègne les roches du sous-sol, et particulièrement des bancs d'argile plus ou moins fluide. Dans ce cas, on enfonce dans le sol un tube de fer cylindrique (une sonde) dans lequel on introduit un autre tube plus étroit, dont la partie inférieure est percée de trous. Dans l'espace annulaire on fait arriver l'eau des sources environnantes. Cette eau, après s'être chargée de sel, s'élève par le tube central-jusqu'à une hauteur un peu moindre que dans l'espace annulaire. Il est facile de l'en extraire au moyen de pompes.

L'eau salée obtenue de cette manière n'est pas d'ordinaire assez riches en

pour qu'on puisse économiquement l'évaporer au moyen de la chaleur : on lui fait subir une première concentration par évaporation spontanée dans des *bâtiments de graduation*. Ce sont des amas de fagots d'épines disposés en forme de murailles, dont la longueur est de 300-500 mètres, la largeur de 5-6 mètres, et la hauteur de 15 mètres (*Ag. 181*). Ces sortes de hangars ouverts de tous côtés sont orientés perpendiculairement à la direction des vents de la localité. L'eau salée amenée à la partie supérieure coule le long des

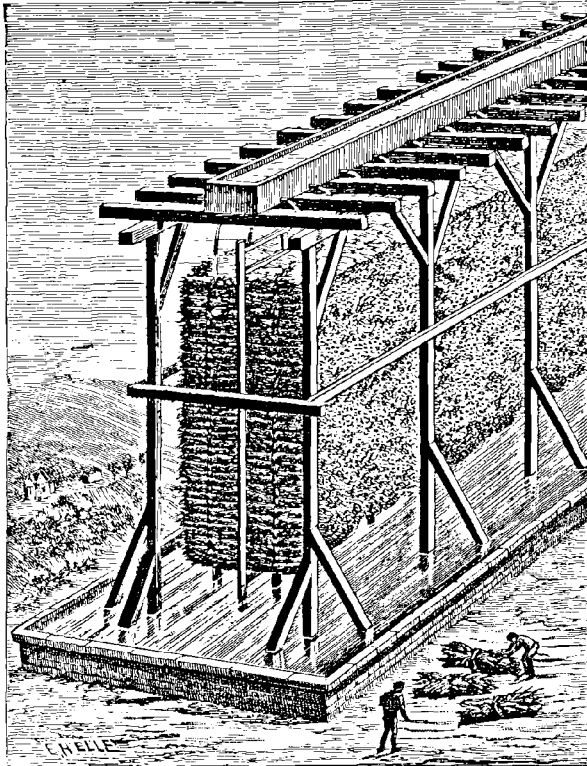


FIG. 181. — Bâtiments de graduation.

branches, se concentre et se rassemble dans un bassin inférieur, d'où elle est ramenée au moyen de pompes dans le conduit supérieur ; une nouvelle chute la concentre encore, et finalement on l'évapore dans des chaudières.

Dès que la température dépasse 40°, il se forme dans les chaudières un dépôt nommé *schlott*, formé de sulfate anhydre de calcium et de sodium qu'on enlève avec des râpeaux et que l'on décompose par l'eau. En continuant à évaporer doucement, il se dépose du chlorure de sodium que l'on enlève à mesure. On arrête l'évaporation quand le sel commence à contenir du chlorure de magnésium.

c. Extraction de l'eau de mer. — Dans les pays du Nord (bords de la mer

Blanche) on extrait le sel de l'eau de mer par congélation. En enlevant la glace aussitôt qu'elle se forme, il reste une eau qui, concentrée par la chaleur, dépose le sel. Dans les pays plus chauds (la France, l'Italie, la Grèce, la Bulgarie, la Russie), l'eau de mer est abandonnée à l'évaporation spontanée pendant l'été dans les marais salants ou salines. L'eau de mer (*fig. 182*) est amenée par de petits canaux jusque dans de larges réservoirs où se déposent les matières en suspension. De là elle est conduite dans des bassins rectan-

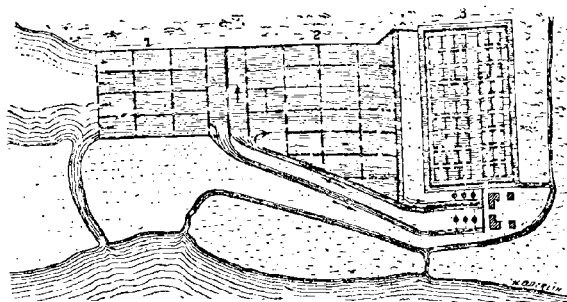


FIG. 182. — Marais salants.

gulaires, où elle dépose, en se concentrant, du carbonate de calcium et de strontium, mélangé de sesquioxyde de fer. Ensuite l'eau est amenée dans des puits d'où elle est portée par des machines dans des bassins, dans lesquels elle dépose du sulfate de calcium et d'ammonium. Elle passe ensuite dans un réservoir et de là dans les puits salés. De ceux-ci elle est de nouveau conduite dans de petits réservoirs où elle dépose le chlorure de sodium. Pour récolter le sel, on le détache du fond des réservoirs avec des pelles plates, et on en fait des tas rectangulaires, que l'on abandonne quelque temps à l'air. Le chlorure de magnésium déliquescents est peu à peu entraîné, et il reste un produit qui contient en moyenne 95 p. 100 de chlorure de sodium.

Ces exploitations s'étendent en France depuis Hyères jusqu'à Port-Vendres dans la Méditerranée; dans l'océan Atlantique on trouve des marais salants, du Croisic jusque près de l'embouchure de la Gironde.

Propriétés physiques et chimiques. — Le chlorure de sodium est un corps solide, incolore, transparent, d'un goût salé. Il cristallise en cubes. Souvent des cristaux, se formant à la surface de la solution, s'enfoncent un peu dans le liquide, et sur les quatre côtés supérieurs se déposent quatre autres cubes. Ceux-ci s'enfonçant de nouveau reçoivent d'autres cristaux sur leurs côtés supérieurs, et ainsi de suite. Il résulte de là que les cristaux de sel marin affectent souvent la forme de pyramides quadrangulaires dont les faces sont formées de gradins; on les nomme *trémies* (*fig. 183*). La densité du chlorure de sodium est 2,15. Bien que ses cristaux soient anhydres, il crépite lorsqu'on le

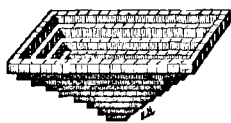
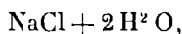


FIG. 183. — Trémie de sel marin.

projette sur des charbons rouges, parce qu'il contient une petite quantité d'eau interposée mécaniquement.

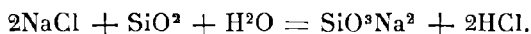
Le chlorure de sodium fond à 772° et se volatilise au rouge blanc.

100 grammes d'eau dissolvent 36 grammes NaCl à 15°, et 39 grammes à 100°. La solution saturée bout à 109° et ne se solidifie qu'au-dessous de 0°. A — 12°, le sel forme avec l'eau un hydrate cristallisé :



qui, à la température ordinaire, fond et donne des cubes anhydres.

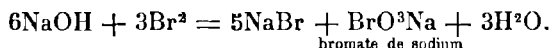
Traité par la silice ou l'argile, il se décompose au rouge en donnant de l'acide chlorhydrique et du silicate de sodium :



Avec l'argile on obtient un silicate double d'aluminium et de sodium. C'est pour cette raison que le chlorure de sodium s'emploie pour vernisser les vases de terre.

Emploi. — Le chlorure de sodium s'emploie pour la fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate et du carbonate de sodium, pour faire des mélanges réfrigérants, et comme aliment.

Le *bromure de sodium*, NaBr, se prépare en saturant au moyen du brome une solution d'hydrate de sodium :



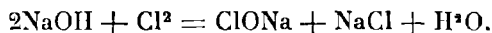
On calcine le mélange de bromure et de bromate. Le bromate perd son oxygène et se transforme en bromure. Celui-ci cristallise dans l'eau à 30°, et on l'obtient ainsi en cristaux anhydres.

Au-dessous de + 30°, il donne avec l'eau l'hydrate $\text{NaBr} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Il fond à 708° et cristallise dans le système cubique. Il s'emploie en médecine comme sédatif du système nerveux.

L'*iodure de sodium*, NaI, se prépare comme le bromure ; il cristallise dans l'eau en cubes anhydres au-dessus de 50° ; à une température inférieure, il donne l'hydrate $\text{NaI} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallisé en prismes clinorhombiques, comme l'hydrate du bromure. Il fond à 628° et est beaucoup plus soluble dans l'eau que le bromure.

L'*hypochlorite de sodium*, ClONa. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution étendue d'hydrate de sodium :



La solution de chlorure et d'hypochlorite de sodium porte le nom d'*eau de Labarraque* et s'emploie pour blanchir le linge.

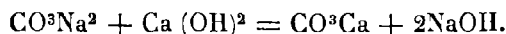
Oxydes du sodium. — On connaît les deux oxydes suivants :

Na^2O = l'oxyde de sodium, qui s'obtient en chauffant le métal dans l'air sec ;

Na^2O^2 = le peroxyde de sodium, qui s'obtient en chauffant le métal dans un courant d'oxygène sec.

On a signalé, outre ces composés, l'oxyde Na^4O , nommé sous-oxyde de sodium.

Hydrate de sodium, NaOH , appelé aussi *soude* ou *soude caustique*. On le prépare en traitant une solution de carbonate de sodium par l'hydrate de calcium :



Le carbonate de calcium se sépare par filtration.

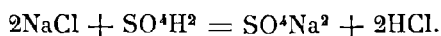
La solution de NaOH est concentrée, la soude est fondue et coulée sur une plaque d'argent ; on casse la plaque de soude caustique obtenue, et on la conserve dans un flacon bien fermé. On a ainsi la *soude à la chaux*. Elle contient des chlorure, sulfate et carbonate de sodium. On la purifie en la traitant par l'alcool qui ne dissout pas les sels étrangers : la solution alcoolique fournit par évaporation la *soude à l'alcool*.

Propriétés. — C'est un corps blanc, d'une structure fibreuse, dont la densité est 2.

Il fond au rouge sombre, et se volatilise au rouge, sans se décomposer. Il est très soluble dans l'eau, brûle la peau et les tissus, et attire CO^2 de l'atmosphère ; sa solution présente les caractères des bases fortes : elle verdit le sirop de violette, brunit le papier de curcuma et bleuit le tournesol rouge.

Sulfate de sodium, SO^4Na^2 . On en trouve en Espagne de vastes gisements que l'on exploite depuis quelques années.

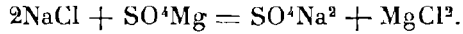
Il existe encore dans les eaux de la mer et dans certaines eaux minérales (Carlsbad, Autriche ; Baltatesci, Roumanie). On le prépare artificiellement en traitant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique :



Autrefois on opérait dans des cylindres de fonte (*fig. 184*). Mais ceux-ci étaient promptement détruits par les vapeurs acides. Actuellement on opère dans des fours (*fig. 185*) divisés en deux compartiments. Le mélange de sel et d'acide sulfurique est introduit dans une chaudière de plomb A ; l'acide chlorhydrique se rend par le tuyau ascendant dans les vases de condensation, tandis que les gaz du foyer qui entourent le four, C, H, K, L, sortent par la cheminée. On arrive ainsi à condenser presque totalement l'acide chlorhydrique. Lorsque ce dernier cesse de se dégager, la substance est poussée de A en B où elle est calcinée, en même temps que l'on recharge la chaudière A. La fabrication est donc continue (1).

(1) On a proposé (procédé Hargreaves) de préparer le sulfate de sodium en faisant arriver sur le chlorure de sodium un mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau.

Le sulfate de sodium se prépare encore en refroidissant une solution de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium :



Le chlorure de magnésium étant fort soluble reste dans les eaux

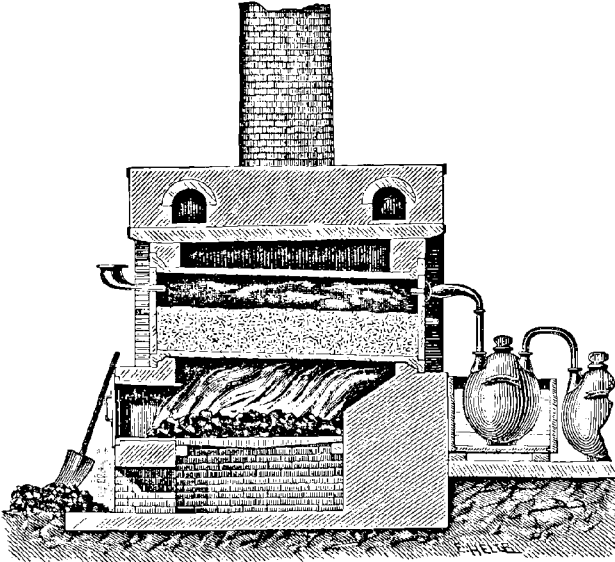


FIG. 184. — Préparation industrielle de SO^4Na^2 et de HCl (Méthode ancienne).

mères, et le sulfate de sodium se dépose. C'est ainsi qu'on le prépare à

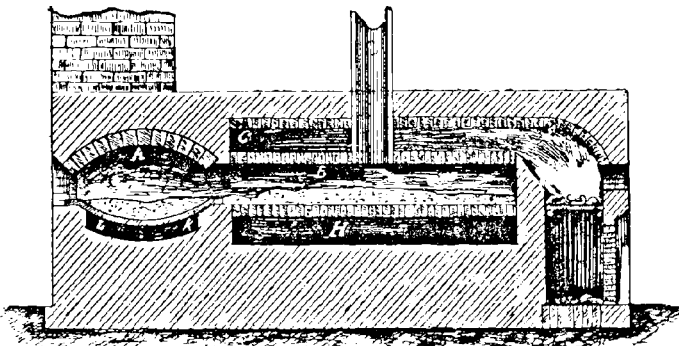


FIG. 185. — Préparation industrielle actuelle de SO^4Na^2 et de HCl .

Stassfurth au moyen des eaux mères provenant de la cristallisation du chlorure de sodium, et aussi avec les eaux mères des marais salants.

Le sulfate de sodium cristallise au-dessous de 8° avec 10H²O et s'appelle dans le commerce *sel de Glauber* (SO⁴Na² + 10H²O); il est très soluble dans l'eau.

100 parties d'eau dissolvent à	0°	12 parties de sel		
» » » »	25°	100	»	»
» » » »	30°	200	»	»
» » » »	33°	327	»	»
» » » »	50°	263	»	»
» » » »	100°	238	»	»

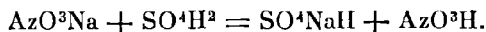
On voit que ce sel présente vers 33° un maximum de solubilité. Si la température est supérieure à 33°, la solubilité diminue parce que le sel se dissocie, en donnant un sel moins hydraté qui est moins soluble que le premier.

À des températures supérieures à 8°, le sulfate de sodium cristallise avec 7 molécules d'eau seulement. Enfin, à la température de l'ébullition, il perd toute son eau et se dépose à l'état anhydre.

Le sulfate à 10 molécules d'eau présente d'une façon remarquable le phénomène de la *sursaturation* et la cristallisation d'une solution sursaturée ne peut être provoquée que par un cristal du sel à 10 molécules d'eau ou d'un sel isomorphe comme le chromate de sodium, mais point par un cristal de sulfate à 7 molécules d'eau ou de sulfate anhydre.

Usages. — Le sulfate de sodium sert dans la fabrication du carbonate de sodium (procédé Leblanc), du verre ordinaire, etc. On l'emploie en médecine comme purgatif.

Sulfate acide de sodium, SO⁴NaH. — Il se forme toujours quand on traite par l'acide sulfurique du chlorure ou de l'azotate de sodium. Il constitue le résidu de la fabrication de l'acide azotique, parce que l'on ne peut sans détruire ce dernier élever la température assez pour décomposer le sulfate acide de sodium :



L'*azotate de sodium*, AzO³Na, existe dans la nature, particulièrement au Chili et dans le désert Atacama. Il est mélangé avec un peu de sulfate, de chlorure et d'iodate de sodium, et porte le nom de *salpêtre du Chili*. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud ; 100 grammes d'eau en dissolvent 217 grammes à 119°. Il fond à 318° et s'emploie pour la fabrication de l'acide azotique, de l'azotate de potassium et comme engrais.

L'azotate de sodium naturel a la même origine que l'azotate de potassium : il résulte de la fixation de l'oxygène de l'air sur l'azote de l'ammoniaque ou des matières organiques azotées, par l'intermédiaire du ferment nitrique découvert par MM. Schläsing et Müntz. Quant à l'alcali qui, avec l'acide nitrique

formé, fournira du nitrate de sodium, il provient des plantes marines qui contiennent, comme on sait, des sels de sodium.

Carbonate neutre de sodium, CO^3Na^2 , ou soude du commerce. Dans la nature on trouve ce sel dans quelques eaux minérales, Carlsbad, Vichy, etc. ; dans la plaine de Hongrie il forme parfois des efflorescences, que l'on exploite sous le nom de *Széhsó*. En Colombie, on le récolte au fond de certains lacs, où il cristallise pendant la saison chaude sous le nom d'*urao* (1).

La soude du commerce s'extrait soit des cendres des végétaux marins, soit du NaCl par voie chimique.

a. Soude des végétaux. — Les végétaux qui poussent au bord de la mer contiennent du sodium combiné à divers acides organiques ; par l'incinération, ces sels se transforment en carbonate de sodium ; on obtient ainsi la soude brute. Les plus estimées sont :

Celles d'Alicante, de Malaga, provenant des *Barilles* (25 0/0 de carbonate de sodium) ;

La soude de Narbonne, de la *Salicorne* ;

La blanquette ou soude d'Aigues-Mortes, qui provient des Salicornes, Salsola, etc. ;

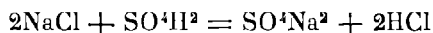
La soude de varechs ou de Bretagne, des cendres de goémons, du *fucus vesiculosus*.

Il faut citer encore la soude des betteraves à sucre, que l'on obtient en même temps que la potasse par le traitement des vinasses de betteraves.

b. Soude préparée par voie chimique. — Dès 1736, Duhamel de Monceau avait montré que l'on peut préparer le carbonate de sodium au moyen du chlorure, et en 1789 Nicolas Leblanc le préparait industriellement en calcinant un mélange de sulfate de sodium, de carbonate de calcium et de charbon.

La fabrication du carbonate de sodium, par le procédé Leblanc, comprend les opérations suivantes :

1° *Transformation du chlorure de sodium en sulfate par l'action de l'acide sulfurique :*



(Voyez *Préparation du sulfate de sodium*) (Fig 185.)

2° *Transformation du sulfate de sodium en soude brute.* — Dans ce but, on calcine un mélange de :

sulfate de sodium	1 000 Kg.
carbonate de calcium	1 040 Kg.
charbon (houille)	530 Kg.

(1) L'Owen Lake, en Californie, contient 50 millions de tonnes de CO^3Na^2 . En Egypte, on l'exploitait sous le nom de *Trona*.

Dans certaines usines, la calcination se fait dans des fours à réverbère, sur la sole desquels le mélange est brassé continuellement jusqu'à ce qu'il forme une masse fondue de consistance pâteuse.

Depuis quelque temps le travail est rendu moins pénible par l'emploi de fours tournants (fig. 186) en fer doublé de briques réfractaires. Le mouvement de rotation du four autour de son axe est produit au

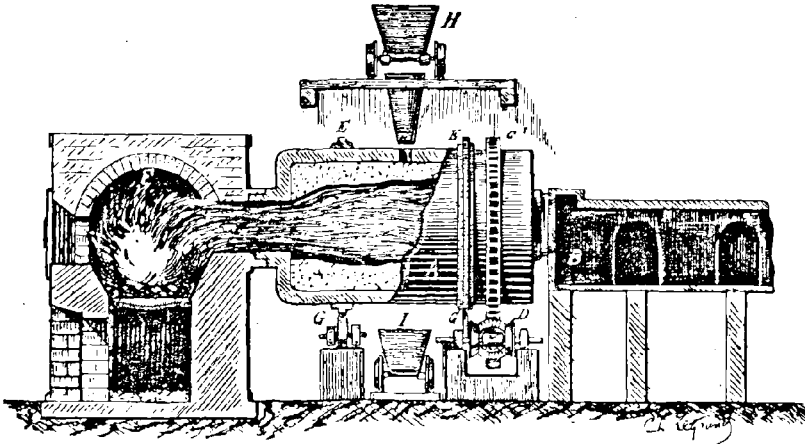
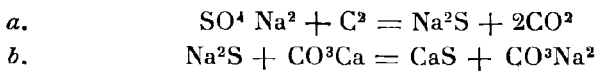


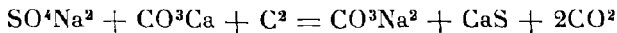
FIG. 186. — Four tournant pour la préparation de la soude brute.

moyen des roues dentées C et D. De cette façon, on évite le brassage à la main et la perte de sodium par volatilisation.

La réaction passe par les deux phases suivantes :



de sorte que l'on a finalement :

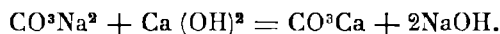


3° *Séparation du carbonate de sodium de la soude brute par lixiviation.*

La soude brute se présente sous l'aspect d'une masse de couleur foncée, formée de carbonate de sodium soluble et de sulfure de calcium insoluble. Cette masse traitée par l'eau abandonne le carbonate de sodium, et il reste une substance insoluble, formée surtout de sulfure de Ca, et que l'on appelle *marcs de soude*.

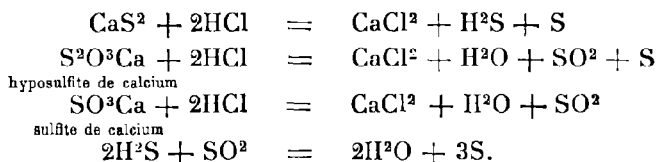
La solution claire donne, après concentration, des cristaux de carbonate de sodium. Ce sel contient presque toujours une certaine quantité

d'hydrate de sodium (soude caustique); cela tient à ce que pendant la calcination une partie du carbonate de calcium se transforme en CaO , et cet oxyde, au contact de l'eau, forme de l'hydrate de calcium qui décompose partiellement le carbonate de sodium :



4° *Régénération du soufre des marcs de soude.* — Les résidus de la fabrication de la soude, qui forment plus de la moitié du poids total de la soude brute, étaient autrefois amoncelés aux environs des usines. Le sulfure de calcium insoluble, lorsqu'il vient d'être préparé par voie sèche, ne tarde pas, sous l'action de l'air humide, à se transformer en polysulfures de calcium qui se dissolvent dans l'eau de pluie et vont infecter les rivières avoisinantes, en même temps qu'ils dégagent de l'hydrogène sulfuré. Aussi a-t-on dû obliger les usines à transformer les marcs de soude en produits inoffensifs. Les fabricants de soude y ont d'ailleurs trouvé leur intérêt, car les marcs de soude contiennent tout le soufre de l'acide sulfurique employé, lequel se trouvait autrefois perdu.

Le premier procédé employé pour régénérer le soufre des marcs de soude est celui de Schaffner (d'Aussig). Il consiste à oxyder les résidus au contact de l'air; cette oxydation fournit d'abord des polysulfures, puis de l'hyposulfite et même du sulfite de calcium. Quand les marcs de soude ont pris une teinte verdâtre, on les lessive, et on traite la lessive par HCl ; il se passe les réactions suivantes :



Toutes ces réactions se font en vase clos, elles fournissent comme produits ultimes CaCl^2 , corps inoffensif que l'on peut faire écouler à la rivière, et du soufre.

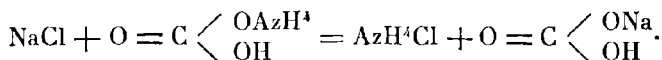
Ce dernier est fondu sous une couche d'eau par l'action de la vapeur d'eau sous pression, et finalement coulé en canons.

Un second procédé, employé spécialement à Dieuze (Alsace-Lorraine), a été imaginé par Hoffmann; il permet d'utiliser, pour décomposer les marcs de soude, les résidus de la fabrication du chlore, et combine par conséquent la régénération du soufre avec celle du manganèse. (Voir *Fabric. indust. du chlore.*)

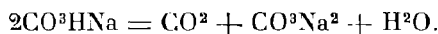
Procédé Solvay, ou à l'ammoniaque.

En 1835, Schloësing et Rolland montrèrent que l'on peut transformer directement le chlorure de sodium en carbonate. Cette idée, après de nombreux perfectionnements introduits surtout par Solvay, est mise en pratique dans plusieurs usines d'Angleterre et du continent.

Le chlorure de sodium traité par le carbonate acide d'ammonium donne du chlorure d'ammonium et du carbonate acide de sodium :



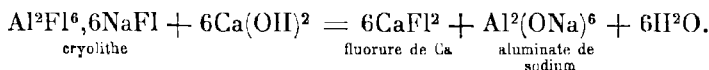
Ce dernier se transforme par calcination en carbonate neutre et bioxyde de carbone :



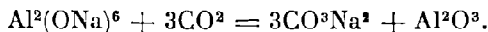
Le chlorure d'ammonium produit dans la première réaction, traité par l'hydrate de calcium, ou mieux de magnésium, régénère l'ammoniaque, qui est elle-même transformée en carbonate acide par CO^2 produit dans la seconde réaction. Une quantité limitée d'ammoniaque peut donc transformer une quantité illimitée de NaCl . Le bioxyde de carbone est fourni partie par la seconde réaction, partie par la calcination du carbonate de calcium, qui fournit en même temps l'oxyde de calcium nécessaire à la régénération de l'ammoniaque.

Ce procédé est plus simple que le procédé Leblanc, car il n'exige ni chambres de plomb pour la préparation de l'acide sulfurique, ni fours à décomposition du sulfate de sodium. Cependant, le procédé Leblanc lutte encore avec succès contre le procédé à l'ammoniaque, grâce aux perfectionnements apportés au traitement des résidus, ce qui fait que ce procédé est, en somme, un moyen détourné, mais rémunérateur d'extraire le soufre des pyrites.

Actuellement, on obtient encore de grandes quantités de carbonate de sodium en traitant la cryolithe par l'hydrate de calcium sous l'action de la chaleur :



L'aluminat de sodium est ensuite décomposé par un courant de CO^2 :

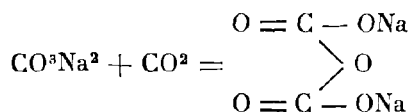


Propriétés physiques et chimiques. — Le carbonate de sodium cristallise en prismes rhomboïdaux obliques : $\text{CO}^3\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. Il est *efflorescent* (c'est-à-dire qu'il perd son eau de cristallisation dans l'air sec et se transforme en poussière). Chauffé à 50° , il se dissout dans son eau de cristallisation, qu'il perd complètement à 100° .

La solubilité de ce sel dans l'eau augmente avec la température, jusqu'à 38° (à cette température 138 parties de CO^3Na^2 se dissolvent dans

100 parties d'eau); mais sa solubilité diminue à des températures plus élevées.

Le carbonate de sodium anhydre absorbe CO^2 et se transforme en sesquicarbonate de sodium :



En cet état, il porte le nom de *natron* ou *trona* ; on le trouve dans les Indes, la Perse, l'Égypte, la Hongrie, etc.

En faisant passer un excès de CO^2 sur des cristaux de CO^3Na^2 on obtient le carbonate acide de sodium.

Ce corps se trouve dans certaines eaux minérales ; on l'extrait particulièrement des eaux de Vichy. Il est moins soluble que le carbonate neutre.

Emploi. — Le carbonate de sodium présente de nombreuses applications dans l'industrie ; il entre dans la fabrication du verre, des savons, du borax, de la soude caustique, de l'hypochlorite de sodium, etc.

Borate de sodium, $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, nommé aussi *borax* ou *linkal*. Il cristallise en prismes rhombiques obliques. Sa densité est 1,7 ; on le trouve dans quelques lacs de l'Asie.

On peut le préparer en chauffant ensemble à 100° dans un vase de bois doublé de plomb) du carbonate de sodium et de l'acide borique :



Le borax fondu dissout les oxydes métalliques, et se colore ainsi de différentes manières. Aussi l'emploie-t-on comme réactif en minéralogie dans les essais au chalumeau. Ainsi, avec les sels de cobalt, il donne une coloration bleue ; avec les sels de chrome, une coloration verte, etc. Il est employé pour souder les alliages d'or et d'argent, pour faire les émaux ; en médecine, on l'emploie comme antiseptique.

POTASSIUM

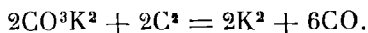
K = 39

État naturel. — Le potassium existe dans la nature sous forme de sels (chlorure, azotate, silicate, carbonate, etc).

Préparation. — Il a été obtenu par *H. Davy*, en 1807, par le même moyen que le sodium.

Gay-Lussac et *Thénard* le préparèrent en 1808 en décomposant le car-

bonate de potassium par le fer (comme pour le sodium). La même année, *Cuvraudeau* observa que le carbone réduit le carbonate de potassium :



Brünner, en 1825, employa, au lieu de carbonate de potassium, le produit charbonneux (flux noir) que l'on obtient par la calcination du tartre (tartrate de potassium). Ce résidu est un mélange de carbonate de potassium et de charbon.

Sainte-Claire Deville démontra ensuite qu'il est absolument nécessaire d'ajouter du carbonate de calcium, que le flux noir contient naturellement, afin que le mélange soit plus intime et fonde plus difficilement.

Le mélange est placé dans la cornue de fer A (*fig. 187*), que l'on chauffe dans un four à réverbère. L'oxyde de carbone se dégage, et le potassium se condense dans le récipient C.

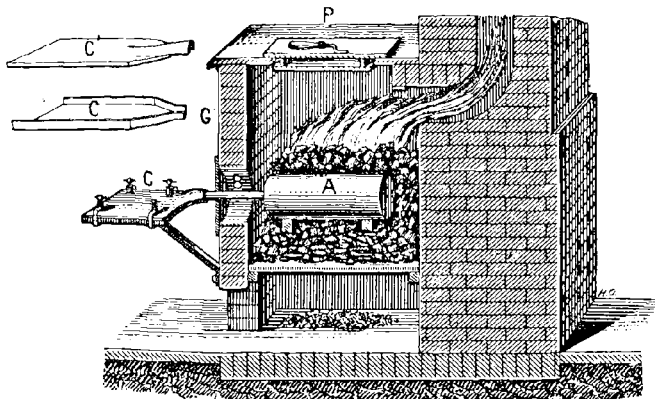


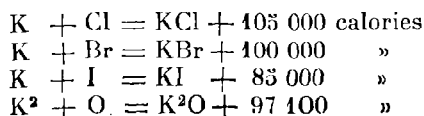
Fig. 137. — Préparation du potassium.

Propriétés physiques et chimiques. — Le potassium est un corps solide blanc, doué d'un éclat métallique, mou et malléable comme la cire ; au-dessous de 0° il devient dur et cassant.

Il cristallise en octaèdres. Sa densité est 0,863, il fond à 62°,5 et distille à 720° en donnant des vapeurs vertes.

Avec H il donne la combinaison K^1H^2 , qui s'enflamme d'elle-même à l'air. La combinaison analogue du sodium N^1H^2 n'est pas spontanément inflammable.

Le chlore, le soufre et le phosphore se combinent directement avec le potassium :



Il s'oxyde facilement dans l'air humide et même dans l'air sec en perdant son éclat métallique. C'est pour cela qu'on le conserve dans l'huile de pétrole. Il décompose l'eau à froid en mettant l'hydrogène en liberté (fig. 189).

Quand la réaction s'opère à l'air, l'hydrogène s'allume et brûle avec une flamme violacée (fig. 188).

Il se combine avec un certain nombre de métaux : ainsi il forme avec le sodium l'alliage KNa^5 , liquide à la température ordinaire, et avec le mercure un amalgame cristallisé.

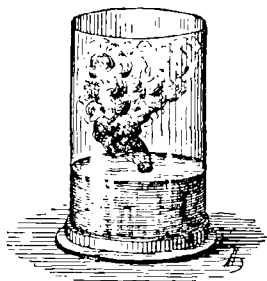


FIG. 188. — Inflammation de l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau par le potassium.

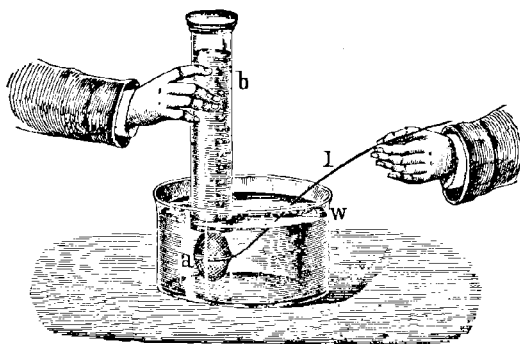
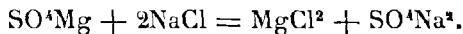


FIG. 189. — Décomposition de l'eau par le potassium.

Le *chlorure de potassium*, KCl , existe dans la nature soit à l'état de pureté (sylvine), soit en combinaison avec le chlorure de Mg dans la carnallite ($\text{MgCl}^2, 2\text{KCl} + 6\text{H}^2\text{O}$), que l'on trouve à Stassfurth. On le trouve encore dans les eaux mères des marais salants et dans les cendres de varechs.

Pour l'extraire de la carnallite, on traite ce corps par l'eau chaude qui décompose le chlorure double ; puis on laisse déposer et on décante la liqueur claire qui contient KCl , MgCl^2 et un peu de NaCl . Le dépôt est formé de matières terreuses, de NaCl et de SO^4Mg . Le chlorure de potassium se sépare facilement par cristallisation du chlorure de magnésium, qui est très soluble.

Les eaux mères des marais salants, qui ont déposé la majeure partie du sel marin, contiennent SO^4Mg , KCl , NaCl et MgCl^2 . On les refroidit ; alors il se passe la réaction suivante :



Le sulfate de sodium, peu soluble à froid, se dépose, et la liqueur contient KCl et MgCl^2 , que l'on sépare facilement.

Les cendres que l'on obtient en brûlant les varechs, fucus, goémons, etc., ou encore les résidus de la fabrication du sucre de betteraves (salin de betteraves), contiennent de 15 à 25 p. 100 de chlorure de potas-

sium, avec du sulfate et du carbonate de K et du carbonate de Na, ainsi que des bromures et iodures alcalins et de Mg dans les cendres de varechs. On peut en extraire KCl en se fondant sur la différence de solubilité de ces différents sels.

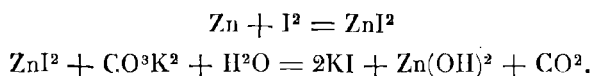
Le chlorure de potassium cristallise en cubes anhydres d'un goût salé; sa densité est 1,84; 100 grammes d'eau dissolvent 30 grammes de KCl à 13°, et 60 grammes à 100°.

Il fond à 734° et se volatilise au rouge blanc.

Emploi. — Le chlorure de potassium est une des sources les plus importantes des sels de potassium. C'est avec lui, en effet, que l'on prépare le chlorate, le nitrate, même le sulfate et le carbonate.

Le bromure de potassium, KBr, se prépare comme le bromure de sodium. Il cristallise en cubes anhydres très solubles dans l'eau, d'un goût salé. Il s'emploie en médecine, comme sédatif du système nerveux.

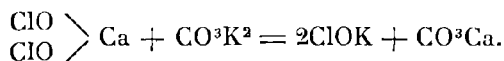
L'iodure de potassium, KI, se prépare comme l'iodure de sodium. On l'obtient encore en faisant bouillir de l'eau avec de l'iode et du fer ou du zinc en poudre, auxquels on ajoute du carbonate de potassium :



On concentre la solution après l'avoir filtrée; l'iodure de potassium se dépose en cristaux cubiques d'un goût âcre et salé. Il fond à 634° et est assez volatil. 100 grammes d'eau dissolvent à 18° 143 grammes de ce sel, avec absorption de chaleur.

Emploi. — L'iodure de potassium est très employé en médecine et en photographie.

L'hypochlorite de potassium, ClOK, se prépare en faisant agir le carbonate de potassium sur l'hypochlorite de calcium :

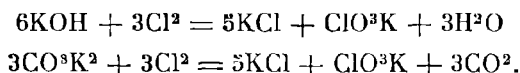


Le carbonate de calcium est éliminé par filtration, et il reste dans la solution de l'hypochlorite de potassium. Sa solution est appelée *eau de Javel*, et on l'emploie comme oxydant, décolorant, et comme désinfectant.

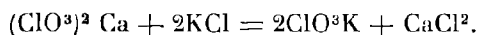
L'hypochlorite de potassium peut encore être préparé par l'action directe du chlore sur une solution étendue d'hydrate ou de carbonate de potassium.

Le chlorate de potassium, ClO³K (sel de Berthollet), a été découvert en 1786 par Berthollet. On peut le préparer en faisant passer un courant de chlore dans une solution concentrée d'hydrate ou de carbonate de

potassium :



Dans l'industrie, on l'obtient en traitant le chlorate de calcium par le chlorure de potassium.



Le chlorate de potassium se sépare facilement par cristallisation du chlorure de calcium qui est très soluble.

On le prépare en grande quantité de la manière suivante.

On introduit dans un grand cylindre de plomb A un lait de chaux additionné de chlorure de potassium.

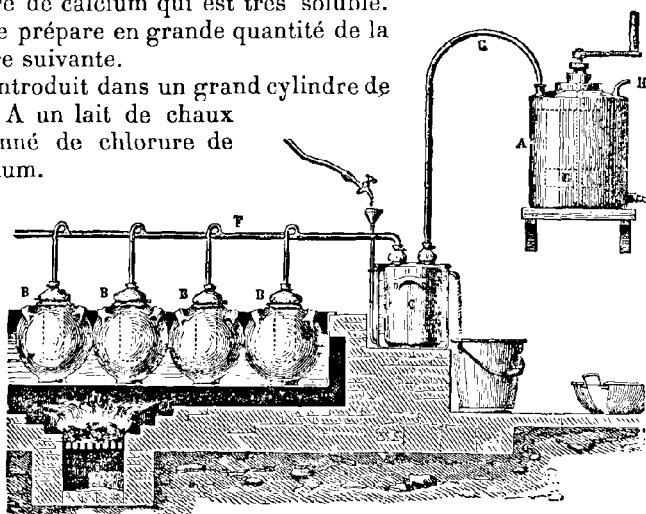
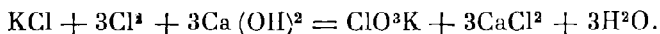


FIG. 190. — Préparation du chlorate de potassium.

Le cylindre est chauffé par de la vapeur d'eau à 60°, et on y fait arriver par le tube G un courant de chlore produit dans les vases B (Fig. 190):



Propriétés. — Le chlorate de potassium cristallise en lamelles rhomboïdales. Il est assez peu soluble à froid: 100 grammes d'eau en dissolvent 33 grammes à 0°, et 60 gr. 24 à 104°,8. Il fond à 359° et se décompose à une température un peu plus élevée en $\text{KCl} + \text{O}$. En même temps, une partie de l'oxygène transforme le chlorate non décomposé en perchlorate plus difficilement décomposable. C'est un puissant oxydant. Un mélange de soufre ou de charbon et de ClO^3K (moins d'un gramme) produit sous le choc du marteau une violente explosion. Le

mélange de ces trois corps produit une explosion encore plus violente.

L'acide sulfurique le décompose en peroxyde de chlore, Cl^2O^4 , corps instable qui cède facilement son oxygène (combustion du phosphore sous l'eau, voir page 151, fig. 120).

L'acide chlorhydrique est décomposé par le chlorate de potassium :



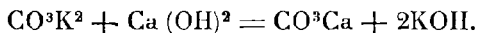
Emploi. — Le chlorate de potassium est employé pour préparer l'oxygène, les amorces et certaines poudres Brisantes. Il entre dans la fabrication des allumettes. On l'emploie en médecine.

Oxydes de potassium. — On connaît deux oxydes :

K^2O = oxyde, qu'on obtient en chauffant le potassium dans un courant d'air ;

K^2O^4 = peroxyde, qui s'obtient en chauffant le potassium dans un courant d'oxygène. Ce corps est un oxydant puissant, il se décompose facilement en K^2O et O. En outre, on a encore signalé un sous-oxyde de potassium, K^4O .

Hydrate de potassium. — KOH , nommé aussi *potasse caustique*, se prépare en traitant le carbonate de potassium par l'hydrate de calcium :



Le carbonate de calcium est séparé par filtration, et la solution est concentrée dans un vase de fonte, jusqu'à ce qu'elle subisse la fusion ignée. Alors on la

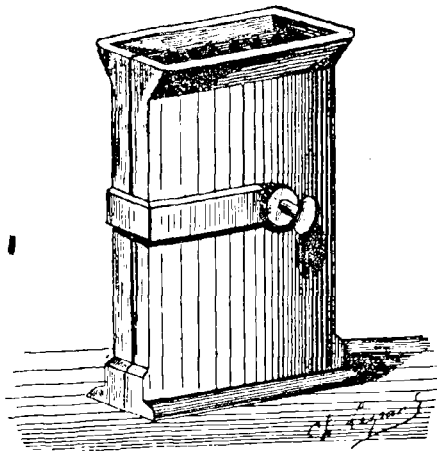


FIG. 191. — Lingotière pour la potasse à l'alcool.

verse sur la surface froide d'une plaque de fer ou d'argent, on la brise en morceaux, et on la conserve dans des vases bien clos. Souvent la potasse fondue est coulée dans des moules cylindriques (fig. 191). On a ainsi la *potasse à la chaux*.

La potasse pure, comme la soude pure, s'obtient en traitant la soude à la chaux par l'alcool.

On obtient ainsi deux couches superposées : la couche supérieure est formée d'une dissolution alcoolique d'hydrate de potassium ; et la couche inférieure est une

solution aqueuse des sels qui souillaient la potasse (carbonate, sulfate, chlorure). La solution alcoolique est ensuite décantée et distillée. La

potasse enfin est fondue dans une capsule d'argent et coulée sur une plaque d'argent. C'est ce qu'on appelle *la potasse à l'alcool*.

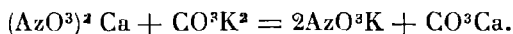
Propriétés physiques et chimiques. — L'hydrate de potassium est un corps solide, blanc, translucide, ressemblant en tous points à l'hydrate de sodium. Il fond au rouge sombre et se vaporise au rouge sans se décomposer. Il est très déliquescent, absorbe CO_2 de l'air et constitue un caustique très énergique.

L'*azotate de potassium*, AzO_3K , nommé aussi salpêtre, est assez répandu dans la nature. Schläesing et Müntz ont montré qu'il se forme, en même temps que l'azotate de calcium, par oxydation des matières organiques azotées et de l'ammoniaque, sous l'action d'un ferment organisé, le ferment nitrique. La présence universelle des carbonates alcalins et du carbonate de Ca explique la formation des nitrates de K et de Ca. C'est ainsi que se produit le salpêtre qui recouvre les murs des étables, des caves humides. On le trouve également à la surface du sol, dans les pays chauds comme : la Chine, les Indes, Ceylan, l'Égypte, etc. Il apparaît sous forme d'efflorescence qui recouvre le sol pendant la période de sécheresse qui suit la saison des pluies.

Préparation du salpêtre. — Le salpêtre a été extrait pendant longtemps, soit des sources naturelles, soit des nitières artificielles.

Dans les pays chauds, et surtout en Égypte, où il forme à la surface du sol des efflorescences blanches, on enlève la terre sur une épaisseur de quelques centimètres, et on la lessive : la solution évaporée dépose des cristaux de nitrate de potassium impur qui doit être raffiné.

Dans les pays tempérés, on le retire des efflorescences qui se forment sur les murs des étables, ou encore des matériaux de démolition. — Ces efflorescences contiennent de l'azotate de K et de Ca. On les dissout dans l'eau, et on filtre la solution sur des cendres de végétaux qui contiennent du carbonate de potassium ; il se passe la réaction suivante :



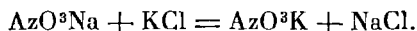
La solution est ensuite évaporée et mise à cristalliser.

Dans les pays froids, on construit des nitières artificielles avec de la terre mélangée de plâtras et de cendres. On forme ainsi des murs que l'on oriente perpendiculairement à la direction des vents dominants, et que l'on arrose de temps en temps avec de l'urine. Au bout d'un certain temps, on enlève une couche de terre à la partie antérieure du mur, et, après l'avoir lessivée, on la reporte en arrière.

Raffinage. — Le salpêtre obtenu par les procédés précédents contient des chlorures de K et de Na. Pour le purifier, on le dissout dans $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau bouillante, qui ne dissout que le salpêtre : on clarifie la solution au moyen de la colle forte, et on fait cristalliser.

Actuellement on prépare de grandes quantités d'azotate de potassium

(salpêtre de conversion) en faisant bouillir de l'azotate de sodium avec du chlorure de potassium.

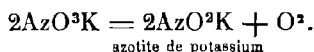


Le chlorure de sodium, qui n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose à mesure que la solution se concentre. On l'enlève avec des râpeaux, et l'azotate de potassium cristallise.

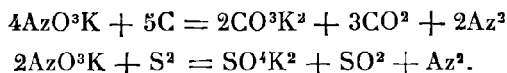
Propriétés. — L'azotate de potassium cristallise en prismes rhomboïdaux droits, anhydres, inaltérables à l'air; il a une saveur fraîche, un peu amère. Sa densité est 1,93. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Sa solubilité dans l'eau augmente avec la température :

100 grammes d'eau dissolvent à	0°	13 grammes	AzO ³ K
»	»	»	»
»	»	»	»
»	»	»	»
	50°	83	»
	100°	246	»
	118°,9	335	»

L'azotate de potassium fond à 340°; au rouge il se décompose en oxygène et azotite de potassium :



C'est un oxydant énergique; ainsi C et S le décomposent en lui enlevant l'oxygène :

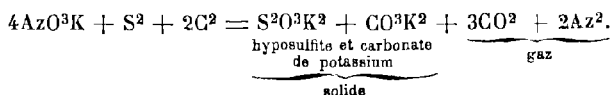


Emploi. — On l'emploie pour la fabrication de la poudre et des feux d'artifices.

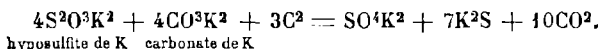
La *poudre* est un mélange d'azotate de potassium, de soufre et de charbon. Elle a été connue bien longtemps avant le xiv^e siècle, quoiqu'on attribue sa découverte au moine *Schwarz*. Voici la composition des principales poudres :

	Poudre théorique	Poudre à canon française	Poud. de mine française	Poud. de chasse anglaise	Poud. de guerre (Prusse)
Azotate de potassium.	75,6	75,0	62	76	76
Soufre	12,0	12,5	18	10	10
Charbon	12,4	12,5	20	14	14

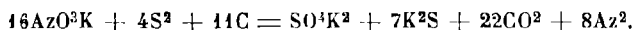
L'analyse des produits de la combustion de la poudre à l'air libre montre que la réaction suivante semble se produire :



Sous pression il semble se produire entre les corps solides la réaction suivante :



De sorte que la réaction totale peut être représentée de la manière suivante :



Les matières premières employées pour la fabrication de la poudre sont : l'azotate de potassium pur, ne contenant pas plus de 2 millièmes de sels étrangers ; le charbon de bois préparé en vase clos à basse température : on emploie le bois de peuplier, de saule, de tilleul, etc., enfin le soufre en canons. On pulvérise chacune de ces substances séparément, puis on les mélange deux à deux (mélanges binaires) intimement en même temps qu'on les mouille avec de l'eau ; puis les binaires sont mélangés deux à deux, et encore humides sont soumis à l'action de meules qui rendent le mélange intime. Enfin la substance séchée est passée au tamis.

La poudre de chasse, qui est préparée avec du charbon roux très hygroscopique, doit être lustrée. Pour cela, on agite les grains dans des cylindres de bois ou de fer-blanc.

La poudre s'enflamme entre 270° et 320°, elle brûle lentement quand elle est finement pulvérisée et plus rapidement quand elle est en gros morceaux ou comprimée.

Le *carbonate de potassium*, CO^3K^2 , s'extrait des cendres des végétaux terrestres dans lequel il se trouve en diverses proportions.

Ainsi :

le bois de sapin donne	3,40	0/0	de cendre cont.	0,47	0/0	de carb. de potass.
» chêne	»	13,50	»	»	1,50	»
» saule	»	28,00	»	»	2,85	»
» vigne	»	34,00	»	»	5,50	»

On prépare encore ce selen calcinant les vinasses de betteraves, c'est-à-dire le résidu que l'on obtient après la fermentation des mélasses. Cette calcination se faisait autrefois à l'air libre, et laissait comme résidu le *salin de betteraves*. Actuellement la calcination se fait en vase clos, ce qui permet de recueillir les produits volatils : ammoniacque, méthanol (alcool méthylique) et triméthylamine (procédé Vincent) ; le résidu est ce qu'on appelle *charbon de vinasses*.

La cendre des végétaux, le salin de betteraves, ou le charbon de vinasses, sont soumis à un lessivage méthodique. On dissout ainsi le carbonate de potassium, le chlorure et le sulfate ; quant à la séparation de ces sels, elle est fondée sur la différence de leur solubilité.

Le carbonate de K peut s'extraire encore du kelp ou cendre de varechs.

Enfin, on le prépare encore par un procédé analogue au procédé Leblanc, employé pour le carbonate de sodium, en traitant le sulfate de K par un mélange de carbonate de Ca et de charbon ; à l'état de

pureté on le prépare par la calcination du tartrate acide de potassium. (Voir *Acide tartrique*, *Chimie organique*.)

Propriétés. — C'est un sel blanc, déliquescent, très soluble dans l'eau; il fond au rouge, sans se décomposer; on l'emploie dans la fabrication du verre et des savons mous (savons de potasse).

A R G E N T

Ag = 108

État naturel. — L'argent est connu depuis les temps les plus reculés; il est très répandu dans la nature où on le trouve parfois à l'état natif, mais surtout en combinaison.

A l'état natif on le trouve rarement en grosses masses; le plus souvent il existe en petits cristaux qui se présentent en filaments minces ressemblant à des feuilles de fougères (Lac Supérieur, Amérique). Il est souvent associé avec le cuivre natif (Congsberg, Norvège).

Les combinaisons d'argent les plus répandues sont: le sulfure d'argent Ag_2S (argyrose), le sulfure double d'argent et d'antimoine $2\text{Ag}_2\text{S}$, Sb_2S_3 (argyrythrose) et le sulfure double d'argent et d'arsenic $2\text{Ag}_2\text{S}$, As_2S_3 (proustite). Ces différents composés sont associés à la galène, à la pyrite de cuivre, à la pyrite de fer. Enfin, on le trouve encore au Mexique et au Pérou, à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent associés.

Métallurgie de l'argent. — La métallurgie de l'argent est assez simple en théorie: elle consiste en principe à transformer les différents composés d'argent que contient le minerai en chlorure d'argent que l'on dissout ensuite dans un excès de chlorure de sodium. De cette dissolution le métal est précipité par un métal plus chlorurable (Fe ou Hg), et enfin l'argent précipité, après avoir été dissous dans le mercure, est séparé de ce dernier par distillation.

Les procédés par lesquels on met ces principes en pratique diffèrent suivant les pays et suivant la nature du minerai.

On peut en distinguer deux principaux:

1° *Procédé saxon (Freiberg)*. — Le minerai est pauvre, il est formé de pyrites contenant 2 à 3 millièmes d'argent et qui ne peuvent être employées pour la préparation du cuivre et du plomb. Après les avoir pulvérisées, on les mélange avec du chlorure de sodium (1/10 de leur poids), et on les calcine dans un four.

Le soufre des pyrites est transformé, en présence de l'oxygène de l'air et du sodium de NaCl, en sulfate de sodium; le chlore s'unit à l'argent pour faire du chlorure d'argent, et il se dégage SO_2 .

Le mélange grillé est introduit avec de l'eau et du fer dans des tonneaux (*Ng.* 192) qui tournent autour de leur axe. En présence de l'eau le chlorure de sodium dissout le chlorure d'argent, lequel est à son tour réduit par le fer avec formation de FeCl_2 ; au bout d'un certain temps, on ajoute du mercure, qui dissout l'argent.

L'amalgame liquide d'argent est d'abord filtré pour le séparer de l'excès de mercure, et l'alliage solide qui reste sur la peau de chamois est

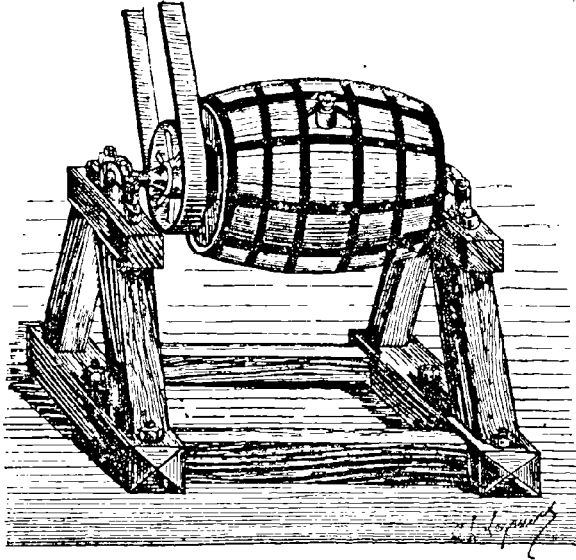


Fig. 192. — Tonneau pour la préparation de l'argent.

disposé sur des tablettes de fer (fig. 193), recouvertes par une cloche en

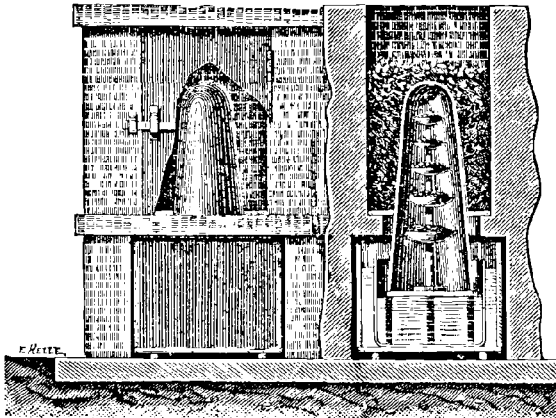


Fig. 193. — Chandelier de Freiberg pour filtrer l'amalgame d'argent.

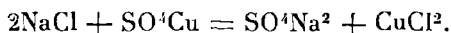
fer que l'on descend et qu'on relève au moyen de pinces. La cloche

est entourée de charbon que l'on allume. Sous l'action de la chaleur, les vapeurs de mercure se dégagent et vont se condenser dans l'eau du vase inférieur, l'argent reste sur les tablettes. On l'appelle *argent d'assiettes*, il retient 25 à 30 p. 100 de cuivre et d'autres métaux.

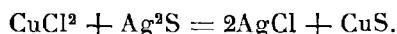
2° *Procédé américain*. — Le principe est le même que dans la méthode saxonne, la différence consiste dans la manière d'opérer.

Le minerai brut, seulement concassé, est étendu sur une aire et mélangé avec 2 p. 100 de NaCl.

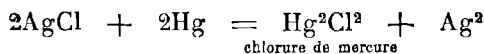
On le fait piétiner par des mules, ce qui broie le minerai et rend le mélange plus intime. Au bout de vingt-quatre heures on y ajoute 1,5 p. 100 de *magistral* (sulfate de fer et de cuivre, obtenu par le grillage des pyrites), et on fait piétiner de nouveau ; il se produit alors la réaction suivante :



Le chlorure de cuivre et le chlorure de fer (FeCl^2), qui se produisent en même temps, transforment le sulfure d'argent en chlorure :



Enfin on ajoute à plusieurs reprises du mercure, et l'on fait piétiner de nouveau. Ce métal joue un double rôle ; il réduit d'abord le chlorure d'argent :



et en même temps il dissout l'argent à mesure qu'il est mis en liberté.

L'amalgame d'argent est soumis à la distillation, comme dans le premier procédé.

Affinage. — L'argent obtenu par l'un des procédés précédents retient jusqu'à 30 p. 100 de métaux étrangers ; pour le purifier, on le fond dans un courant d'air oxydant avec un peu de sable ; les métaux étrangers s'oxydent et se transforment en silicates fusibles.

Pour le purifier plus complètement, il faut le fondre avec du plomb dans un courant d'air : le plomb et les autres métaux s'oxydent ; l'oxyde de plomb fondu dissout les oxydes des métaux étrangers, et l'argent reste inaltéré, ne retenant plus que 1 à 2 p. 100 d'autres métaux. (V. *Coupeilation du plomb argentifère*.)

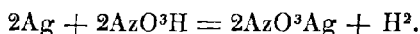
Propriétés physiques. — L'argent est blanc, il est susceptible d'un beau poli, et son pouvoir réflecteur est le plus élevé de tous les métaux : il est plus mou que le cuivre, mais plus dur que l'or. Sa densité est 10,5. Il cristallise en octaèdres du système cubique. On le trouve sous cet état dans la nature, et on peut l'obtenir par électrolyse ou par fusion par le même procédé que le soufre. Il fond à 954° et se volatilise entre 1 500° et 2 000° en donnant des vapeurs vertes. C'est, après l'or, le plus

ductile et le plus malléable des métaux : avec 0 gr. 05 d'argent on peut faire un fil de 130 mètres ; on peut le réduire en feuilles, qui ont une épaisseur de $\frac{1}{500}$ de millimètre. L'argent fondu dissout 22 volumes d'oxygène sans se combiner avec lui ; en se solidifiant il perd une partie de ce gaz qui, en se dégageant, détermine à la surface du métal une sorte de petit champignon : c'est le phénomène du *rochage*.

A 600° dans le vide l'argent perd encore 50 à 200 centimètres cubes d'oxygène par kilogramme.

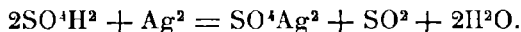
Propriétés chimiques. — L'argent ne s'oxyde à aucune température au contact de l'air sec ou de l'air humide. Le chlore, le brome et l'iode, de même que l'ozone humide, se combinent avec lui à la température ordinaire, le soufre et le sélénium seulement à chaud.

Les acides bromhydrique, iodhydrique et sulfhydrique l'attaquent à la température ordinaire ; l'acide chlorhydrique le dissout seulement à 550°. L'acide azotique l'attaque à froid :



L'hydrogène réduit à son tour l'acide azotique, et il se forme des vapeurs nitreuses.

L'acide sulfurique se décompose à chaud au contact de l'argent :

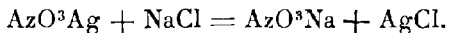


Emploi. — L'argent ne s'emploie qu'à l'état d'alliage avec le cuivre, qui lui communique de la dureté.

Les médailles et la vaisselle d'argent contiennent 950 part. d'argent et 50 de cuivre.

Les pièces de 5 francs	»	900	»	»	100	»
Les pièces de 2, 1 et 0 fr. 50	»	835	»	»	165	»
La bijouterie d'argent contient	»	800	»	»	200	»

Le *chlorure d'argent*, AgCl , existe dans la nature et peut être obtenu par l'action directe du chlore sur l'argent ou encore par double décomposition entre l'azotate d'argent et l'acide chlorhydrique ou le chlorure de sodium :



Dans ce cas, le chlorure se dépose sous forme d'un précipité blanc ressemblant au lait caillé (cailleboté) ; à la lumière il devient violet, puis noir par suite de la formation d'un sous-chlorure Ag^2Cl ; c'est pour cela qu'on l'emploie en photographique.

A 260° il fond en donnant un liquide jaune qui se solidifie en un corps qui a l'aspect de la corne (*argent corné*). Il est soluble dans l'ammoniac et dans l'hyposulfite de sodium. La solution ammoniacale dépose,

quand on l'évapore dans l'obscurité, des cristaux octaédriques de chlorure d'argent. Le zinc et le fer réduisent le chlorure d'argent en présence de l'eau acidulée avec HCl ou SO^4H^2 , en donnant de l'argent pur.

Le chlorure d'argent absorbe le gaz ammoniac et se combine avec lui avec dégagement de chaleur. On obtient les deux composés suivants : à 0° , $\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$, que l'on emploie pour liquéfier l'ammoniaque (Isambert) (voir page 158) ; à 25° , on obtient $2\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$.

Le bromure d'argent, AgBr , se trouve dans les minerais d'argent du Mexique et peut être obtenu en traitant l'azotate d'argent par KBr. C'est un corps solide jaunâtre qui se décompose très rapidement à la lumière. Il est soluble dans les hyposulfites alcalins, et un peu moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure.

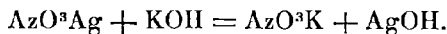
L'iodure d'argent, AgI , s'obtient comme le chlorure ou encore par l'action de l'acide iodhydrique sur l'argent (Deville). Dans ce cas, il cristallise en octaèdres réguliers.

Il est blanc jaunâtre, soluble dans l'hyposulfite de sodium et dans l'iodure de potassium, insoluble dans l'ammoniaque.

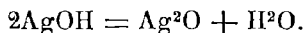
Les oxydes de l'argent sont au nombre de trois :

a) Le sous-oxyde d'argent, Ag^4O , obtenu par Wæhler, est une poudre noire qui se décompose facilement en Ag^2O et Ag^2 .

b) L'oxyde d'argent, Ag^2O , s'obtient sous forme d'hydrate en précipitant l'azotate d'argent par l'hydrate de potassium :



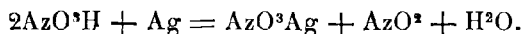
L'hydrate se décompose immédiatement à l'ébullition en eau et oxyde :



L'oxyde d'argent est un corps noir, légèrement soluble dans l'eau, il bleuit le papier de tournesol. Sa solution aqueuse est une base puissante comme les hydrates alcalins. A 250° , il se décompose en argent et en oxygène. L'hydrogène le réduit à 100° . Son hydrate AgOH ne peut être isolé, car il se décompose très facilement.

c) Le peroxyde d'argent, Ag^2O^2 , se forme en oxydant l'argent (ou son oxyde) par l'ozone, ou encore en décomposant l'azotate d'argent par un courant électrique. C'est un corps noir, cristallisé en octaèdres, qui se décompose à 100° en Ag^2O et O.

L'azotate d'argent, AzO^3Ag , s'obtient en dissolvant l'argent dans l'acide azotique :



Propriétés. — L'azotate d'argent cristallise en prismes droits à base rhombe. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Il fond à 218° et peut être coulé dans des lingotières (*fig. 191*) pour être transformé en cylindres, qu'on emploie pour cautériser, sous le nom de pierre infernale ; chauffé plus fort il se décompose d'abord en O et AzO^2Ag (azotite d'argent), puis en oxygène, azote et argent métallique.

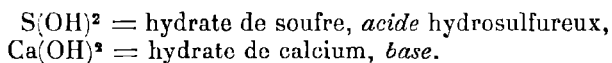
L'azotate d'argent pur s'altère très peu à la lumière ; s'il est impur, il noircit plus vite au soleil : de l'argent métallique est mis en liberté. Il est réduit par les matières organiques : aussi l'emploie-t-on pour faire de l'encre à marquer le linge. Pour la même raison, il tache la peau en noir.

Emploi. — La photographie en consomme de grandes quantités : il s'emploie pour argenter les glaces, les miroirs de télescope. Dans ce but, on réduit le sel d'argent, soit par l'acide tartrique (procédé Dreyton), soit par le sucre interverti (procédé Martin).

La II^e famille comprend les corps suivants :

(a)	Ca, Sr, Ba
(b)	Be, Mg
(c)	Zn, Cd, Hg
(d)	Cu, Pb.

Tous ces éléments ont une valence paire et sont en général bivalents. Leurs hydrates sont des bases, tandis que les hydrates des corps de la II^e famille (I^{er} groupe) sont acides, ainsi :



Ils se combinent avec les corps de la I^{re} et de la II^e famille (groupe I) en donnant de nombreux composés ; vis-à-vis de ceux-ci, ils sont électro-positifs : $CaCl^2$, CaS , ZnI^2 , PbS , etc.

FAMILLE II. — (Voir page 39).

a) *Métaux alcalino-terreux* : Ca, Sr, Ba. — *Considérations générales.* — Ces métaux sont dits *alcalino-terreux* parce que leurs oxydes ressemblent aux oxydes des métaux alcalins (I^{re} famille) et à ceux des métaux terreux (aluminium, IV^e famille).

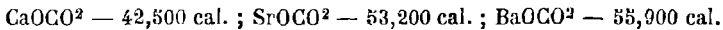
L'affinité chimique de ces trois corps est, comme celle des métaux alcalins, en rapport direct avec leur poids atomique. Ainsi Ba, dont le poids atomique est 136,8, décompose l'eau et s'oxyde beaucoup plus facilement que Sr (87,3) ou Ca (39,9). L'hydrate de Ba est une base plus puissante et plus soluble dans l'eau que l'hydrate de calcium. Le carbonate de Ba est très stable, fond au rouge blanc sans perdre beaucoup de CO^2 , tandis que le carbonate de calcium se décompose par la chaleur en CO^2 et CaO .

Dans toutes ces circonstances, le strontium possède des propriétés intermédiaires entre Ba et Ca.

Le tableau suivant donne les chaleurs de formation de quelques composés de ces métaux : on en a rapproché les composés correspondants du magnésium.

MgCl ² — 151,000 cal.	MgOH ² O — 148,900 cal.	MgSH ² O — — cal.
CaCl ² — 170,200 »	CaOH ² O — 149,400 »	CaSH ² O — 98,300 »
SrCl ² — 184,500 »	SrOH ² O — 157,700 »	SrSH ² O — 106,600 »
BaCl ² — 194,500 »	BaOH ² O — 158,200 »	BaSH ² O — 107,100 »

La stabilité du carbonate de baryum, plus grande que celle des carbonates de Ca et Sr, s'explique par des données de même ordre :



CALCIUM

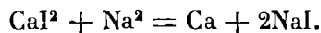
Ca = 39,9

Historique. — Davy obtint, en 1808, le calcium de la même manière que le sodium.

Ensuite *Bunson* et *Matthiessen* l'obtinrent en électrolysant le chlorure de calcium fondu.

État naturel. — Le calcium est extrêmement répandu dans la nature, surtout à l'état de carbonate, de sulfate et de phosphate de calcium.

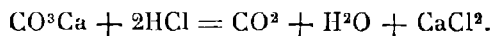
Préparation. — On l'obtient en décomposant au rouge, dans un creuset de fer, l'iodure de calcium anhydre par le sodium :



Propriétés. — Le calcium n'a pu encore être obtenu à l'état de pureté complète. C'est un corps solide, de couleur jaune, d'un éclat métallique, de densité 1,6. Chauffé au contact de l'air, il brûle et se recouvre d'une couche d'oxyde. Il décompose l'eau à la température ordinaire ; aussi dans l'air humide se transforme-t-il peu à peu et complètement en hydrate.

Le chlore, le brome et l'iode se combinent directement avec Ca à la température ordinaire. Le soufre, les vapeurs de phosphore et le mercure se combinent avec Ca seulement à une haute température.

Le *chlorure de calcium*, CaCl², s'obtient en traitant le carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique :

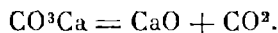


Il cristallise en rhomboédres avec 6H²O, il est déliquescent ; le

mélange de trois parties de CaCl^2 cristallisé avec deux parties de neige abaisse la température à -48° . Il est très soluble dans l'eau. La température d'ébullition de la solution saturée est $179,5$, elle contient alors 325 grammes de chlorure pour 100 grammes d'eau.

Sous l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation ; à 200° , il perd quatre molécules d'eau et se solidifie en une masse poreuse très avide d'eau, que l'on emploie pour dessécher les gaz ; au-delà de 700° , il perd encore 2 molécules d'eau, éprouve la fusion ignée et se solidifie en une masse compacte encore plus avide d'eau que le chlorure poreux.

L'oxyde de calcium, CaO , s'obtient à l'état de pureté en calcinant le marbre blanc ou le nitrate de calcium dans un creuset de terre au rouge clair :



Dans l'industrie, on prépare de grandes quantités d'oxyde de calcium impur qu'on appelle *chaux vive*, en calcinant le carbonate de calcium naturel (pierre à chaux) dans des fours *intermittents* ou *continus*.

Les *fours intermittents* sont construits en maçonnerie ordinaire (fig. 194) ; à la partie inférieure on forme avec de gros blocs de pierre à

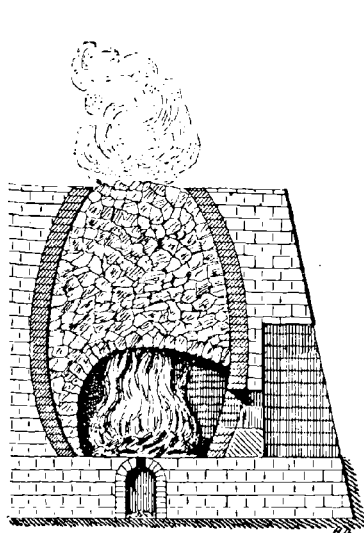


FIG. 194. — Four intermittent.

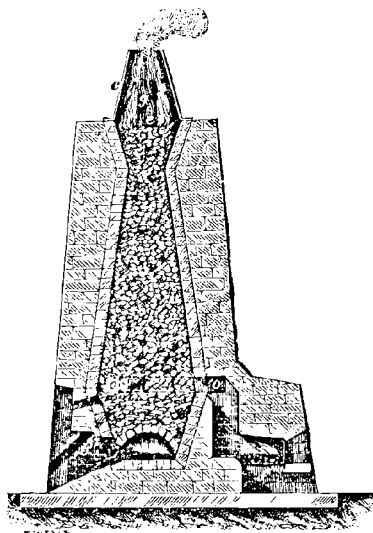


FIG. 195. — Four continu.

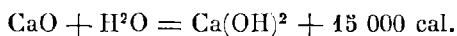
chaux une voûte sur laquelle on en place de plus petits, en ayant soin de laisser entre eux des interstices par lesquels les gaz pourront se dégager. Ces fours sont chauffés au bois ; le foyer se trouve directement

au-dessous de la voûte. La calcination est complète au bout d'une semaine environ. On laisse le four se refroidir, on le décharge pour le remplir de nouveau.

Les *fours continus*, ou fours coulants, sont formés de deux troncs de cône réunis par leur grande base (fig. 195) ; ils sont plus élevés (10 m.) et sont chauffés par un foyer latéral *f*, dans lequel on brûle du bois, de la houille ou de la tourbe. On les charge comme les premiers avec de la pierre à chaux ; quand la calcination est terminée, on les décharge par une ouverture inférieure *b*, en même temps que l'on recharge le four par en haut.

Propriétés. — L'oxyde de calcium est un corps solide blanc, amorphe, fusible à 3 000° (Moissan) et stable aux plus hautes températures ; cependant, à 3 000°, en présence du charbon il se décompose en Ca et O : le calcium passe à l'état de carbure de calcium ; sa densité est 2,3. Il attire l'humidité et CO² de l'air, et se délite en se transformant en une poudre blanche, qui est un mélange d'hydrate et de carbonate de calcium.

Mis en contact avec une petite quantité d'eau, il l'absorbe sans qu'aucun phénomène se produise tout d'abord ; puis il se fend, augmente de volume et finalement tombe en poussière ; le produit obtenu est l'hydrate de calcium Ca (OH)². En même temps il se développe une quantité de chaleur suffisante pour porter à 300° un corps plongé dans le fragment de chaux. Ainsi, si dans l'oxyde de calcium on creuse d'avance une petite cavité et qu'on y mette de la poudre, celle-ci s'allume :



Cette hydratation de l'oxyde de calcium ou chaux vive fournit un produit que l'on nomme communément chaux éteinte.

La chaux éteinte délayée dans l'eau fournit une bouillie blanche, appelée *lait de chaux*. Ce dernier donne après filtration un liquide limpide, qui est l'*eau de chaux*. Elle contient 1 gr. 385 d'hydrate de calcium à 0° ; à 100°, elle n'en dissout plus que 0 gr. 578.

Hydrate de calcium, Ca (OH)². C'est une poudre blanche, de densité 2,239. Sa solution bleuit le papier rouge de tournesol et absorbe CO² de l'air, en donnant du carbonate de calcium.

Chaux. — On distingue plusieurs variétés de chaux :

a. La chaux grasse s'obtient par la calcination d'une pierre à chaux pure. Une fois hydratée, elle est onctueuse au toucher et forme avec l'eau une pâte liante. Elle dégage, en s'éteignant, une grande quantité de chaleur.

b. La chaux maigre s'obtient par la calcination des pierres à chaux moins pures, contenant de l'argile, de l'oxyde de fer ou de magnésium. Lorsqu'on l'éteint, elle augmente peu de volume et ne développe pas autant de chaleur que la première ; la pâte obtenue est grise, elle est courte et peu liante.

c. La chaux hydraulique s'obtient par la calcination d'une pierre calcaire qui contient 10-30 p. 100 d'argile (marne calcaire). Elle est jaunâtre. En s'étei-

gnant, elle dégage peu de chaleur, et augmente peu de volume. En présence de l'eau elle fait prise, et devient dure comme la pierre; elle s'emploie pour construire les fondations des maisons et pour les constructions sous l'eau.

d. Le *ciment* s'obtient en calcinant de la pierre calcaire qui contient 30-60 p. 100 d'argile. Il durcit presque instantanément dans l'air comme dans l'eau; on l'emploie pour les voûtes, le pavage, etc.

Les chaux hydrauliques et le ciment peuvent être obtenus artificiellement en calcinant des mélanges à proportions convenables d'argile et de carbonate de calcium (blanc de Meudon).

On appelle *mortier* le mélange de chaux ordinaire ou de chaux hydraulique et de sable destiné à réunir les pierres ou les briques dont on fait les constructions. On admet généralement que la solidification des mortiers aériens est due à la transformation de l'hydrate de calcium en carbonate par l'action du bioxyde de carbone de l'atmosphère; quant aux mortiers hydrauliques et aux ciments, la cause de leur solidification serait la suivante: pendant la calcination des calcaires argileux, le carbonate de calcium est transformé en oxyde, et l'argile perd son eau. En présence de l'eau, ce mélange d'argile déshydratée et d'oxyde de calcium donne naissance à un silicate d'aluminium et de calcium insoluble et très dur.

Le *béton* est un mélange de chaux hydraulique avec des cailloux ou des pierres anguleuses. Il sert à faire des sols imperméables, sur lesquels on établit des fondations, ou des blocs de pierre artificielle employés pour la construction des digues.

Le *sulfate de calcium*, SO_4Ca , existe dans la nature à l'état anhydre (*anhydrite* ou *karsténite*), et à l'état hydraté avec 2 molécules d'eau (*gypse*).

L'anhydrite peut être obtenue artificiellement en évaporant à 100° les eaux séléniteuses; on la trouve fort souvent à la base du massif du sel gemme.

Le gypse est très répandu dans la nature, dans les terrains tertiaires et dans le voisinage du sel gemme. Il cristallise en prismes rhombiques obliques groupés en forme de fer de lance (*fig. 196*). Quelquefois il a une structure analogue à celle du sucre, à cause du groupement de petits cristaux. Quand la masse est blanche et parfaitement translucide, on l'appelle *albâtre*.

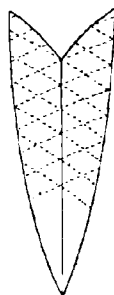


FIG. 196.—Gypse en fer de lance.

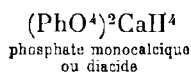
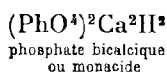
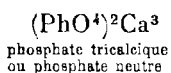
Propriétés. — Le sulfate de calcium est peu soluble dans l'eau; à 38° un litre d'eau en dissout 2 gr. 14 (maximum de solubilité). Chauffé à 135°, le gypse perd son eau de cristallisation, et se transforme en une poudre amorphe de couleur blanche, qui est le *plâtre*. Celle-ci peut reprendre son eau de cristallisation, en dégageant de la chaleur et se transformant en une masse compacte. Chauffé au rouge, le sulfate de calcium ne s'hydrate plus. Au rouge blanc il fond et donne par refroidissement une masse cristalline.

Le *plâtre* se prépare en calcinant pendant 10-12 heures le gypse à une température qui ne doit pas dépasser 160° (*fig. 197*).

Pulvérisé et gâché avec de l'eau, il fait prise au bout de quelques instants par suite de la formation de cristaux enchevêtrés de sulfate de calcium. On l'emploie pour faire des moulages et pour améliorer la culture des légumineuses.

Stuc. — Le plâtre mouillé avec de l'eau contenant en dissolution de la colle forte forme une substance compacte et dure que l'on peut polir. Cette substance, mélangée à des oxydes métalliques diversement colorés, sert à donner aux murs, aux colonnes, etc., l'aspect du marbre.

Phosphates de calcium. — On connaît trois orthophosphates de Ca :



Le *phosphate neutre de calcium*, $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^3$, est assez répandu dans la nature : ainsi les os contiennent 50-52 p. 100 de phosphate tricalcique. Il existe dans l'*apatite* en combinaison avec le fluorure de calcium, $3 (\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^3 + \text{CaF}_2$, dans la proportion de 80 p. 100. La *phosphorite* contient 50-90 p. 100 de phosphate mélangé avec du silicate de calcium.

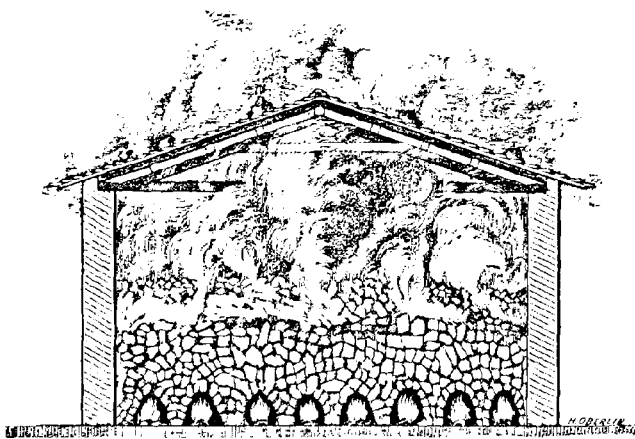


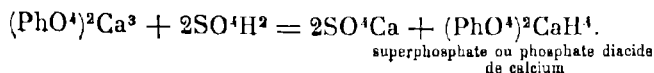
FIG. 197. — Four à plâtre

Les *coprolites*, excréments fossiles que l'on trouve dans le gault, contiennent ce phosphate en assez grande quantité.

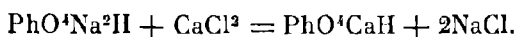
Le phosphate tricalcique est une poudre blanche, soluble dans l'eau acidulée par CO_2 ou HCl .

On l'emploie pour la fabrication du phosphore et des superphosphates (phosphate diacide de calcium), que l'on utilise comme engrais. Ce dernier s'obtient en traitant le phosphate tricalcique par l'acide sul-

furique :



Quant au *phosphate dicalcique*, $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^2\text{H}^2$, on l'obtient en traitant le phosphate bisodique par le chlorure de calcium :



Le *carbonate de calcium*, CO^3Ca , est très répandu dans la nature. Il existe à l'état amorphe (*pierres calcaires et craie*), ou avec un aspect cristallin, comme le *marbre saccharoïde*, ou enfin cristallisé en rhomboèdres, le *spath d'Islande*, ou en prismes droits à base rectangle, comme l'*aragonite*; c'est donc un corps dimorphe. On le trouve encore combiné avec le carbonate de magnésium dans la *dolomie*.

Le carbonate neutre de calcium est très peu soluble dans l'eau pure, il se dissout mieux dans l'eau chargée d'acide carbonique. 4 litre d'eau dissout 0 gr. 0025 de ce corps si elle est pure, et 0 gr. 88, si elle contient CO^2 .

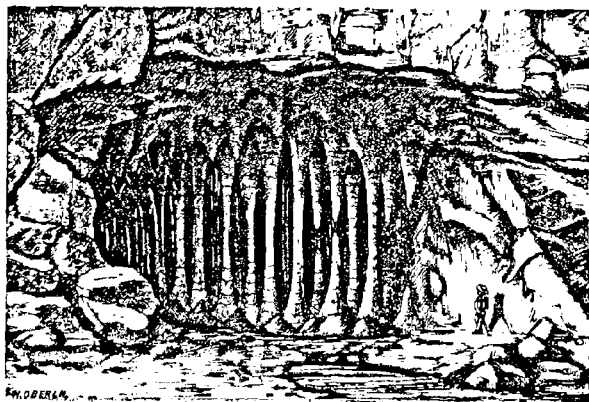
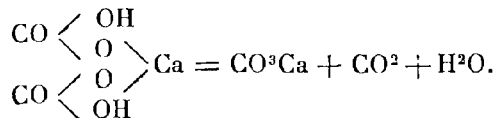


FIG. 198. — Stalactites et stalagmites.

Il se forme alors du bicarbonate de calcium plus soluble que le carbonate neutre. Aussi les eaux de source sont-elles plus riches en carbonate de calcium que les eaux des rivières. Ce fait explique aussi la formation des *stalactites* et des *stalagmites* dans les grottes (*fig. 198*). Le carbonate acide de calcium, au contact de l'air, se dédouble en CO^2 , H^2O et CO^3Ca , qui se déposent souvent sous forme cristalline, au point

où une goutte d'eau chargée de calcaire arrive au contact de l'air :



C'est pour la même raison que les objets plongés dans l'eau fortement calcaire (eaux incrustantes) se recouvrent d'une couche de carbonate de calcium ; tels sont le *Sprudel* à Carlsbad, la source de *Saint-Allyre* près de Clermont, etc.

Sous l'action de la chaleur, le carbonate de calcium se dissocie en oxyde de calcium et bioxyde de C : en vase clos, la décomposition est limitée, et le carbonate de Ca non décomposé se transforme en marbre. La décomposition peut être complète si l'acide carbonique est entraîné à mesure qu'il est mis en liberté : c'est ce qui a lieu dans les fours à chaux.

Usages. — On l'emploie comme pierre de construction. Une variété de calcaire sert à faire les pierres lithographiques. Il sert encore à la préparation de la chaux et du bioxyde de carbone (eaux gazeuses).

Le *silicate de calcium*, SiO^3Ca , se trouve dans la nature en masses blanches cristallines, connues sous le nom de *wollastonite*. Le silicate de calcium amorphe se trouve dans un grand nombre de roches naturelles ; c'est l'un des éléments constitutifs du verre.

Verre. — Les silicates de potassium et de sodium fondent très facilement et se dissolvent dans l'eau. Au contraire, les silicates de calcium, d'aluminium, de fer et de plomb, fondent difficilement, ont une tendance à cristalliser par refroidissement et sont insolubles dans l'eau. Mais, si l'on fond ensemble un silicate alcalin et un silicate terreux, ou de plomb, on obtient une masse insoluble dans l'eau, à structure vitreuse transparente, qui fond à une température peu élevée et qui est peu altérable par l'eau et les acides, c'est le *verre*.

Il est connu depuis les temps les plus reculés. Ainsi, sur certains temples égyptiens, on voit dessinées des fabriques de verre, qui ont existé vers l'an 1700 avant notre ère.

Pour obtenir le verre, on fond dans un four spécial un mélange de sable fin ou de quartz pulvérisé, de craie ou de chaux et de carbonate de sodium, de potassium ou de minium. Les ouvriers cueillent une certaine quantité de la masse pâteuse au moyen d'un tube de fer (canne), dans lequel ils soufflent de façon à donner au verre des formes diverses, suivant le moule qu'ils emploient (*fig. 199 et 199 bis*).

Pour fabriquer les vitres ou carreaux, on souffle de longs cylindres de verre, qui sont ensuite coupés à leurs extrémités, puis fendus dans leur longueur, et enfin étendus sur une plaque de fer chaude.

On distingue les variétés de verre suivantes.

Le *verre de sodium* est un silicate double de calcium et de sodium ; il est assez fusible et présente une teinte verte quand on le regarde par sa tranche : on l'emploie pour les vitres et les glaces.

Le *verre de potassium* est un silicate de calcium et de potassium absolument incolore et transparent ; il est léger, difficilement fusible et peu alté-



FIG. 199. — Intérieur d'une verrerie.

nable. Ce verre s'appelle aussi *verre de Bohême* et s'emploie dans la fabrication de la gobeletterie et des vases de laboratoire. Le *crown-glass* est un verre de Bohême, plus riche en potassium et en calcium, qui s'emploie dans la fabrication des instruments d'optique.

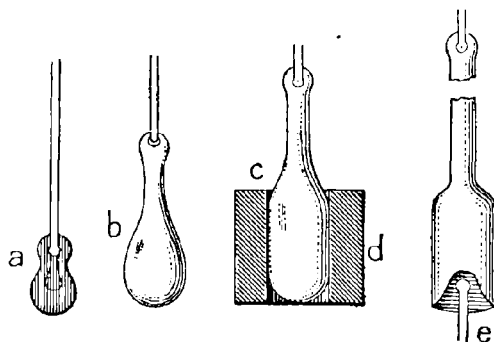


FIG. 199 bis. — Diverses phases de la fabrication d'une bouteille.

Le *verre de plomb* est un silicate de potassium et de plomb dont le *crystal*, employé pour la gobeletterie de luxe, est la variété la plus répandue. Le *flint-glass* contient plus de plomb que le cristal, il est absolument limpide et beaucoup plus réfringent que le verre ordinaire. On en fait des instruments d'optique (lentilles, prismes).

Le *strass* contient encore plus de plomb que les précédents et un peu

d'anhydride borique. Il est plus dense et plus réfringent que les autres espèces de verre. On l'emploie pour imiter le diamant et les pierres précieuses.

L'*émail* est un verre de plomb rendu opaque par du bioxyde d'étain ou du phosphate de calcium ; on le colore souvent par divers oxydes métalliques.

Avec les résidus et les débris des diverses variétés de verre, on fabrique un verre commun appelé verre à bouteilles ; dans ce but, on les fond avec un peu d'argile et du sable ferrugineux ; ce verre contient donc du silicate d'aluminium et de fer. Il est facilement fusible, et coloré en vert par le silicate ferreux. Il est attaqué par les acides. Ce verre peut être décoloré par l'addition, au moment de la fusion, d'un peu de bioxyde de manganèse (savon des verriers). Celui-ci transforme le silicate ferreux en silicate ferrique, qui est jaunâtre. En même temps il se forme aussi du silicate de manganèse. La teinte violette de ce dernier et la couleur jaune du silicate de fer étant complémentaires, le verre paraît à peu près incolore.

Les verres colorés s'obtiennent en mêlant divers oxydes métalliques à la masse fondue des silicates ; les oxydes de chrome et de cuivre les colorent en vert, l'oxyde de cobalt en bleu, le sous-oxyde de cuivre en rouge rubis, etc.

STRONTIUM

Sr = 87,3

Il existe dans la nature à l'état de carbonate : *strontianite*, et de sulfate : *célestine*. Il a été isolé en 1808 par *Davy*.

Bunsen et *Matthiessen* l'ont préparé en électrolysant le chlorure de strontium fondu. Le strontium est un métal jaune, de couleur plus foncée que le calcium, de densité 2,5. Il s'oxyde à l'air et décompose l'eau à froid ; il forme comme le calcium un oxyde, SrO, et un bioxyde, SrO².

L'*azotate de strontium*, (AzO³)²Sr, est soluble dans l'eau, dans l'alcool, dont il colore la flamme en rouge. On l'emploie pour la fabrication des feux de bengale rouges.

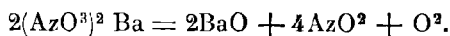
BARYUM

Ba = 136,8

Il existe dans la nature à l'état de carbonate : *witérite*, et de sulfate : *barytine* ou spath pesant. Il a été signalé par *Scheele* en 1774. *Davy* en 1808 et ensuite *Bunsen* l'ont isolé de la même manière que le strontium.

Le *baryum* est un métal d'un blanc jaunâtre, de densité 3,6. Il décompose l'eau à la température ordinaire.

L'*oxyde de baryum*, BaO, se prépare en calcinant dans une cornue de porcelaine l'azotate de baryum :



C'est un corps spongieux, friable, de couleur cendrée ; il ne fond qu'à une température très élevée et ne se décompose pas par la chaleur. Sa

densité est égale à 4. Quand on projette sur lui quelques gouttes d'eau, il s'hydrate en produisant un bruit analogue à celui du fer rouge plongé dans l'eau. Il se forme de l'hydrate de baryum $Ba(OH)^2$, qui est une base puissante et qui attire CO^2 de l'atmosphère.

L'hydrate de baryum se combine à l'eau pour former un composé cristallisé $Ba(OH)^2 + 8H^2O$, communément appelé hydrate de baryte. On le prépare :

1° En chauffant dans un creuset un mélange intime de carbonate de baryum et de charbon et en lessivant le produit : par refroidissement, il se dépose des paillettes d'hydrate de baryum ;

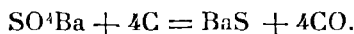
2° En faisant bouillir du sulfure de baryum avec de l'oxyde de cuivre ;

3° En mélangeant des dissolutions bouillantes et concentrées de soude et de chlorure de baryum.

L'hydrate de baryum est légèrement soluble dans l'eau ; la solution limpide constitue l'eau de baryte, qui jouit des mêmes propriétés que l'eau de chaux.

Le bioxyde de baryum, BaO^2 , se forme quand on chauffe l'oxyde de baryum dans un courant d'air légèrement humide et privé de CO^2 : c'est un corps spongieux, de couleur verte, qui se décompose au rouge en donnant de l'oxyde de baryum et de l'oxygène ; en présence des acides, il donne de l'eau oxygénée.

La plupart des composés du baryum s'obtiennent en partant du sulfate de baryum naturel (barytine). Ce corps finement pulvérisé est mélangé avec du charbon et chauffé au rouge vif ; à cette haute température, le sulfate est réduit par le charbon et transformé en sulfure :



Le sulfure de baryum traité par les acides donne les différents sels de baryum.

L'azotate de baryum, $(AzO^3)^2 Ba$, s'emploie en pyrotechnie, il colore les flammes en vert.

b) Be, Mg. *Considérations générales.* — Le magnésium occupe par ses propriétés une place intermédiaire entre les métaux alcalino-terreux, d'une part, et le zinc et le cadmium, d'autre part.

Il se rapproche du zinc par la solubilité de son sulfate qui cristallise avec 7 molécules d'eau comme le sulfate de zinc, et par le peu de solubilité de son hydrate. D'autre part, son oxyde est beaucoup plus stable que celui du zinc et ne peut être réduit par le charbon, ce qui rapproche le magnésium des métaux alcalins. Enfin ses affinités chimiques le rapprochent des métaux alcalins et l'éloignent de Zn et de Cd (v. page 257).

MAGNÉSIUM

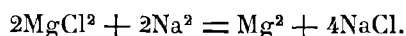
Mg = 23,9

Historique. — *Bergman* et *Margraff* ont distingué les premiers la magnésie (MgO) de la chaux (CaO). Le magnésium a été obtenu à l'état d'amalgame

par *Davy* en 1808. *Bussy* l'a isolé en 1829 en décomposant le chlorure de magnésium par le potassium. En 1845, *Bunsen* l'a préparé en électrolysant le chlorure de magnésium fondu.

État naturel. — Ce corps existe sous forme de chlorure dans les eaux de la mer et dans les gisements salins de Stassfurth. On le trouve encore à l'état de carbonate : *giobertite*, ou de carbonate de magnésium et de calcium : *dolomie*, de sulfate de magnésium dans quelques eaux minérales comme celles d'Epsom (Angleterre). Enfin, il existe dans une foule de silicates comme : l'*olivine* (SiO^4Mg^2), la *serpentine* ($\text{Si}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$), le *talc* ($\text{Si}^3\text{O}^4\text{Mg}^4$), l'*écume de mer* ($\text{Si}^3\text{O}^8\text{Mg}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$), l'*augite*, l'*hornblende*, etc.

Préparation. — *Deville et Caron* ont indiqué un procédé pratique pour préparer le magnésium en fondant ensemble, dans un creuset de fer, du chlorure de magnésium anhydre avec du sodium, et en ajoutant au mélange un fondant formé de fluorure de calcium, de chlorure de potassium et de chlorure de sodium :



Le métal est purifié par une distillation dans un courant d'hydrogène.

Propriétés. — Le magnésium est blanc d'argent, malléable et ductile ; sa densité est 1,75.

Il cristallise en octaèdres, fond à 800° et distille à 1 000°. Le chlore, le brome et l'iode se combinent à chaud avec le magnésium, en développant de la chaleur et de la lumière. Il ne s'altère pas à l'air sec, mais s'oxyde à l'air humide. Chauffé au contact de l'air ou de l'oxygène, il brûle en produisant une lumière intense très riche en rayons chimiques. Un fil de 0^m,297 de diamètre développe une lumière équivalente à celle de 74 bougies de stéarine. On emploie la lumière du magnésium pour les signaux de nuit et pour photographier les grottes, les mines, les temples, etc.

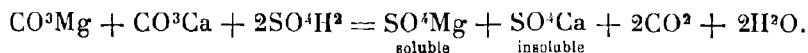
Il décompose l'eau lentement, surtout sous l'influence des acides faibles.

L'*oxyde de magnésium*, MgO , est une poudre blanche, infusible, de densité 2,3, fort peu soluble dans l'eau ; 1 litre d'eau dissout 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de ce corps en donnant de l'hydrate de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})^2$, qui bleuit légèrement le papier de tournesol rouge. Il est employé en médecine comme contrepoison des acides et particulièrement de l'acide arsénieux. Il s'obtient par la calcination du carbonate.

Le *sulfate de magnésium*, $\text{SO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$, nommé encore *sel amer*, existe dans les eaux de la mer et de certaines sources minérales (Epsom, Sedlitz). Il cristallise en prismes rhombiques droits.

Il est efflorescent à l'air, et à 210° il perd toute son eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau. On le prépare en traitant le carbo-

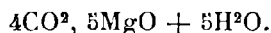
nate de calcium et de magnésium (dolomie) par SO^4H^2 :



On filtre pour séparer le sulfate de calcium, et la solution concentrée dépose des cristaux.

Il est employé en médecine comme purgatif.

Le carbonate de magnésium, CO^3Mg , se trouve dans la nature cristallisé en rhomboédres, comme le spath d'Islande, et s'appelle *giobertite*. Si l'on traite une solution chaude de sulfate de magnésium par une solution de carbonate de sodium, il se dégage un peu de CO^2 et il se précipite une substance nommée en médecine *magnésie blanche*. C'est un carbonate basique dont la composition n'est pas constante et dépend de la durée de l'ébullition. Elle correspond généralement à la formule :



Si l'on met ce corps en suspension dans l'eau, et qu'on le traite par CO^2 , il se dissout en se transformant en carbonate neutre, qui, après quelque temps, se dépose en cristaux contenant 3 molécules d'eau : $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Le carbonate neutre se décompose à 300° en MgO et CO^2 .

c) Zn, Cd, Hg. *Considérations générales.* — Les relations qui existent entre ces corps sont indiquées par le tableau suivant :

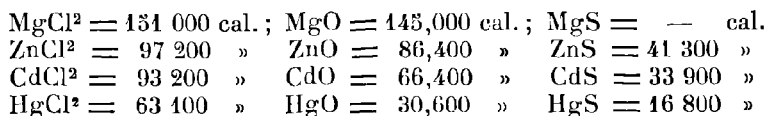
	Zn	Cd	Hg
Poids atomique	64,9	111,9	199,8
Densité	7,1	8,6	13,6
Température de fusion . . .	412°	315°	-40°
» d'ébullition.	940°	765°	360°

On peut remarquer que la densité varie dans le même sens que le poids atomique, tandis que les points de fusion et d'ébullition s'abaissent, comme pour les corps de la première famille, lorsque le poids atomique augmente.

Zn et Cd se ressemblent beaucoup et se rapprochent de Mg dont ils se distinguent cependant par une énergie de combinaison moindre et parce que les oxydes de zinc et de cadmium sont moins stables que celui de Mg.

Ces corps (Zn, Cd, Hg) ont leurs molécules formées d'un seul atome. Le mercure se rapproche du magnésium en ce qu'il forme un sulfate double de Hg et K, précisément comme le magnésium et le zinc ($\text{SO}^4\text{Hg} \cdot \text{SO}^4\text{K}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$).

L'énergie de combinaison de ces corps décroît d'autant plus que le poids atomique est plus grand; ainsi l'oxyde de mercure se décompose à chaud en O et Hg, tandis que l'oxyde de zinc résiste. Les données thermochimiques suivantes nous montrent, d'une manière évidente, cette décroissance d'énergie, de même que la différence qui existe entre ces corps et le magnésium.



Hg diffère de Cd et Zn parce qu'il forme des composés, dans lesquels il est monovalent; il sert, par conséquent, de transition entre ces corps et le cuivre, dont il se rapproche encore par les propriétés des composés auxquels il donne naissance (Hg^{I} — Cl) (chlorure mercureux).

ZINC

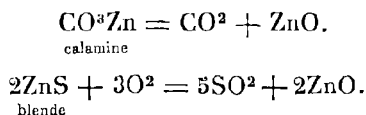
$$\text{Zn} = 64,88$$

Historique. — Il était connu dès les temps les plus reculés dans les Indes et en Chine, d'où il a été introduit en Europe, au commencement du XI^{e} siècle, sous le nom d'*étain des Indes*. En 1743, l'Anglais *Champion* ouvrit à Bristol la première usine pour préparer le zinc par des procédés que lui avait enseignés un Chinois.

État naturel. — Il existe dans la nature à l'état d'oxyde (*zincite*), de sulfure (*blende*), de carbonate (*calamine*), de carbonate uni au silicate (*smithsonite*, etc.).

Préparation. — Comme la zincite est fort rare, on emploie pour la préparation du zinc la calamine et la blende. Ces deux minerais sont d'abord calcinés à l'air.

La calamine se décompose en oxyde de zinc et CO^2 , et la blende se transforme en oxyde de zinc et SO^2 :



L'oxyde de zinc qui s'est formé est ensuite calciné avec du charbon et le métal distille :



La manière dont se fait cette opération diffère suivant les localités. A la Vieille-Montagne (Belgique), on emploie des cornues de terre

réfractaire (*fig. 200*) placées au nombre de quarante-huit dans un four, et quatre de ces fours sont disposés autour d'une cheminée à fort tirage.

Le zinc produit dans ces cornues se condense dans les vases de fer extérieurs d'où on le retire toutes les deux heures.

En Silésie, le mélange est chauffé dans un vase de fonte en forme de moufle (*fig. 200 bis*) ; le zinc distille et se condense dans un vase extérieur.

Ces deux méthodes portent le nom de méthodes *per ascensum* parce que le zinc distille du vase chauffé.

En Angleterre, on introduit le mélange dans un creuset (*fig. 201*), qui est chauffé sur son pourtour. Il est muni à sa partie inférieure d'une ouverture par laquelle pénètre un tube vertical. L'orifice supérieur du tube est fermé par un bouchon de bois, qui se carbonise et filtre les vapeurs de zinc. Le métal se condense et le zinc coule dans le vase inférieur. Cette méthode constitue une distillation *per descensum*.

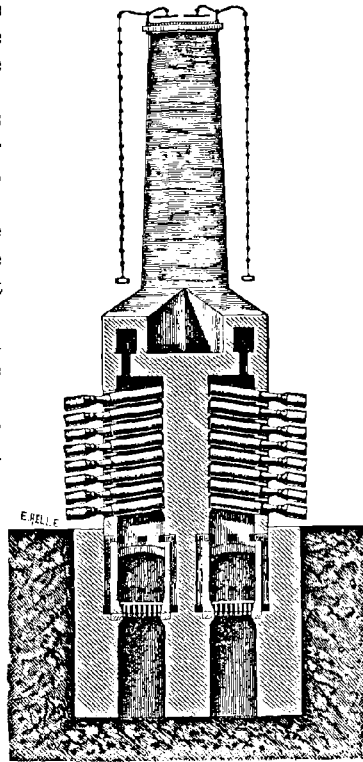


Fig. 200. — Extraction du zinc à la Vieille-Montagne.

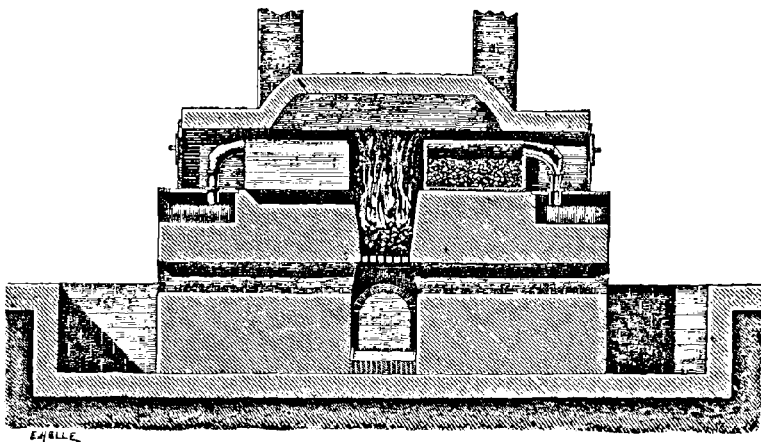


Fig. 200 bis. — Extraction du zinc en Silésie.

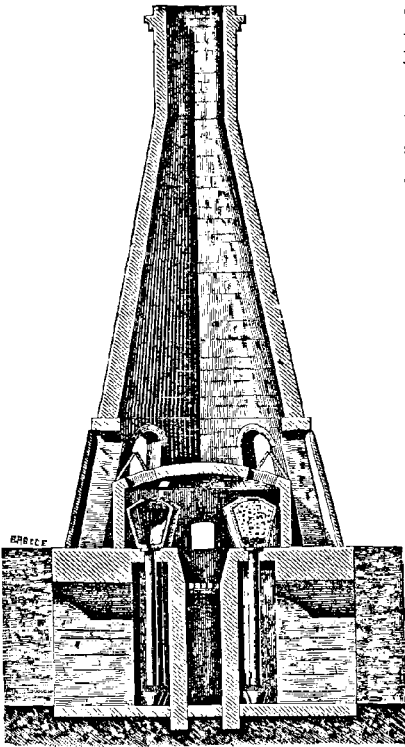
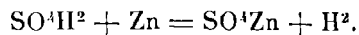


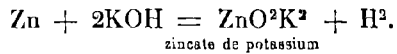
FIG. 201. — Extraction du zinc en Angleterre.

cristalline. Quand il est pur, il est peu malléable à froid. Pour le travailler on le chauffe à 150°. Au-delà de 150°, il redevient cassant, et à 205° il peut être pulvérisé. Sa densité est 6,87. Il fond à 415° et bout à 1 040°.

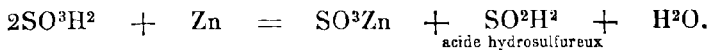
Le zinc ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire; à l'air humide il se couvre d'une légère couche de carbonate basique qui arrête l'oxydation. Il décompose l'eau au-dessus de 100°; chauffé au rouge au contact de l'air, il brûle et donne des flocons blancs légers d'oxyde de zinc. Les acides l'attaquent en produisant des sels et de l'hydrogène libre :



Les bases puissantes se combinent également avec le zinc et forment des sels nommés *zincates*, ainsi :



L'acide sulfureux en solution le dissout sans dégagement de gaz et donne de l'acide hydrosulfureux :



Emploi. — Il sert à couvrir les toits. Les feuilles que l'on emploie à cet usage ont une épaisseur de 0^{mm},87; on en fait des vases, des ornements, des statues, etc. Il entre dans la composition du laiton et sert à galvaniser le fer. C'est toujours le zinc qu'on emploie comme métal électro-positif dans les piles.

L'oxyde de zinc (laine philosophique), ZnO, se prépare en calcinant le carbonate de zinc ou en brûlant du zinc au contact de l'air atmosphérique.

A cet effet, le zinc est porté à l'ébullition dans des cornues en terre (fig. 202) et ses vapeurs s'oxydent en brûlant dans un courant d'air. L'oxyde formé se condense dans une série de caisses en tôle.

Le plus commun se dépose en poussière dans les premiers comparti-

ments et se nomme *blanc de zinc*, et le plus fin se dépose en flocons dans les derniers compartiments et se nomme *blanc de neige*.

L'oxyde de zinc jaunit par la chaleur et reprend sa couleur blanche par refroidissement.

Il fait partie des oxydes nommés *indifférents* parce qu'ils se combinent avec les hydrates acides aussi bien qu'avec les hydrates basiques :

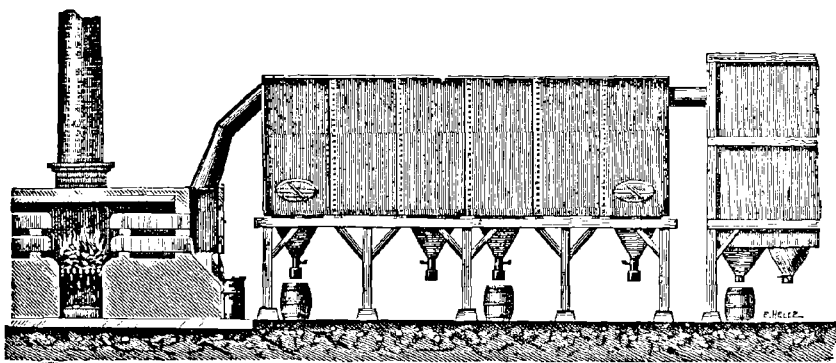
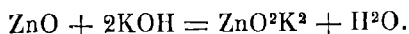
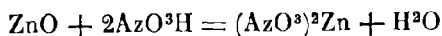


FIG. 202. — Fabrication du blanc de zinc.

Emploi. — L'oxyde de zinc s'emploie avec succès dans la peinture à la place de la céruse ou blanc de plomb (CO^3Pb). Il présente sur la céruse l'avantage de ne pas noircir par les émanations sulfureuses et de ne pas être aussi toxique. On le délaye dans l'huile de lin que l'on rend siccativ en la portant à 200° en présence du bioxyde ou du borate de manganèse. La peinture au blanc de zinc convient pour l'intérieur des maisons, mais ne résiste pas aussi bien que la peinture à la céruse aux intempéries de l'air.

Le *sulfate de zinc*, $\text{SO}^4\text{Zn} + 7\text{H}^2\text{O}$, se prépare en calcinant le sulfure de zinc (blende) ou en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique étendu. Il cristallise en prismes rhombiques, est efflorescent, et se dissout dans $2\frac{1}{2}$ parties d'eau en donnant à celle-ci une saveur âcre. Calciné à 238° il perd son eau, puis se décompose au rouge en SO^3 , H^2O et ZnO .

Il est employé en médecine comme collyre.

CADMIUM

$\text{Cd} = 111,7$

Il a été découvert par *Stromeyer* et *Herman* en 1818. On le trouve souvent uni au zinc. Les blendes de Silésie contiennent presque toujours du sulfure de cadmium. — Ce métal s'obtient comme le zinc, dont il se sépare pendant la

distillation parce qu'il est plus volatil que lui. On le trouve dans les poussières (cadmies) qui se déposent, au début de la distillation, dans les appareils de condensation.

C'est un métal blanc, mou, malléable et très ductile, de densité 8,60. Il cristallise en octaèdres réguliers, fond à 343° et bout à 770° ; ses vapeurs sont vénéneuses. Au rouge il décompose l'eau, et s'oxyde dans un courant d'air en brûlant avec une flamme brune.

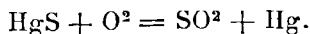
Le cadmium forme des composés analogues à ceux du zinc. Son sulfure (CdS) est jaune et s'emploie en peinture.

MERCURE

$$\text{Hg} = 199,8$$

Etat naturel. — Ce métal existe dans la nature à l'état natif, aussi est-il connu depuis l'antiquité. On le trouve surtout à l'état de sulfure (cinabre). Il est connu sous le nom de *vif-argent*.

Préparation. — Le mercure se prépare ordinairement en calcinant le cinabre au contact de l'air :



La façon dont se fait la calcination diffère suivant les localités.

A *Almaden*, le cinabre est introduit sur la voûte d'un four (*fig. 203*), sous laquelle on allume un feu de bois. Le bioxyde de soufre et les

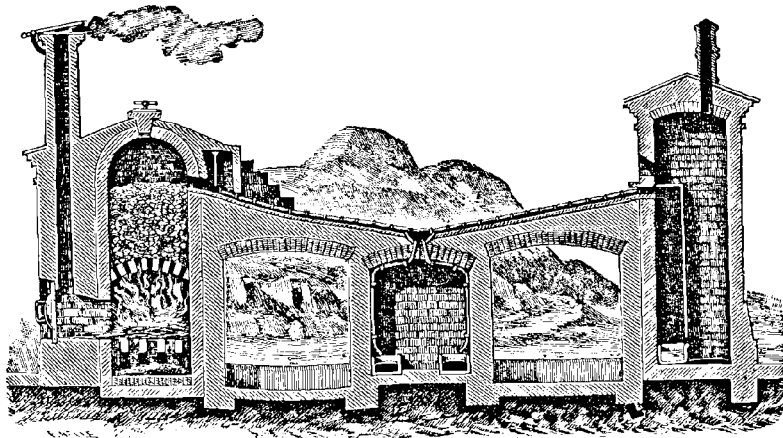


FIG. 203. — Extraction du mercure à Almaden.

vapeurs de mercure passent dans une série d'allonges en terre (*ahudels*) disposées sur deux plans inclinés en sens contraire et formant un canal

dans lequel les vapeurs de mercure se condensent. Le métal se rassemble à la partie inférieure des plans inclinés. Quant aux vapeurs de bioxyde de soufre, elles passent dans une chambre sur le sol de laquelle se trouve un vase contenant de l'eau, dans laquelle se condensent les dernières vapeurs de mercure et une partie de l'acide sulfureux.

Le reste de SO^2 s'échappe par une cheminée d'appel.

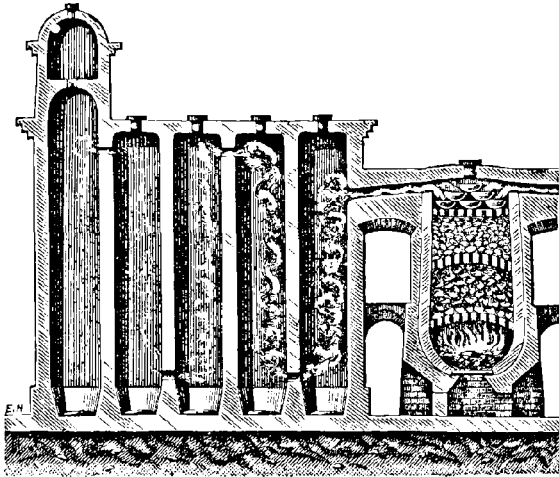


FIG. 204. — Extraction du mercure à Idria.

Dans les installations plus récentes, comme à *Idria* en Illyrie, on grille le cinabre dans un four (fig. 204), d'où le bioxyde de soufre et les vapeurs de mercure passent d'abord dans quatre chambres où le mercure se condense ; on dispose à la suite un tube de fer qui débouche dans la cheminée d'appel et qui est refroidi par une pluie d'eau froide.

En Bavière, le procédé de préparation est basé sur la décomposition du cinabre par l'oxyde de calcium :



Le sulfure et le sulfate de calcium qu'on obtient sont employés comme engrais.

On trouve encore le mercure au Japon, en Chine, au Mexique, au Pérou, en Californie, à Saint-José, etc., et en Europe, en Bohême, en Serbie et en Russie.

Purification. — Le mercure provenant directement de la mine est ordinairement pur ; mais, au bout d'un certain temps d'usage dans les laboratoires, il est souillé soit par des métaux étrangers, soit par le

sous-oxyde de mercure qu'il dissout : on le purifie par voie sèche ou par voie humide.

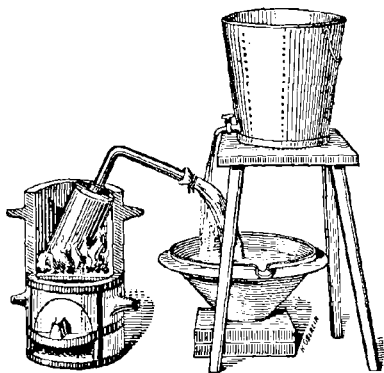


FIG. 203. — Purification du mercure par voie sèche.

1° La purification par voie sèche se fait par une distillation dans une de ces bouteilles en fer qui servent à transporter le mercure. On y adapte un tube de fer recourbé, à l'extrémité ouverte duquel on fixe un nouet en toile dont l'extrémité seule plonge dans l'eau et dans lequel se condensent les vapeurs de mercure (Fig. 203) ;

2° Par voie humide, on traite le mercure impur par l'acide azotique étendu de son volume d'eau ; il se forme du nitrate de mercure, qui est décomposé par les métaux étrangers. On lave le mercure à grande eau et on le conserve sous une

couche d'acide sulfurique concentré.

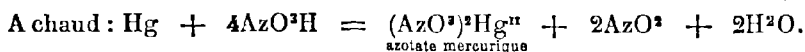
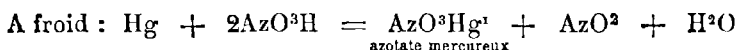
Propriétés. — C'est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est d'un blanc brillant ; son pouvoir réflecteur est considérable.

Sa densité est 13,596 à 0°. A — 40° il cristallise en octaèdres, groupés en dendrites, et à 360° il bout en donnant des vapeurs vénéneuses.

Il émet des vapeurs à toutes les températures. *Faraday* a observé, en plaçant une feuille d'or sur un vase contenant du mercure, qu'après un certain temps la feuille blanchissait par suite de la formation d'un amalgame d'or. *Boussingault* et *Merget* prouvèrent que le mercure émet des vapeurs même à l'état solide, au moyen d'un réactif très sensible : un papier, imbibé d'une solution d'azotate d'argent ammoniacal ou de chlorure d'or et placé dans une chambre où se trouve une petite quantité de mercure, noircit par suite de la réduction du sel d'or ou d'argent.

Le mercure s'oxyde lentement à l'air humide, en donnant une pellicule mince de sous-oxyde (Hg^2O) ; il s'oxyde à la température de l'ébullition, en donnant de l'oxyde rouge. On obtient dans les mêmes conditions, par l'action du soufre, un sulfure noir, qui donne par sublimation le cinabre artificiel. Le chlore attaque le mercure à froid, en donnant HgCl ou HgCl^2 . L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent pas à froid.

L'acide sulfurique le dissout à l'ébullition en donnant du sulfate de mercure et du bioxyde de soufre. L'acide azotique, même dilué, le dissout à froid en donnant AzO^2 et de l'azotate mercurieux, mais à chaud il donne de l'azotate mercurique.



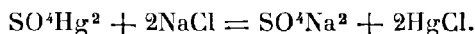
Le mercure dissout un grand nombre de métaux, en formant avec eux des alliages nommés *amalgames*. Avec le potassium et le sodium, la combinaison a lieu avec dégagement de chaleur et de lumière.

Emploi. — Le mercure est très employé en physique, dans la construction des baromètres, thermomètres, etc.

Il s'emploie en métallurgie pour l'extraction de l'argent et de l'or. Il est également employé en médecine : il est vénéneux.

Suivant les circonstances, il est monovalent ou bivalent, et forme deux espèces de sels ; ceux dans lesquels il est monovalent s'appellent *sels mercureux*, et ceux dans lesquels il est bivalent sont les *sels mercuriques*.

Le *chlorure mercureux* ou *calomel*, HgCl , s'obtient en chauffant dans une fiole à fond plat du sulfate mercureux avec du chlorure de sodium :



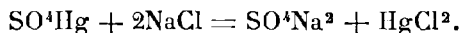
Le calomel se sublime dans la partie supérieure du ballon. C'est un corps solide, incolore et transparent, de densité 7,2. Il cristallise en prismes droits à base carrée. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides dilués. Les chlorures alcalins le transforment à une température peu élevée, de la manière suivante :



Cette réaction se produit lorsqu'on l'introduit dans l'estomac en présence du chlorure de sodium. Aussi, lorsqu'on prend du calomel, faut-il éviter d'absorber des aliments salés, car le chlorure mercurique (HgCl^2) qui se forme, est très vénéneux.

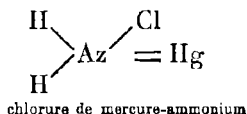
Le calomel s'emploie en médecine comme purgatif et vermifuge.

Le *chlorure mercurique* ou *sublimé corrosif*, HgCl^2 , s'obtient en chauffant du sulfate mercurique avec du chlorure de sodium :



C'est un corps solide, incolore, de densité 5,4. Il fond à 265° et se sublime à 295° ; l'eau dissout, à 10°, 6 gr. 57 de ce sel, l'alcool et l'éther le dissolvent mieux.

Il est très vénéneux : quelques centigrammes déterminent des vomissements. En versant une solution de HgCl^2 dans de l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc dont la composition est la suivante :



et qui se nomme *précipité blanc*.

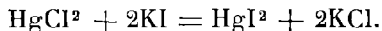
Usages. — Il est employé pour conserver les collections d'histoire naturelle et les préparations anatomiques, à cause de ses propriétés antiseptiques très prononcées. On l'emploie aussi en médecine.

Dans les cas d'empoisonnement on donne comme contre-poison du blanc d'œuf, avec lequel HgCl^2 forme un composé insoluble ou du sulfure de fer récemment préparé, qui précipite le mercure et, par le chlorure de fer qui se forme, excite la muqueuse de l'estomac et provoque des vomissements :



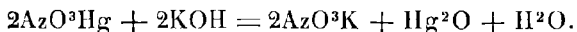
L'*iodure mercurieux*, HgI , s'obtient en malaxant ensemble 127 grammes d'iode et 200 grammes de mercure. Il forme une poudre verte, qui se décompose facilement, sous l'influence de la lumière, en mercure et iode mercurique.

L'*iodure mercurique*, HgI^2 , s'obtient en précipitant une solution de chlorure mercurique par l'iodure de potassium :



C'est un corps rouge, peu soluble dans l'eau. Tous deux sont vénéneux et s'emploient en médecine.

L'*oxyde mercurieux*, Hg^2O , s'obtient en précipitant par KOH une solution d'azotate mercurieux :



L'*oxyde mercurique*, HgO , se prépare en oxydant le mercure à la température d'ébullition de ce métal ; dans ce cas il est cristallisé et rouge.

On peut encore l'obtenir en traitant une solution d'azotate mercurique par KOH ; dans ce cas, c'est une poudre amorphe de couleur jaune.

Le *sulfure mercurique*, HgS , se prépare en sublimant un mélange formé de 6 parties de mercure et 1 partie de soufre ; dans ce cas, il est rougeâtre et cristallisé (prismes hexagonaux ou rhomboédres).

On l'emploie en peinture et pour la fabrication de la cire rouge, sous le nom de vermillon.

L'*azotate mercurieux*, AzO^3Hg , se prépare en dissolvant le mercure dans l'acide azotique dilué, à froid. L'eau le décompose et donne un azotate basique jaune, appelé *turbith nitreux*, $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}$, 2HgO .

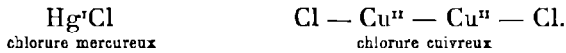
L'*azotate mercurique*, $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}$, s'obtient en dissolvant à chaud le mercure dans l'acide azotique. L'eau le décompose comme le précédent et donne des azotates basiques.

Le *sulfate mercurieux*, SO^4Hg^2 , se produit quand on chauffe l'acide sulfurique concentré avec un excès de mercure. On l'emploie pour la préparation du calomel et comme dépolarisant dans la pile de Marié-Davy.

Le *sulfate mercurique*, SO^4Hg , s'obtient en dissolvant le mercure dans un excès d'acide sulfurique. L'eau le décompose en acide sulfurique et en sulfate basique SO^4Hg , 2HgO (turbith minéral).

d) Cu, Pb. *Considérations générales.* — Le cuivre et le plomb ont été rapprochés l'un de l'autre et placés tous deux à la fin de la deuxième famille, quoiqu'il n'y ait entre eux d'autre ressemblance que la basicité de leurs carbonates. Le cuivre se rapproche plutôt de Zn, Cd et Hg, et le plomb pourrait occuper la dernière place après l'étain dans la quatrième famille des métalloïdes (C, Si, Ge, Sn), avec lesquels il a de grandes ressemblances.

Le cuivre forme des sels au minimum (sels cuivreux), de même que le mercure (sels mercurieux), ce qui le rapproche de ce métal; mais il s'en distingue parce qu'il garde sa bivalence dans toutes ses combinaisons :



La densité de vapeur de ces chlorures indique que la molécule de chlorure mercurieux est composée d'un atome de chlore et d'un atome de mercure, tandis que la molécule de chlorure cuivreux est faite de 2 atomes de chlore et de deux atomes de cuivre.

CUIVRE

Cu = 63,2

Le cuivre a été employé dès l'antiquité, surtout à l'état d'alliage avec l'étain (bronze).

État naturel. — On le trouve dans la nature, à l'état natif, cristallisé en octaèdres ou en cubes, dans la Bolivie, dans la région du Lac Supérieur, en Suède, etc...

On le trouve également à l'état de sous-oxyde (*cuprite*), de carbonate (*malachite*, *azurite*). Mais les combinaisons les plus répandues, celles que l'industrie emploie le plus fréquemment pour l'extraction du cuivre, sont: le sulfure cuivreux (*calchosine*, Cu_2S) et le sulfure double de cuivre et de fer (*calchopyrite*, CuS , FeS).

Métallurgie du cuivre. — Elle est extrêmement simple lorsque l'on a affaire à des minerais oxydés (oxydes ou carbonates); il suffit, en effet, de fondre ces minerais avec du charbon pour avoir du cuivre presque pur.

Malheureusement ces minerais oxydés deviennent de plus en plus rares et les Anciens ne nous ont guère laissé que des minerais sulfurés, dont le traitement est long et pénible. Ce traitement repose néanmoins sur des principes assez simples que nous allons exposer.

Supposons qu'il s'agisse d'un minerai complexe, comme la calchopyrite, ou un cuivre gris contenant Fe, Ni, Co, Pb, Zn avec As et Sb. Le minerai, soumis d'abord au traitement mécanique, est mêlé à du sulfure de fer jusqu'à ce que sa teneur en cuivre ne dépasse pas 10 p. 100, puis grillé. On élimine ainsi la presque totalité de As et Sb, dont les sulfures

et les oxydes sont volatils. Quant aux autres métaux, ils s'oxydent, quoique incomplètement.

D'autre part, le cuivre ayant plus d'affinité pour le soufre que Fe, Pb, etc., et ces derniers ayant plus d'affinité pour l'oxygène, ce sont ces métaux qui s'oxydent et le cuivre reste à l'état de sulfure.

Le résidu du grillage est ensuite fondu avec de la silice, qui fait passer à l'état de scorie fusible tous les métaux oxydés, tandis que le cuivre qui est à l'état de sulfure ne se combine pas à la silice.

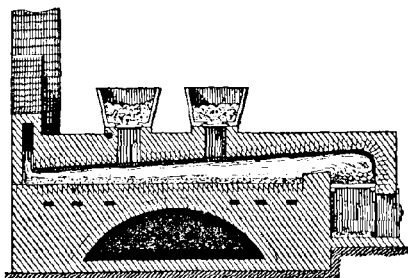
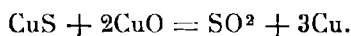


FIG. 206. — Grillage de la pyrite cuivreuse.

Cette première fusion donne comme résidu une *matte*, dans laquelle la proportion de cuivre a augmenté, et qui constitue une sorte de minerai plus riche que le premier. En répétant cette opération un certain nombre de fois, on obtient des mattes de plus en plus riches, et finalement une *matte* qui ne contient plus guère que du sulfure de cuivre.

Mais, à mesure que la proportion de sulfure de cuivre augmente dans les mattes, on risque de voir ce sulfure s'oxyder à son tour, ce qui permettrait au cuivre de passer dans la scorie. Pour éviter cette perte de cuivre, on ajoute au fondant siliceux du charbon qui réduit l'oxyde de cuivre à mesure qu'il se forme. En même temps le sulfure et l'oxyde réagissent l'un sur l'autre :



Le résidu du dernier grillage est un cuivre impur appelé *cuivre noir*, contenant jusqu'à 95 p. 100 de cuivre.

Suivant les dispositions industrielles que l'on donne aux fourneaux, les principes précédents donnent naissance à deux méthodes :

1° La *méthode galloise* ou *anglaise*, dans laquelle les grillages et la fusion s'effectuent dans des fours à réverbère, grâce au prix peu élevé du combustible. Une première fusion donne la *matte bronze*, qui, grillée, puis fondue, donne la *matte blanche*. Cette dernière, soumise au même traitement, donne le cuivre noir.

2° La *méthode continentale* ou *allemande* : le grillage se fait en tas et à l'air libre ; quant à la fusion, elle se fait dans des fours à cuve.

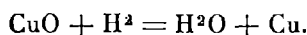
Raffinage du cuivre noir. — Cette opération consiste à fondre le

cuivre noir dans un courant d'air oxydant en présence d'un peu de silice et de charbon. La silice sert à scorifier le fer, et le charbon empêche le cuivre de s'oxyder et de passer à l'état de silicate.

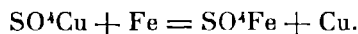
Pendant cette opération il se forme un peu de sous-oxyde de cuivre, Cu_2O , que l'on réduit en brassant la masse fondue avec des branches de bois vert.

Traitement du cuivre argentifère. — Quand le minerai de cuivre contient de l'argent, ce métal se retrouve en totalité dans le cuivre noir. Pour séparer l'argent du cuivre, on fond le cuivre argentifère avec du plomb et on refroidit brusquement l'alliage de façon à obtenir des disques que l'on réchauffe ensuite lentement; il se produit alors un phénomène de liquation et l'alliage de plomb et d'argent se sépare du cuivre. Ce dernier est ensuite raffiné et l'alliage est coupellé, comme nous le verrons à propos du plomb argentifère.

Dans les laboratoires, pour obtenir le cuivre pur on réduit l'oxyde de cuivre par l'hydrogène pur :



ou une solution de sulfate de cuivre par le fer



Propriétés. — Le cuivre est un métal rouge écarlate, susceptible d'un beau poli; réduit en feuilles minces, il paraît vert par transparence: sa densité est 8,8. Il fond à $1\ 054^\circ$ et se volatilise à une température plus élevée en donnant des vapeurs qui brûlent avec une flamme verte. Il répand, quand on le frotte, une odeur particulière.

Il est très malléable et ductile; c'est, après le fer, le métal usuel le plus tenace.

Le cuivre conduit bien la chaleur et l'électricité. Par électrolyse ou par fusion il cristallise en octaèdres ou en cubes.

A l'air humide il se recouvre d'une couche verdâtre de carbonate basique, qui arrête l'oxydation ultérieure.

Les acides faibles, les graisses et même le chlorure de sodium facilitent l'oxydation du cuivre en présence de l'air. Au rouge le cuivre s'oxyde en donnant d'abord de l'oxyde cuivreux, puis de l'oxyde cuivrique. Tous les métalloïdes, à l'exception de l'azote et du carbone, s'allient directement avec le cuivre.

L'acide chlorhydrique le dissout lentement à froid et donne du chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 et de l'hydrogène.

L'hydrogène sulfuré le noircit en le transformant en sulfure.

L'acide azotique le dissout même à froid en donnant de l'azotate cuivrique, du bioxyde et du protoxyde d'azote; l'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud et donne du sulfate de cuivre et du bioxyde de soufre. L'ammoniaque dissout le cuivre au contact de l'air, en donnant « la liqueur bleue de *Schweizer* ». Dans ce cas, il se forme d'abord de l'hydrate de cuivre, qui se dissout ensuite dans l'ammoniaque.

Emploi. — Le cuivre sert à faire des ustensiles de cuisine, des chaudières, des feuilles servant au doublage des navires ; on en fait des fils télégraphiques et téléphoniques.

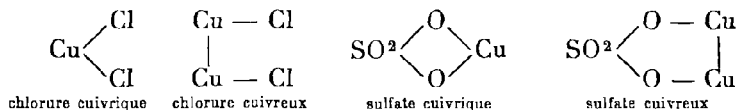
	Cu	Au	Ag	Sn	Zn	Al	Ni	Sb	Bi
Monnaies d'or.....	100	900							
Médailles et vases ...	84	916							
Bijouterie, 1 ^{er} titre ..	80	920							
» 2 ^e » ..	160	840							
» 3 ^e » ..	250	750							
Pièces d'argent de 5 fr.	100		900						
» » 2, 1 et 0,50	165		835						
Bijouterie.....	200		800						
Médailles et vases....	50		950						
Médailles et monnaies	95			4	1				
Canons.....	90.1			9.9					
Instrum. de musique.	80			20					
Miroirs de télescopes.	67			33					
Bronze d'aluminium .	90					10			
Laiton.....	67				33				
Maillechort.....	50				25		25		
Métal anglais.....	4				100			8	1

Le cuivre seul se moule difficilement. Mais, allié avec Sn, il donne le *bronze*, qui se moule mieux et avec lequel on fait des monnaies, des statues, des canons.

Allié avec le zinc, il fournit le *laiton*, dont on fait des instruments de physique, divers objets d'art, des instruments de musique, etc.

Voir dans le tableau ci-dessus les principaux alliages du cuivre.

Le cuivre forme deux espèces de sels : dans les uns entre un seul atome de Cu bivalent ; on les appelle sels au *maximum* ou sels *cupriques* ; dans les autres, il y a deux atomes de cuivre Cu formant un radical toujours bivalent ($-\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}} -$)^{II} ; on les appelle sels au *minimum* ou sels *cuvireux* :

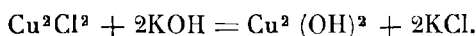


Le *chlorure cuivreux*, Cu^2Cl^2 , se prépare en chauffant de la tournure de cuivre en excès avec de l'acide chlorhydrique. On verse la solution dans l'eau et le chlorure cuivreux se précipite sous forme d'une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque ; il s'oxyde facilement à l'air en se colorant en vert par la formation du *chlorhydrate de cuivre*, $\text{Cl} - \text{Cu} - \text{OH}$.

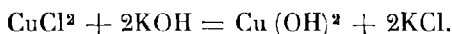
La solution ammoniacale du chlorure cuivreux absorbe l'oxyde de carbone et l'acétylène (C^2H^2) (éthine).

Le *chlorure cuivrique*, CuCl_2 , se prépare en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique. Il est vert, cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*oxyde cuivreux*, Cu_2O , est rouge ; il s'obtient en chauffant l'acétate cuivrique avec du sucre ; l'hydrate cuivreux, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$, qui est jaune, se prépare en traitant le chlorure cuivreux par l'hydrate de potassium :



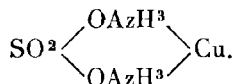
L'*oxyde cuivrique*, CuO , se prépare en oxydant le cuivre à chaud dans l'air. C'est un corps solide noir, qui peut être réduit par l'hydrogène ; la chaleur le réduit partiellement. Son hydrate, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, s'obtient en traitant un sel cuivrique par une solution alcaline :



Cet hydrate est soluble dans l'ammoniaque et donne une solution bleue nommée *liqueur de Schweizer*, ou eau céleste.

Le *sulfate cuivrique*, $\text{SO}_4\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$, ou vitriol bleu, se prépare en calcinant la pyrite cuivreuse au contact de l'air et traitant le résidu par l'eau. On peut encore le préparer en chauffant dans un vase de plomb de l'acide sulfurique concentré avec des rognures de cuivre.

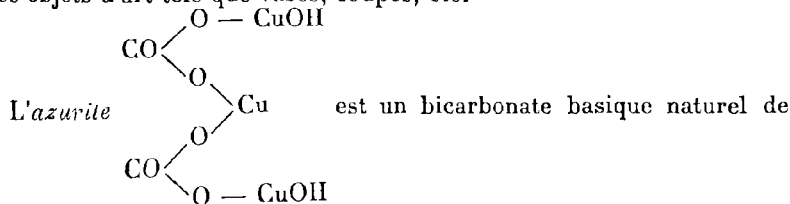
Il cristallise en prismes obliques à base parallélogramme, de couleur bleue. Ses cristaux sont légèrement efflorescents à l'air, en perdant $2\text{H}_2\text{O}$. A 230° , il perd le reste de son eau de cristallisation et devient blanc. Au rouge, il se décompose en SO_2 , oxyde de cuivre, et O. Le sulfate de Cu, dissous à chaud dans l'ammoniaque, donne une liqueur bleue qui laisse déposer des cristaux bleus de *sulfate d'ammonium cuivrique* :



Le sulfate de cuivre s'emploie en galvanoplastie ; il sert à teindre la laine et la soie en noir et en violet. C'est un antiseptique. On l'emploie pour chauler le blé.

Carbonates de cuivre. — On ne connaît que des carbonates basiques, tels que :

La *malachite* $\text{CO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OCuOH} \\ \diagdown \text{OCuOH} \end{matrix}$ que l'on trouve en Sibérie, au Pérou et au Chili. C'est un minéral vert qui s'emploie en peinture et pour faire des objets d'art tels que vases, coupes, etc.



couleur bleue ; on l'emploie pour faire des objets d'art ; pulvérisée, elle sert dans la fabrication des papiers peints, sous le nom de bleu de montagne ou de cendres bleues naturelles.

PLOMB

Pb = 207

Etat naturel. — Le plomb existe dans la nature à l'état natif dans la mine de San-Guillermo au Mexique, et fort rarement à l'état d'oxyde. On trouve en plus grande quantité le sulfure de plomb ou *galène* (PbS), le carbonate ou *cérusite* (CO³Pb), le chromate ou *chromite* (CrO⁴Pb), et le molybdate (MoO⁴Pb).

Métallurgie. — L'extraction du plomb des minerais oxydés est très simple, car il suffit de les fondre avec du charbon. Mais le minerai le plus commun est le sulfure ou galène, dont le traitement est plus compliqué. On emploie, dans ce cas, trois méthodes principales :

1° La *méthode par réduction* consiste à chauffer la galène avec du fer :



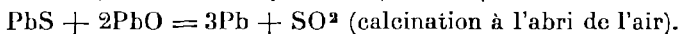
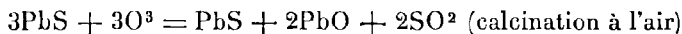
On emploie pour cela des vieilles ferrailles ou de la fonte grenailée.



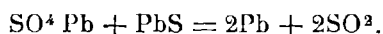
FIG. 207. — Extraction du plomb (méthode par réduction).

On opère dans un four à cuve de 5 à 6 mètres de haut. Le mélange de fer et de sulfure est introduit avec le combustible dans un creuset (*fig. 207*), dont la partie inférieure est munie d'un petit canal de coulée. Les gaz produits passent, avant de sortir par la cheminée, à travers plusieurs chambres où ils déposent les poussières de plomb qu'ils ont entraînées mécaniquement.

2° La *méthode par grillage et réaction* consiste à calciner la galène à l'air pour la transformer partiellement en oxyde de plomb. La calcination est continuée ensuite à l'abri de l'air et, si l'on élève la température, le sulfure non oxydé prend l'oxygène de l'oxyde de plomb :



Pendant l'oxydation une partie du sulfure se transforme en sulfate, lequel est à son tour réduit par le sulfure comme l'oxyde pendant la calcination à l'abri de l'air :



On opère dans un four à réverbère chauffé par un foyer latéral et

dont la sole est concave (*fig. 208*). Le minerai est d'abord grillé dans un courant d'air qui arrive par les ouvertures latérales. Le bioxyde de soufre s'échappe par la cheminée avec les produits de la combustion. Lorsque la galène est oxydée à moitié ou au tiers, on ferme les ouver-

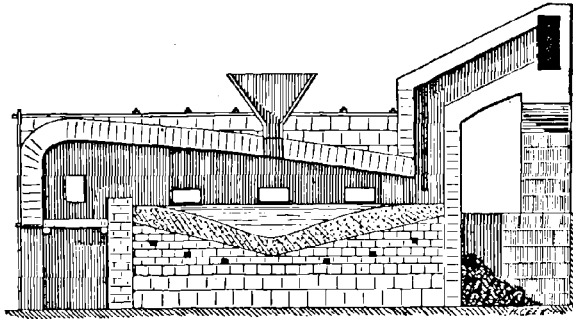
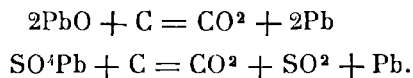


FIG. 208. — Extraction du plomb (méthode par réaction).

tures et on donne un fort coup de feu. Dans la pratique, comme on ne peut déterminer exactement le moment où il faut arrêter le grillage et donner naissance à la réaction, on procède par grillage et coup de feu successifs, de façon qu'après chaque coup de feu du plomb métallique s'écoule.

3° *Méthode par grillage et réduction.* — Cette méthode s'emploie lorsque le minerai contient de la silice ou des silicates. En effet, le plomb étant très facilement scorifiable quand il est oxydé, si l'on appliquait la méthode précédente à un minerai à gangue siliceuse, une portion du plomb passerait à l'état de silicate. On ajoute alors au minerai du charbon qui réduit l'oxyde et le sulfate de plomb à l'état de plomb métallique qui n'est pas attaqué par la silice :



Séparation de l'argent et du plomb. — La galène contient presque toujours du sulfure d'argent; pendant le traitement de ce minerai de plomb, l'argent est mis en liberté et se retrouve intégralement dans le plomb. On donne le nom de *plomb d'œuvre* au plomb argentifère. Dès que le plomb contient 1/8000 d'argent, il y a avantage à le traiter pour extraire l'argent.

On emploie dans ce but deux méthodes principales :

- 1° L'affinage par cristallisation et coupellation ;
- 2° La désargentation par le zinc.

L'affinage des plombs d'œuvre comprend deux phases :

- 1° La cristallisation ou pattinsonage (imaginée par l'ingénieur Pattinson). Cette opération repose sur le phénomène de la liquation :

si, en effet, on laisse refroidir lentement un alliage fondu de plomb et d'argent, il se dépose d'abord à l'état solide un alliage moins riche en argent que le premier et représentant $1/2$ du volume total; l'alliage plus riche reste liquide. En séparant ces deux alliages avec des écumeurs et les soumettant à une série d'opérations analogues, on arrive à avoir, d'un côté, un alliage riche en argent (10 à 15 p. 100), d'autre part du plomb qui ne retient que quelques grammes d'argent par tonne, c'est-à-dire du plomb marchand.

On opère généralement dans une *batterie* de chaudières (*fig. 209*). Le plomb d'œuvre est fondu dans la chaudière du milieu : quand la cristallisation a lieu, on porte dans une chaudière à droite l'alliage solide et à gauche l'alliage liquide, et l'on traite de la même façon ces deux alliages, en portant à droite les alliages de plus en plus pauvres et à gauche les alliages de plus en plus riches.

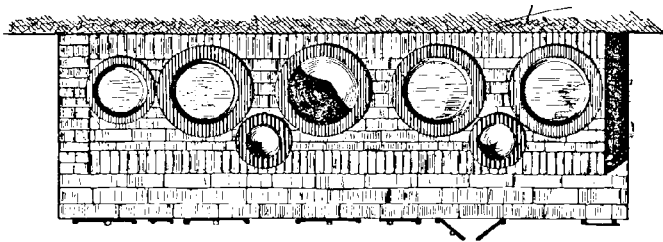


FIG. 209. — Traitement du plomb argentifère (pattinsonage).

2° L'alliage riche en argent est ensuite soumis à la *coupellation*. Cette opération consiste à fondre le plomb argentifère dans un four dont la sole est creusée en forme de calotte sphérique et dans lequel on peut introduire un puissant courant d'air; dans ces conditions, le plomb est entièrement oxydé et transformé en litharge fondue, et l'argent reste inaltéré. L'air pénètre à la surface du métal par deux tuyères (*fig. 210*), et l'oxyde de plomb fondu qui se forme à la surface de l'argent est poussé par le vent à la partie opposée, d'où il s'écoule par un canal. On est averti de la fin de l'opération parce qu'au moment où la dernière pellicule d'oxyde de plomb se déchire, l'argent fortement chauffé apparaît brusquement avec un grand éclat : c'est le phénomène de l'*éclair*.

L'argent de coupelle retient encore 10 p. 100 de plomb. Pour le purifier, on le coupelle une seconde fois dans un vase très poreux fait avec de la cendre d'os (coupelle). L'oxyde de plomb qui se forme est absorbé par la coupelle et l'argent reste pur. C'est également ainsi que l'on opère dans les essais d'argent; dans ce cas, on ajoute une certaine quantité de plomb; les oxydes des métaux étrangers sont dissous par l'oxyde de plomb et absorbés avec lui par les pores de la coupelle.

Désargementation par le zinc. — En 1842, Karsten a montré que, si l'on fond un alliage de plomb et d'argent avec un poids de zinc 10 fois supérieur au poids de l'argent, le zinc se rassemble par refroidissement

sous forme d'écume, qui monte à la surface du bain et qui contient tout l'argent avec un peu de plomb ; quant au plomb liquide, il retient au

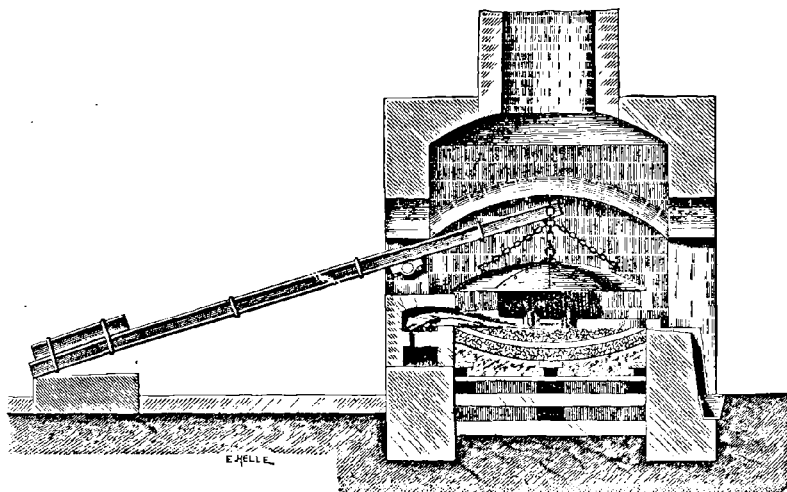


FIG. 210. — Traitement du plomb argentifère (coupellation).

plus 1 p. 100 de zinc. L'appareil que l'on emploie pour désargenter le

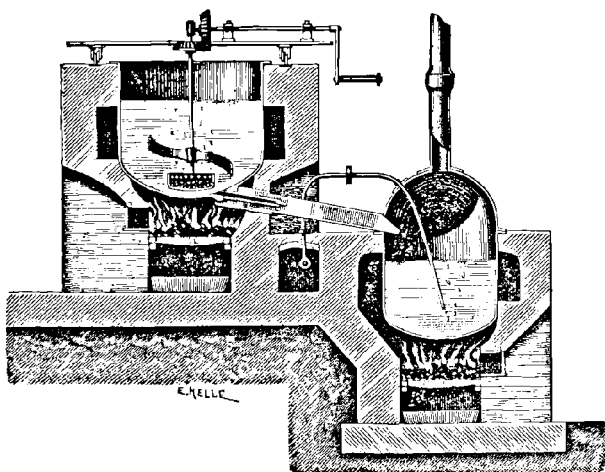


FIG. 211. — Désargenterie du plomb par le zinc

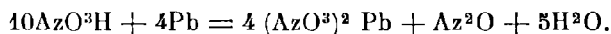
plomb argentifère, d'après ce principe (fig. 211), se compose d'une chaudière dans laquelle on fond le plomb argentifère ; le zinc est contenu

dans une boîte de fer percée de trous. Un agitateur mécanique répartit les gouttelettes de zinc dans toute la masse du plomb. L'alliage de plomb, d'argent et de zinc, qui se rassemble à la surface du bain, par refroidissement, est recueilli dans des écumeurs en tôle, puis soumis à la distillation, ce qui élimine le zinc, et enfin coupellé pour séparer l'argent du plomb. Quant au plomb, il retient une très petite quantité de zinc, mais cela suffit pour le rendre cassant ; le meilleur moyen de le débarrasser du zinc consiste à y faire passer un courant de vapeur d'eau surchauffée qui oxyde le zinc et n'altère pas le plomb (procédé Cordurié).

Propriétés. — Le plomb est un métal gris bleuâtre. Sa densité est 11,37. Il fond à 323° et distille à 1 700°. Il est extrêmement mou, peut être coupé au couteau et se raie par l'ongle, laisse une trace grise sur le papier ; c'est le moins tenace entre les métaux usuels. Il cristallise en octaèdres que l'on peut obtenir par un procédé identique avec celui qui a été décrit pour le soufre.

A l'air humide, il se recouvre d'une couche de carbonate basique qui l'empêche de s'oxyder plus profondément. Un peu au-dessus de son point de fusion, il s'oxyde en donnant de l'oxyde de plomb.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et les éléments halogènes se combinent directement avec le plomb. L'acide chlorhydrique dilué le dissout à l'ébullition. L'acide sulfurique très concentré l'attaque seulement à chaud, en produisant SO² et SO³Pb. L'acide azotique dilué est le véritable dissolvant du plomb :



On obtient de cette manière de l'azotate de plomb et du protoxyde d'azote à peu près pur.

Le plomb est un métal vénéneux. Il produit une intoxication lente qui se manifeste par des coliques (coliques saturnines), des tremblements et la paralysie chez les personnes qui l'emploient, tels que les peintres, broyeurs de couleurs, fabricants de céruse, de minium, etc.

Le plomb occupe le troisième rang pour la production parmi les métaux usuels.

Emploi. — On l'emploie, allié avec l'antimoine (80 p. Pb et 20 p. Sb), pour fabriquer les caractères d'imprimerie, les balles de fusil ; avec l'étain il forme la soudure des plombiers, le métal qui sert à faire les mesures d'étain.

On l'emploie en feuilles pour les toitures : il sert à la fabrication des tubes pour conduire l'eau et le gaz.

Les tubes de plomb peuvent être employés pour conduire l'eau de source et de rivière. En effet, ces eaux, qui contiennent de petites quantités de chlorure de sodium et de sulfates, ne dissolvent pas le plomb qu'elles recouvrent à l'intérieur d'une mince couche de sulfate de plomb (insoluble), alors que l'eau dis-

tillée et l'eau de pluie donnent un hydrate de plomb qui, légèrement soluble peut produire l'empoisonnement.

Le *chlorure de plomb*, $PbCl^2$, s'obtient en chauffant l'oxyde de plomb (litharge) avec l'acide chlorhydrique :

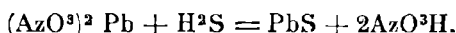


Il se forme encore par double décomposition quand on traite un sel de plomb par un chlorure soluble.

C'est un corps blanc, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement sous forme de paillettes. Il fond au rouge.

L'*iodure de plomb*, PbI^2 , se prépare en traitant un sel soluble de plomb (azotate ou éthanoate) par l'iodure de potassium. C'est un corps solide jaune d'or, soluble dans l'eau bouillante et dans les iodures alcalins. Il cristallise par refroidissement en tables hexagonales.

Le *sulfure de plomb*, PbS , se trouve dans la nature en cristaux cubiques (galène), souvent argentifères. Il peut être obtenu en traitant un sel soluble de plomb par H^2S ou le sulfure d'ammonium :



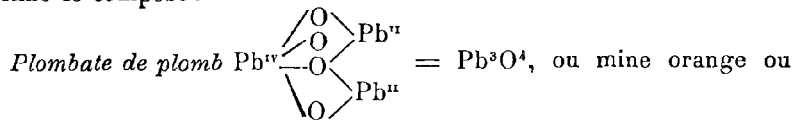
L'acide chlorhydrique l'attaque en produisant du chlorure de plomb et H^2S . Il fond au rouge et se volatilise au rouge blanc.

L'*oxyde de plomb*, PbO , s'obtient en calcinant le plomb au contact de l'air. Il s'appelle *massicot* ; c'est une poudre jaune amorphe, qui se produit pendant la coupellation. Porté au rouge, il fond et prend par refroidissement une couleur rouge et un aspect cristallin : c'est la *litharge*.

L'oxyde de plomb est le produit de la déshydratation de l'*hydrate de plomb*, $Pb(OH)^2$, que l'on obtient en traitant par l'ammoniaque un sel soluble de plomb. Cet hydrate est peu soluble dans l'eau, cependant il lui communique une réaction alcaline ; il absorbe CO^2 de l'air et se transforme en carbonate. A 130° , il perd son eau en se transformant en oxyde de plomb (PbO).

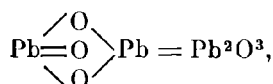
Outre cet hydrate qui a des propriétés basiques, le plomb, en raison de sa quadruple valence, fournit encore l'hydrate, $Pb(OH)^4$, ou acide plombique, comparable à l'acide stannique, $Sn(OH)^4$, et à l'acide silicique, $Si(OH)^4$.

L'un de ses dérivés les mieux connus est celui dans lequel les quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de Pb, ce qui donne le composé :



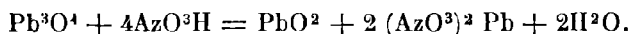
On peut préparer le minium en calcinant le plomb ou la litharge à une température de 600° dans un puissant courant d'air ; c'est une poudre d'un rouge orange que l'on emploie en peinture. Il sert encore à faire le verre de plomb (cristal) et divers émaux.

L'acide plombique, en perdant de l'eau donne l'*acide métaplobmique*, $\text{PbO}(\text{OH})^2$, analogue à l'*acide métastannique* ; cet acide forme également des sels, tels que $\text{PbO}(\text{OK})^2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (*métaplobmate* de potassium) et



métaplobmate de plomb, nommé aussi *sesquioxyde de plomb*.

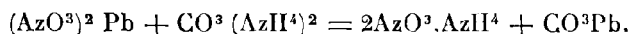
Enfin, en perdant encore une molécule d'eau, l'acide plombique se transforme en *bioxyde de plomb*, PbO^2 , que l'on prépare ordinairement en traitant le minium par l'acide azotique :



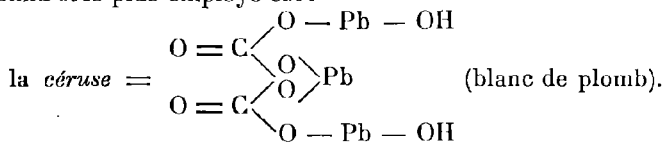
C'est une poudre rouge brun (oxyde puce) qui, sous l'influence de la chaleur, perd de l'oxygène et se transforme en PbO ; aussi l'emploie-t-on comme oxydant. Broyé avec du soufre, il l'enflamme en produisant PbS et SO^2 .

Le bioxyde de plomb se combine directement avec SO^2 en donnant SO^4Pb .

Le *carbonate de plomb*, CO^3Pb , existe cristallisé dans la nature sous le nom de *cérusite* ; on l'obtient à l'état amorphe en précipitant l'azotate de plomb par le carbonate d'ammonium :



Quand on emploie le carbonate de sodium ou de potassium, on obtient des carbonates basiques dont la composition varie selon la température et la concentration des solutions. Parmi ceux-ci, le mieux connu et le plus employé est :



C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

L'hydrogène sulfuré le transforme en sulfure de plomb noir. Quand on le calcine, il donne un oxyde de plomb (mine orange) employé en peinture.

Préparation. — La céruse se prépare par les deux procédés suivants.

a. Procédé hollandais.

— Des feuilles de plomb (*fig. 212*) enroulées en spirale sont introduites dans des vases de terre, à double fond.

Sur le fond, qui est percé de trous, on met un peu de vinaigre. Chaque vase est recouvert

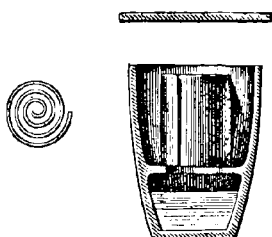


FIG. 212. — Pot à céruse.

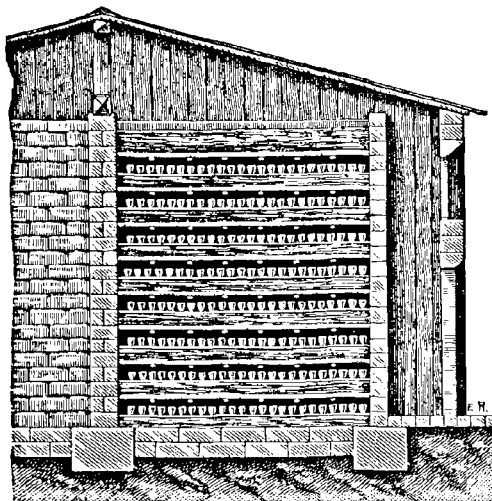


FIG. 212 bis. — Fabrication de la céruse.

d'une lame de plomb. Un certain nombre de ces pots sont disposés dans une couche de fumier ou de tannée. Souvent le fumier est disposé en plusieurs rangées dans des bâtiments de 5 à 6 mètres de haut (*fig. 212 bis*).

Le fumier en fermentant développe du bioxyde de carbone, et la température s'élève à 30 ou 40°.

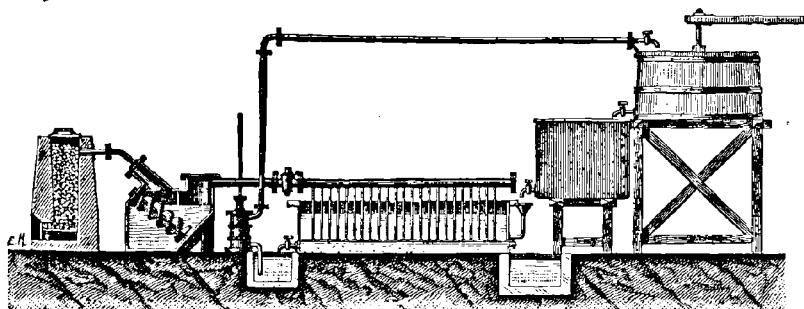


FIG. 213. — Préparation de la céruse (procédé de Clichy).

Sous l'influence de cette température, l'acide éthanoïque du vinaigre se volatilise et, grâce à la présence de l'air, attaque le plomb avec lequel il forme de l'éthanoate basique.

Celui-ci, sous l'influence du bioxyde de carbone, se transforme en céruse.

b. Le procédé de Clichy est dû à Thénard (1801). Il consiste à faire

passer un courant de CO_2 dans une solution d'éthanoate basique de plomb (*fig.* 213). On sépare par filtration la céruse formée, puis on fait réagir à une douce température la solution d'éthanoate neutre sur de l'oxyde de plomb pour le transformer de nouveau en sel basique, de sorte que la même quantité d'acide éthanoïque peut servir à la préparation d'une grande quantité de céruse.

FAMILLE III. — *a.* Au.

b. Ga, In, Tl.

Considérations générales. — Ces corps ont, en général, une valence impaire, ils sont ordinairement mono ou trivalents ; cependant certains d'entre eux font exception ; ainsi on connaît le chlorure de gallium, GaCl_2O dans lequel le gallium est bivalent.

L'or, dans un grand nombre de ses combinaisons, est trivalent. Son trihydrate, $\text{Au}(\text{OH})_3$, présente des caractères acides assez prononcés et donne des sels avec presque tous les métaux ; ainsi l'on connaît :

$\text{Au}(\text{OK})^3 =$ Aurate de potassium.

OR

Au = 196,6

État naturel. — L'or est un des métaux les plus anciennement connus et l'un des plus répandus. Il existe à l'état natif sous forme de paillettes disséminées dans les roches ignées ou dans les sables qui proviennent de la désagrégation de ces roches. Les gisements d'or les plus riches se trouvent en Californie, dans l'Oural, en Australie. Rarement on le trouve en gros morceaux appelés *pépites*, qui atteignent parfois un poids de plusieurs kilogrammes. Les plus grosses pépites trouvées jusqu'à présent pesaient 36 kilogrammes (Oural), 42 kilogrammes (Californie), 84 kilogrammes (Australie). On trouve encore l'or associé au tellure et à certains métaux, comme l'argent, le cuivre, le plomb.

Extraction de l'or. — L'extraction de l'or est une opération exclusivement mécanique. Quand le minerai aurifère est une roche compacte, on commence par le broyer.

Cette opération se fait dans des vases de fer (*fig.* 214), contenant des boulets de fonte et auxquels on communique un mouvement de rotation ; la roche se trouve au bout d'un certain temps réduite en poudre impalpable.

Les sables aurifères sont ensuite lavés dans des canaux légèrement inclinés, dans lesquels on fait circuler de l'eau. Le sable est entraîné et l'or, beaucoup plus dense, reste au fond. On emploie depuis quelques années des appareils qui permettent d'extraire beaucoup plus vite le métal des sables aurifères. Ces appareils sont composés de vases en

fer à fond conique, qui tournent autour de leur axe avec une grande vitesse. On introduit le sable aurifère avec de l'eau ; l'eau et le sable sont rejetés au dehors par la force centrifuge et les grains d'or restent dans le fond conique.

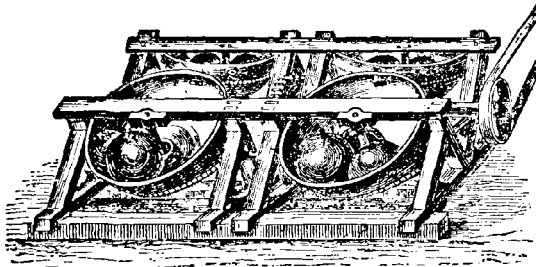


FIG. 214. — Extraction de l'or des roches aurifères.

Quand l'or n'est plus mélangé qu'à une petite quantité de sable, on y ajoute du mercure qui dissout le métal en formant un amalgame liquide qui se sépare facilement de la gangue ; cet amalgame est ensuite filtré dans une peau de chamois, pour le séparer de l'excès de mercure, et l'amalgame solide est distillé comme celui d'argent.

Affinage. — L'or contient presque toujours de l'argent et du cuivre ; pour l'affiner, on le fond avec une quantité d'argent suffisante pour abaisser le titre de l'or à 20 p. 100, et l'alliage est coulé dans l'eau froide. Enfin, la grenaille ainsi obtenue est traitée par l'acide sulfurique concentré et bouillant qui dissout l'argent et le cuivre : l'or reste inaltéré.

Propriétés. — L'or est un métal jaune ; lorsque la lumière s'est réfléchi plusieurs fois sur sa surface, il paraît rouge écarlate.

Sa densité est 19,32 ; il fond à 1 033° en se transformant en un liquide vert. A de plus hautes températures, il se volatilise en donnant des vapeurs violettes par réflexion, vertes par transparence. C'est le plus ductile et le plus malléable des métaux ; on fait des feuilles d'or d'une épaisseur de 1/5000 de millimètre, qui sont vertes par transparence.

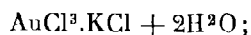
Il n'est altéré à aucune température par l'oxygène, l'air et l'eau. Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, etc., tant dilués que concentrés, ne l'attaquent ni à froid ni à chaud. Le chlore libre ou dissous, ainsi que le brome, l'attaquent à froid. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine l'attaquent à chaud. L'eau régale le dissout en le transformant en $AuCl_3$.

L'or étant très mou s'use rapidement ; aussi ne l'emploie-t-on jamais qu'allié au cuivre ou à l'argent dans la fabrication des monnaies et des bijoux. Le titre des monnaies est 900/1000. Pour les bijoux il y a trois titres : 920/1000, 840/1000 et 750/1000.

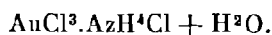
L'or forme deux catégories de sels ; dans les uns il est monovalent, dans les autres il est trivalent.

Le *monochlorure d'or*, AuCl , se forme quand on décompose le trichlorure d'or, AuCl_3 , par la chaleur à 180° . C'est une poussière blanche, insoluble dans l'eau, que la chaleur décompose en or et en chlore.

Le *trichlorure d'or*, AuCl_3 , s'obtient en dissolvant l'or dans l'eau régale. Il est cristallisé, jaune, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il donne, avec les chlorures alcalins des sels doubles appelés chloro-aurates, comme :



chloro-aurate de potassium



chloro-aurate d'ammonium

Le *protoxyde d'or*, Au_2O , s'obtient en décomposant le monochlorure par la potasse à froid. C'est une poudre violette, insoluble dans l'eau.

Le *trioxyde d'or*, Au_2O_3 , s'obtient en traitant le trichlorure d'or par KOH ou MgO à chaud. C'est une poudre brune qui se décompose à 250° en or et en oxygène. L'hydrate $\text{Au}(\text{OH})_3$, nommé *acide aurique*, correspond à cet oxyde. Cet acide donne avec les bases des sels appelés *aurates*. Ces sels correspondent surtout à l'*acide méta-aurique*, $\text{AuO}(\text{OH})$, parce que l'hydrate aurique se déshydrate facilement ; on connaît $\text{AuO} \cdot \text{OK}$ qui cristallise avec $3\text{H}^2\text{O}$ et est soluble dans l'eau.

FAMILLE IV. — a. Al, Sc, Y, La, Yb.

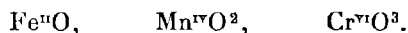
b. Cr, Mo, W, Ur.

c. Mn.

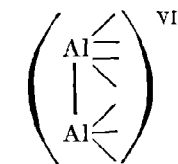
d. Fe, Ni, Co.

e. Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir.

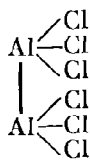
Considérations générales. — Les corps de cette famille ont pour propriété commune de donner naissance à des composés dans lesquels ils sont *bi*, *tétra* ou *hexavalents*, par ex. :



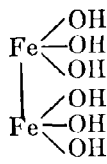
L'aluminium, le chrome, le manganèse et le fer se distinguent du platine parce que deux atomes tétravalents peuvent se grouper en échangeant deux valences de façon à fonctionner, dans un grand nombre de combinaisons, comme une molécule hexavalente :



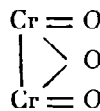
1 molécule d'aluminium hexavalente



chlorure d'aluminium



hydrate ferrique



oxyde de chrome

Ils fonctionnent rarement comme éléments tétravalents ; on connaît toutefois les composés :



Dans la plupart de leurs composés ils sont hexavalents : c'est ce qui a lieu en particulier pour les métaux de la série *b*, qui forment des anhydrides comparables à celui du soufre :



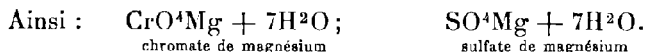
Leurs hydrates $\text{Al}^2(\text{OH})^6$, $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$, etc., ont un caractère basique assez prononcé et forment des sels avec les acides énergiques ; tels sont :



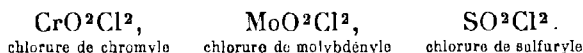
Au contraire, en présence des bases puissantes, ces hydrates ont un caractère acide et fournissent des sels :



Dans les acides chromique et ferrique, Cr et Fe sont hexavalents ; leurs sels ressemblent aux sulfates et sont isomorphes avec eux.

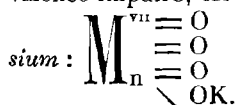


Cette analogie des métaux de la classe *b* avec S se poursuit en dehors de leurs oxydes jusque dans les oxychlorures auxquels ils peuvent donner naissance :



Le fer, le nickel et le cobalt se rapprochent les uns des autres par la plupart de leurs propriétés : ils ne diffèrent que parce que Ni et Co, ainsi que Pt, ne donnent que rarement des molécules hexavalentes.

Par exception, certains d'entre ces corps peuvent avoir parfois une valence impaire, tel est le manganèse dans le *permanganate de potas-*



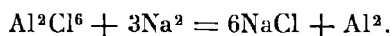
ALUMINIUM



L'aluminium a été isolé pour la première fois, en 1827, par Wœhler, en décomposant le chlorure d'aluminium par le potassium. Ce n'est qu'en 1854 que Sainte-Claire Deville l'a obtenu plus pur, en ajoutant au mélange de Wœhler un fondant composé de chlorure de sodium et de fluorure de calcium.

État naturel. — L'aluminium est un des corps les plus répandus dans la nature. On ne le trouve pas à l'état libre, mais surtout à l'état d'oxyde et de silicate.

Préparation. — On peut l'obtenir en petit dans les laboratoires, en projetant dans un creuset chauffé au rouge un mélange de chlorure d'aluminium, de sodium et de cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium) :



Métallurgie de l'aluminium. — Les premières tentatives de préparation industrielle de l'aluminium ont été faites par Deville à la Glacière, puis à Nanterre par Morin. Le métal était préparé par le procédé Deville et son prix était tombé rapidement de 3 000 francs (1854) à 140 francs (1863) le kilogramme, et c'est par ce procédé qu'on l'a préparé jusque dans ces dernières années. Depuis quelque temps, le prix moins élevé auquel revient l'énergie électrique a permis de reprendre d'anciennes expériences de Deville, faites en vue d'isoler l'aluminium par le courant.

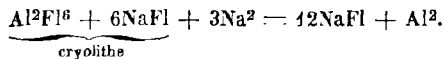
On peut partager les procédés actuellement employés pour la fabrication de l'aluminium en deux catégories :

1° Les procédés chimiques ;

2° Les procédés électriques.

1° *Les procédés chimiques.* — Un premier perfectionnement apporté au procédé Deville (réduction du chlorure double de Al et Na par le sodium) a porté, d'une part, sur la fabrication du chlorure double, d'autre part sur la préparation du sodium, que l'on obtient maintenant (1890) à un prix extrêmement bas (5 francs le kilo) par l'électrolyse du chlorure de sodium fondu (procédé Castner).

Une autre modification au procédé Deville consiste dans la substitution de la cryolithe au chlorure double (procédé Netto) :



Les procédés chimiques permettent actuellement de livrer le métal à moins de 10 francs le kilogramme et peuvent encore lutter avec les procédés électriques.

2° *Les procédés électriques.* — Deville, dans le cours de ses recherches sur

l'aluminium, avait déjà signalé ce fait que l'électrolyse du chlorure double de Al et de Na fournit de l'aluminium pur. A cause du prix élevé de l'énergie électrique, ce n'est que dans ces dernières années que ce principe a été mis en pratique à Creil par *M. Minet*. Le procédé consiste à électrolyser le fluorure d'aluminium fondu dans un creuset de fonte, au moyen d'électrodes en char-

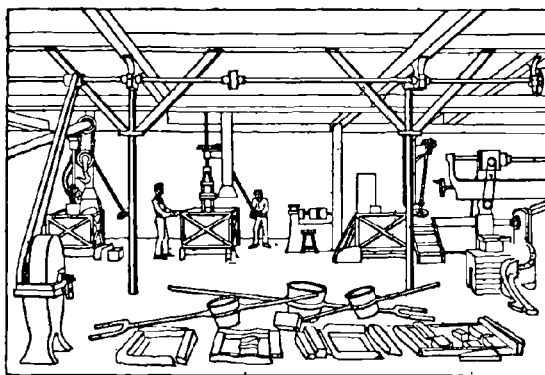


FIG. 215. — Fabrication de l'aluminium.

bon. Le métal est mis en liberté autour de l'électrode négative, et se rassemble au fond de la cuve : on maintient la composition du bain constante en ajoutant du fluorure d'aluminium et de l'alumine à mesure que le bain s'appauvrit.

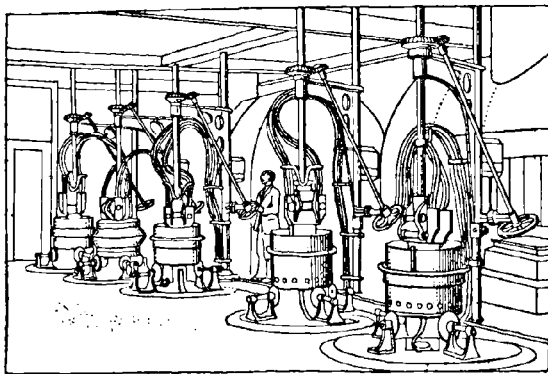


FIG. 216. — Batterie de creusets pour la fabrication de l'aluminium.

Ce procédé présente l'inconvénient d'exiger l'emploi du fluorure d'Al dont la préparation est coûteuse. Aussi a-t-on cherché à électrolyser directement l'alumine (procédé Héroult-Kilian).

Ce procédé est employé à Neuhausen (Suisse) sur le Rhin et à Froges (Isère). L'alumine est placée dans des creusets brasqués en charbon de cornue qui servent de pôle + ; le pôle - est formé par un fort cylindre de charbon que

l'on peut fixer à hauteur convenable au moyen d'une pince. On a soin d'additionner l'alumine d'un peu de fluorure d'Al pour amorcer la réaction. Ce procédé fournit l'aluminium pur. Mais on peut aussi l'employer à faire des alliages (bronze d'Al ou ferro-aluminium); il suffit, en effet, de placer au fond du creuset une certaine quantité de cuivre ou de fer.

En particulier pour le bronze d'Al, on dispose d'abord dans le fond du creuset des rognures de cuivre, puis on enfonce le cylindre de charbon négatif jusqu'au contact de ce cuivre qui fond sous l'action du courant; dans le bain de cuivre on introduit l'alumine à l'état de corindon et on soulève légèrement le cylindre de charbon.

Le courant électrique nécessaire est fourni par des machines dynamos, actionnées par une chute d'eau. A Neubausen on emploie une chute de 20 mètres cubes à la seconde, tombant d'une hauteur de 20 mètres, ce qui fournit 400 000 kilogrammètres par seconde, c'est-à-dire une puissance de plus de 5 000 chevaux. A Frojes on ne dispose que d'une puissance de 800 chevaux.

Enfin, il faut citer encore le procédé Cowles, qui est fondé non plus sur l'électrolyse de composés de l'aluminium, mais sur la réduction de l'alumine par le charbon. On sait que cette réduction ne se fait pas même aux plus hautes températures que nous puissions produire dans les fourneaux; cependant elle a lieu à la température extrêmement élevée que produit le passage du courant, surtout lorsque l'alumine se trouve en présence de métaux, comme Cu ou Fe, capables de s'allier à l'aluminium. — Ce qui prouve que la réduction de l'alumine dans ce procédé se fait par le charbon et n'est pas due à un phénomène d'électrolyse, c'est qu'elle a lieu aussi bien avec des courants alternatifs qu'avec des courants continus. La source d'électricité est dans ce procédé une dynamo fournissant 3 000 ampères sous une force électromotrice de 50 à 60 volts. La réduction se fait dans des creusets brasqués au charbon.

Propriétés. — L'aluminium est un métal blanc bleuâtre, très ductile et très malléable. Il peut être réduit en feuilles et étiré en fils fins, comme l'or et l'argent. Sa densité est 2,6-2,7; il est donc aussi léger que le verre, trois fois plus léger que les métaux usuels et quatre fois plus léger que l'argent, dont il a la dureté et la ténacité. Il est très sonore, conduit bien la chaleur et l'électricité; il fond à 628°. Un peu au-dessous de son point de fusion, il devient friable et s'écrase avec la plus grande facilité, comme du sable humide.

Au point de vue chimique, il occupe une place intermédiaire entre les métaux communs et les métaux précieux. Il ne s'oxyde à aucune température, ne décompose pas l'eau ni l'hydrogène sulfuré; à ce dernier point de vue, il est donc supérieur à l'argent qui noircit par ce gaz. L'acide azotique et l'acide sulfurique l'attaquent peu à chaud. Son véritable dissolvant est l'acide chlorhydrique qui l'attaque même à froid. Les solutions alcalines le dissolvent à froid, alors que l'hydrate de sodium (ou de potassium) fondu n'a aucune action sur lui. Au rouge l'aluminium réduit SiO^2 et Bo^2O^3 , en mettant en liberté le silicium et le bore.

Emploi. — L'aluminium est employé toutes les fois que l'on a besoin d'un métal unissant la ténacité à la légèreté, comme dans les lunettes, les télescopes, etc. Allié à 90 p. 100 de cuivre, il donne le bronze d'aluminium, qui joint l'éclat de l'or à la ténacité du fer. On fait une autre variété de bronze avec 90,2 p. 100

d'aluminium, 7 p. 100 de Cu, 2,8 p. 100 de Si. On prépare encore le laiton d'aluminium en le mélangeant avec 3,5 p. 100 de cuivre et de zinc.

Il entre, en outre, dans la composition des bronzes phosphorés.

Tous ces alliages se distinguent par une grande dureté et une grande ténacité; ainsi, lorsqu'on ajoute seulement 0,20 p. 100 d'aluminium au fer, la résistance de ce métal croît de 25 p. 100; de plus, il fond plus facilement et peut être moulé.

Aussi commence-t-il à être très employé; comme il est universellement répandu, ce qui le met à l'abri des accaparements, il est peut-être appelé à devenir, dans l'avenir, le métal le plus usuel, et même à remplacer le cuivre dans la monnaie de billon.

Le chlorure d'aluminium, Al^2Cl^6 , a été obtenu par *Ørstedt* en faisant passer un courant de chlore sec sur l'oxyde d'aluminium mélangé avec du charbon et fortement chauffé. Le mélange est introduit dans une cornue tubulée en terre dont le col porte la douille d'un entonnoir en porcelaine, qui lui-même est mastiqué dans une cloche de verre tubulée (fig. 217). Quand la cornue est rouge, on fait arriver un courant de chlore sec. Le chlorure d'Al formé se volatilise et se condense dans la cloche :

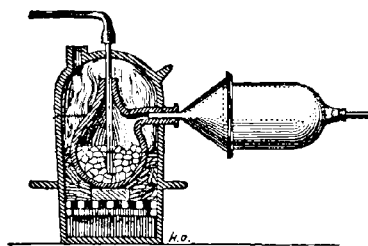
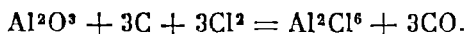
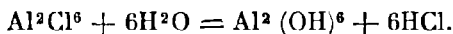


FIG. 217. — Préparation du chlorure d'aluminium.



Obtenu de cette manière, il se présente sous la forme d'une masse cristalline colorée en jaune par des traces de perchlorure de fer. Pour l'avoir à l'état de pureté, on le redistille en présence de quelques morceaux d'aluminium. On obtient ainsi des cristaux prismatiques hexagonaux, absolument incolores et transparents (Friedel).

Propriétés. — Le chlorure d'aluminium est un corps solide, cristallisé en prismes hexagonaux; il fond à 200° et distille à une température un peu plus élevée; il est très déliquescent et répand à l'air d'épaisses fumées acides. En présence de l'eau, il dégage une grande quantité de chaleur et se décompose en hydrate d'aluminium et en acide chlorhydrique :



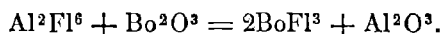
Emploi. — *Friedel* et *Crafts* ont introduit le chlorure d'aluminium comme agent de synthèse dans la chimie organique: ils ont obtenu, par son intermédiaire, un grand nombre de composés nouveaux, surtout dans la série aromatique. (Voir *Chimie organique*.)

Le *bromure d'aluminium*, Al^3Br^6 , s'obtient en faisant passer des vapeurs de Br sur de l'aluminium chauffé dans un tube de verre. C'est un corps blanc, solide, cristallisé en rhomboédres, de densité 2,54 ; il fond à 93° et bout à 260° .

L'*iodure d'aluminium*, Al^3I^6 , s'obtient en faisant passer des vapeurs d'iode sur de l'aluminium chauffé dans un tube de verre. Il est solide, blanc, cristallin, fond à 125° et bout à 356° . Ses vapeurs s'enflamment au contact de l'air.

L'*oxyde d'aluminium* ou alumine, Al_2O_3 , existe dans la nature cristallisé en rhomboédres incolores et transparents, et porte le nom de *corindon*. Le *rubis oriental* (rouge), la *topaze orientale* (jaune), l'*émeraude orientale* (verte), l'*améthyste orientale* (violette), le *saphir oriental* (bleu), sont de l'oxyde d'aluminium coloré par différents oxydes métalliques. La poudre d'*émeri*, qui est employée pour polir les métaux, est du corindon coloré en noir par l'oxyde de fer.

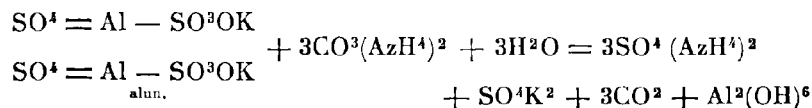
Pour préparer l'oxyde d'aluminium cristallisé, on calcine au rouge blanc un mélange de fluorure d'aluminium et d'anhydride borique (Ebelmen) :



Le fluorure de bore, étant volatil, se sépare et Al^2O^3 reste cristallisé. L'oxyde amorphe est une poudre blanche, légère, insipide, qui happe à la langue à cause de sa porosité. Il ne se dissout pas dans les acides, fond seulement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et n'est pas réduit par C et H au rouge clair. On l'obtient en calcinant l'hydrate d'aluminium ou l'alun ammoniacal.

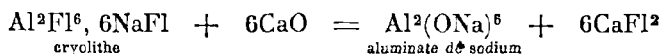
L'*hydrate d'aluminium*, $\text{Al}^2(\text{OH})^6$, existe dans la nature sous le nom d'*hydrargyllite* ou *gibbsite*, et mélangé avec de l'oxyde de fer sous le nom de *bauxite*. On l'obtient :

1° En précipitant le sulfate double d'aluminium et de potassium (alun) par le carbonate d'ammonium :



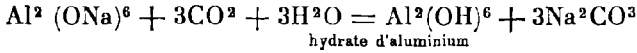
le précipité gélatineux est jeté sur un filtre et lavé à l'eau bouillante.

2° En calcinant du fluorure double d'aluminium et de sodium (*cryolith*), que l'on trouve au Groënland, avec de l'oxyde ou du carbonate de calcium :



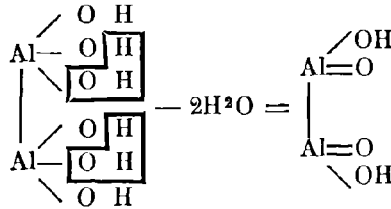
On décompose ensuite l'aluminat de sodium dissous dans l'eau par

un courant d'anhydride carbonique :

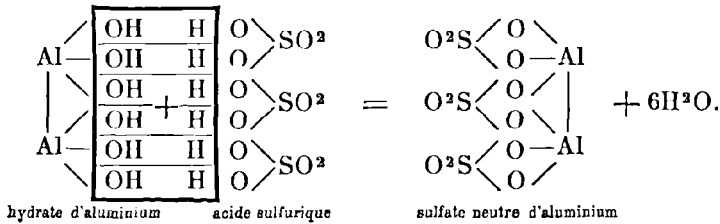


3° On obtient encore l'hydrate d'aluminium en calcinant la bauxite (alumine hydratée ferrugineuse), que l'on trouve aux environs de Baux (Bouches-du-Rhône), avec du carbonate de sodium. Il se forme de l'aluminate de sodium que l'on décompose par un courant de CO².

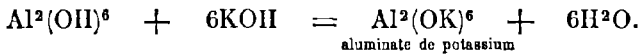
Propriétés. — C'est un corps gélatineux. Lorsqu'il est nouvellement préparé, il se dissout facilement dans les acides ou dans les hydrates alcalins. Si on le chauffe avec précaution, il se déshydrate partiellement en se transformant en Al²O²(OH)² :



Cet hydrate existe cristallisé dans la nature, sous le nom de *diaspore*. L'hydrate d'aluminium est une base vis-à-vis des acides puissants et donne des sels comme :



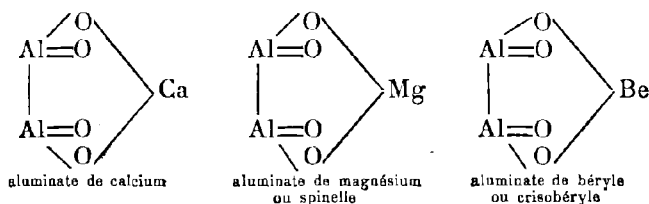
En présence des bases puissantes, cet hydrate joue le rôle d'acide et forme des sels appelés *aluminates*, comme :



Les aluminates sont décomposés par les acides et régénèrent l'hydrate d'aluminium.

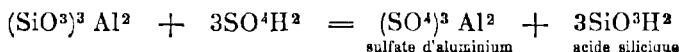
On connaît aussi des aluminates, soit naturels, soit artificiels, qui

dérivent du premier anhydride de l'hydrate d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$, tels sont :



L'alumine en gelée retient énergiquement les matières colorantes, en formant avec elles des combinaisons appelées des *laques*. Ainsi, quand on délaye de l'hydrate d'aluminium gélatineux avec une décoction de cochenille et qu'on jette sur un filtre, la liqueur passe limpide et il reste sur le filtre de l'alumine colorée en rose (laque de cochenille). C'est d'après ce principe que l'on emploie dans la teinture l'alumine ou mieux un sel d'aluminium qui cède facilement l'hydrate d'aluminium, comme l'acétate d'Al (mordantage).

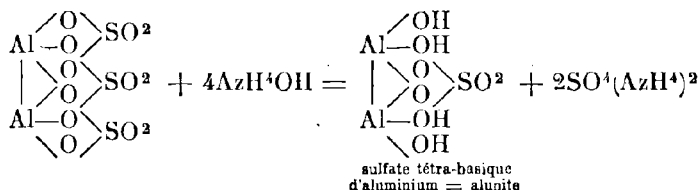
Le *sulfate d'aluminium*, $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ s'obtient, en traitant le silicate d'aluminium (kaolin) par l'acide sulfurique :



On filtre pour séparer l'acide silicique et en évaporant la solution on obtient des feuilles nacrées de sulfate d'aluminium.

On peut encore le préparer en traitant par l'acide sulfurique soit la bauxite, soit la cryolithe.

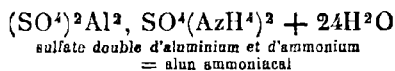
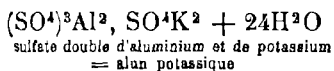
Il est très soluble dans l'eau ; une partie de son acide sulfurique peut être enlevée par l'ammoniaque avec formation de sulfate d'ammonium et de sulfate basique d'aluminium :



Ce sulfate basique se trouve dans la campagne de Rome et en Hongrie, associé au sulfate de potassium, et s'appelle alunite ou pierre d'alun.

Aluns. — Le sulfate d'aluminium peut donner des sels doubles avec les sulfates de potassium, sodium, ammonium, rubidium, césium et thallium ; ces sels doubles s'appellent *aluns*. Ils cristallisent tous avec

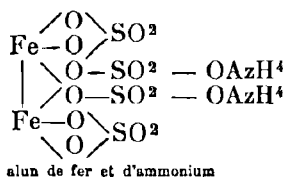
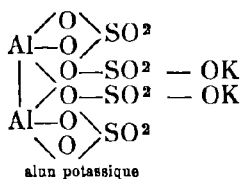
$24\text{H}^2\text{O}$ dans le système cubique (octaèdres ou cubes) et sont isomorphes. Tels sont :



De plus, l'aluminium peut être remplacé dans ces corps isomorphes par Fe, Cr et Mn, par exemple :



La constitution de ces corps est la suivante :



Le plus important de ces sulfates doubles est l'*alun potassique*, nommé aussi *alun ordinaire*, $(\text{SO}^4)^4\text{Al}^2\text{K}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. Ce corps se trouve parfois en petite quantité dans le voisinage des volcans.

On le prépare : 1° en mélangeant des solutions convenablement concentrées de sulfate d'aluminium et de sulfate de potassium.

On peut encore employer pour le préparer le sulfate basique d'aluminium et de potassium (alunite) que l'on trouve à Tolfa, dans la campagne de Rome. Il suffit de le chauffer avec de l'acide sulfurique.

2° En exposant à l'air certains schistes pyriteux, contenant du sulfure de fer FeS^2 très divisé; dans ces conditions, le soufre s'oxyde, il se forme du sulfate d'Al et du sulfate ferreux que l'on sépare par cristallisation. On ajoute ensuite du sulfate de potassium au sulfate d'aluminium et on fait cristalliser.



FIG. 218. — Cristaux d'alun.

Les matières argileuses (kaolin et argiles ordinaires) sont très répandues à la surface de la terre.

Quand on les pulvérise bien et qu'on les malaxe avec de l'eau, elles forment une pâte plus ou moins plastique avec laquelle on peut faire divers objets (vases, pots, briques, tuiles, etc.). Cette pâte une fois séchée, puis portée à une haute température (cuite), devient dure.

Si la pâte a été composée de kaolin, de feldspath et de sable, elle fond par la chaleur, en prenant une structure cristalline, parce que le feldspath remplit en fondant les pores de l'argile. La masse dure, translucide et imperméable qui en résulte se nomme *porcelaine*. Elle peut être décorée au moyen d'oxydes métalliques diversement colorés. Pour cela, on applique au pinceau les oxydes préalablement délayés dans l'essence de térébenthine, et l'objet est chauffé jusqu'à ce que les oxydes se soient combinés à la silice de la porcelaine.



FIG. 220. — Intérieur d'une poterie.

Quand la pâte est faite d'argile moins pure que le kaolin, et de sable, elle devient encore dure et blanche par l'action de la chaleur et porte le nom de *faïence*. Dans ce cas, la fusion étant incomplète, la masse n'est plus imperméable; il faut la recouvrir d'un émail coloré ou non.

Lorsque l'argile est très ferrugineuse et mélangée de sable et de marne (argile calcaire), elle fournit une pâte poreuse dont on fait les poteries ordinaires. L'émail avec lequel on les recouvre est un silicate de plomb et d'aluminium.

Les argiles marneuses, mélangées avec du sable et gâchées avec de l'eau, donnent une pâte dont on fait des briques, des tuyaux de conduites, des pots de fleurs, etc.

Ces objets sont plus ou moins rouges à cause de l'oxyde de fer qu'ils contiennent. Quand la pâte contient du sable en plus grande quantité et que la matière dont elle est faite a été bien pulvérisée et mélangée, puis comprimée fortement et calcinée à une température élevée de façon à fondre les silicates, on obtient le *basalte artificiel*.

Quelle que soit la nature de la pâte dont on fait les poteries, la façon dont on la travaille est à peu près la même.

Les substances finement pulvérisées sont mélangées avec de l'eau : l'ouvrier place cette pâte plastique sur une table qui est mobile autour d'un axe vertical et qu'il fait tourner avec le pied (*fig.* 220). Les objets une fois confectionnés sont séchés, puis soumis à une première cuisson pour leur donner de la consistance. Ensuite on les enduit de la couverte (poudre fine de pegmatite ou de feldspath délayée dans l'eau) et on les cuit à haute température.

CHROME

$$\text{Cr} = 52,4$$

Historique. — Le chrome a été découvert et isolé par *Vauquelin*, en 1797, du chromate de plomb ou *crocoïse*, qui se trouve en Sibérie. Son nom lui vient de ce que la plupart de ses composés sont colorés.

État naturel. — Le chrome se trouve dans diverses combinaisons, comme le chromate de plomb (plomb rouge ou crocoïse), dans le chromite de fer ou fer chromé ($\text{Cr}^2\text{O}^3\text{FeO}$), etc.

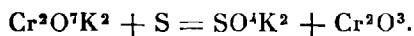
Préparation. — *Deville* a préparé le chrome en réduisant l'oxyde de chrome par le charbon à très haute température. *Wöhler* l'a obtenu plus facilement en réduisant le chlorure de chrome par le zinc, auquel on ajoute du chlorure de sodium comme fondant. Le chrome reste cristallisé dans la masse du zinc d'où on le sépare par l'acide azotique. On le prépare actuellement par le procédé de *Deville*, dans le four électrique.

Propriétés. — C'est un métal d'un blanc cendré, cristallisé en octaèdres réguliers durs comme le corindon ; il est moins altérable que le fer à l'air humide. Au rouge il brûle dans un courant d'oxygène en jetant des étincelles comme le fer. Il brûle dans le chlore en se transformant en sesquichlorure de chrome (Cr^2Cl^6). Au rouge il décompose l'eau ; fondu avec le chlorate de potassium, il donne du chromate.

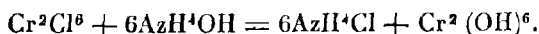
Le *chlorure chromeux*, CrCl^3 , est un corps blanc, soluble dans l'eau. que l'on obtient en réduisant le chlorure chromique par l'hydrogène ou par le zinc.

Le *chlorure chromique*, Cr^2Cl^6 , se prépare comme le chlorure d'aluminium ; il se présente en feuilles brillantes, très peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *sesquioxyde de chrome*, Cr^2O^3 , s'obtient en calcinant au rouge le bichromate de potassium avec du soufre :

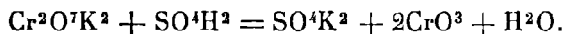


On l'obtient à l'état hydraté en traitant le chlorure chromique par l'ammoniaque :

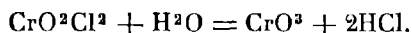


L'oxyde anhydre est fusible au chalumeau, et, une fois fondu, il raye le quartz. Calciné au contact de l'air avec des hydrates alcalins, il donne du chromate de potassium, CrO^4K^2 , ou de sodium, CrO^4Na^2 .

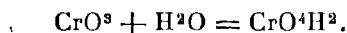
Le *trioxyde de chrome* (*anhydride chromique*), CrO^3 , s'obtient en traitant une solution de bichromate de potassium par l'acide sulfurique concentré :



On peut encore l'obtenir en faisant arriver des vapeurs de chlorure de chromyle dans de l'eau contenue dans une capsule de platine :

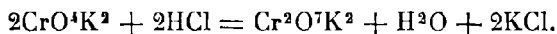


C'est un corps cristallisé, de couleur rouge, très avide d'eau, soluble dans l'alcool. Mis au contact de l'eau, il donne l'acide chromique, qui n'est stable qu'en solution et se déshydrate très facilement :

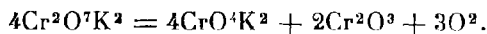


A 300° il fond, mais, à une température plus élevée, il se décompose en Cr^2O^3 et oxygène. C'est un oxydant très énergique, souvent employé en chimie organique.

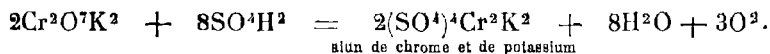
Le *bichromate de potassium*, $\text{K}^2\text{O}, 2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, s'obtient en calcinant le fer chromé ou chromite de fer avec de l'azotate de potassium. Le chrome s'empare de l'oxygène du nitre et passe à l'état de chromate neutre de potassium. La masse refroidie est traitée par l'eau bouillante, puis par l'acide acétique (éthanoïque) ou l'acide chlorhydrique. Ces acides précipitent la silice et l'alumine, et font passer le chromate neutre à l'état de bichromate de K :



Les cristaux sont anhydres, de couleur rouge orangé. Il se dissout dans 10 fois son poids d'eau ; il est vénéneux. Calciné, il se décompose en chromate de potassium, en sesquioxyde de chrome et oxygène :



L'acide sulfurique le décompose en formant du sulfate double de chrome et de potassium :



Ce mélange s'emploie souvent comme oxydant en chimie organique.

Le bichromate de potassium s'emploie avec l'acide sulfurique dans les piles Grenet, où il sert de dépolarisant.

Le *chromate neutre de potassium*, CrO_4K_2 , s'obtient en traitant le bichromate par le carbonate de potassium. Il cristallise en prismes rhombiques droits, anhydres, de couleur jaune citron. Il est soluble dans l'eau chaude et a un pouvoir colorant très prononcé; une partie de ce sel colore 40 000 parties d'eau. Il est vénéneux, comme le bichromate. On l'emploie dans l'industrie des toiles peintes et pour la fabrication du chromate de plomb (jaune de chrome).

MANGANÈSE

Mn = 54,8

Historique. — Le manganèse a été signalé, en 1774, par *Scheele* dans le bioxyde de manganèse (MnO_2) et isolé ensuite par *Gahn*.

État naturel. — Le manganèse se trouve dans la nature à l'état de bioxyde : *pyrolusite*, de sesquioxyde anhydre : *braunite*, de sesquioxyde hydraté : *acérodèse*, d'oxyde salin Mn^3O^4 (*hausmanite*), et plus rarement à l'état de carbonate : *diallogite* ou *rothspath*.

Préparation. — *Bunsen* a obtenu de notables quantités de manganèse en décomposant le sesquichlorure de manganèse par le courant électrique. Le même chlorure, réduit par les vapeurs de sodium, donne du manganèse cristallisé (*Frémy*).

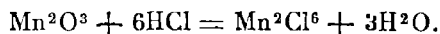
Deville, en calcinant au rouge vif le carbonate de manganèse avec du charbon, a obtenu un carbure de manganèse analogue à la fonte de fer.

Propriétés. — Le manganèse s'altère facilement à l'air et décompose l'eau à 100°; aussi le conserve-t-on dans l'huile de pétrole, comme le potassium. Sa densité est 7,2. Il est très dur, raye le verre et peut être liné.

Il forme deux sortes de sels : des *sels manganoux*, dans lesquels le métal Mn^{II} est bivalent; et des *sels manganiques*, dans lesquels entre le double atome ($\text{Mn}^{\text{IV}} - \text{Mn}^{\text{IV}}$)^{VI}, hexavalent.

Le *chlorure manganoux*, MnCl_2 , s'obtient dans la préparation du chlore et se présente en prismes rhomboïdaux obliques, de couleur rose.

Le *chlorure manganique*, Mn^2Cl^6 , s'obtient en dissolvant le sesquioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique refroidi :



L'*oxyde manganoux* ou protoxyde de manganèse, MnO , s'obtient en calcinant le carbonate manganoux ou en réduisant les autres oxydes du manganèse par l'hydrogène.

C'est une poudre verte amorphe, qui s'oxyde facilement à l'air en se transformant en Mn^3O^4 . Son hydrate, $\text{Mn}(\text{OH})^2$, s'obtient en précipitant un sel manganoux par KOH.

Le bioxyde de manganèse, MnO_2 , se trouve dans la nature cristallisé en prismes rhombiques obliques, de couleur noirâtre (*pyrolusite*). On l'emploie pour la préparation de l'oxygène et du chlore.

Le sesquioxyde de manganèse, Mn_2O_3 , existe dans la nature à l'état anhydre (*braunite*) et hydraté (*acerdèse*); traité par les acides, il donne des sels manganoux et dégage de l'oxygène.

L'oxyde salin de manganèse, Mn^3O_4 , se trouve dans la nature et s'appelle *haussmanite*. On l'obtient lorsqu'on prépare l'oxygène par la calcination de MnO_2 .

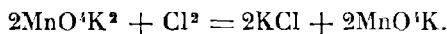
L'acide manganique, MnO^4H_2 , existe dans un certain nombre de sels, mais n'a pas été isolé. Son sel de potassium s'obtient en calcinant le bioxyde de manganèse avec de l'azotate de potassium. On obtient une masse verte qui, traitée par l'eau, donne une liqueur verte. Un excès d'eau décompose le manganate vert et donne du permanganate violet avec dépôt de bioxyde de manganèse :



Les acides produisent la même décomposition : il se fait alors un sel manganoux.

Les alcalis concentrés transforment, au contraire, le permanganate violet en manganate. La facilité avec laquelle ce corps change de couleur lui a fait donner le nom de caméléon minéral.

Le permanganate de potassium, MnO^4K , peut être obtenu en faisant passer un courant de chlore dans une solution de manganate :



Dans l'industrie, on l'obtient en calcinant du bioxyde de manganèse avec KOH et de l'azotate de potassium. C'est un corps cristallisé en prismes rhombiques, de couleur violet noirâtre. Ses solutions sont violettes. C'est un oxydant puissant et souvent employé en chimie organique ; on l'emploie également dans l'industrie pour décolorer les tissus, les éponges, etc.

REMARQUE. — Depuis quelque temps, les composés du manganèse ont acquis une grande importance, parce que, mélangés au minerai de fer, ils donnent des fontes manganésifères très recherchées pour la fabrication du fer et de l'acier.

FER

Fe = 55,9

Historique. — Il est difficile de savoir la date à laquelle on a connu le fer. Il est certain que, après l'âge de pierre, le premier métal connu a été le cuivre et non le fer.

De certains écrits des poètes grecs il résulte que le fer a été connu au moins 1 000 ans avant l'ère chrétienne. Au commencement de l'empire romain, son emploi était très répandu et l'on pratiquait la trempe de l'acier.

Etat naturel. — Le fer est très répandu dans la nature, tant à l'état natif que dans différentes combinaisons. A l'état natif, on le trouve, avec le nickel, dans les pierres météoriques. Récemment, *Daubrée et Stanislas Meunier* ont trouvé le fer natif dans les sables aurifères de Berezovsk, près d'Ekaterinbourg, dans les monts Ourals, sous la forme de grains qui pesaient jusqu'à 30 grammes. Ce fer ne contenait pas de nickel. Parmi les combinaisons les plus importantes, on peut citer les suivantes :

L'*oxyde magnétique de fer*, Fe_3O_4 , de couleur noire, se trouve en Suède et en Norvège. On en fait des fers d'excellente qualité.

Le *sesquioxyde de fer anhydre et cristallisé*, Fe_2O_3 , appelé *fer oligiste*, existe dans l'île d'Elbe et dans les Vosges.

Le *sesquioxyde de fer anhydre amorphe*, Fe_2O_3 , nommé *hématite rouge* lorsqu'il a une structure fibreuse, et *ocre rouge* quand il a une structure terreuse.

Le *sesquioxyde de fer hydraté*, $\text{Fe}^2(\text{OH}^6)$, sous forme d'une poudre jaune nommée *limonite*, ou en masses brunes, qu'on appelle *hématite brune* ; parfois en grains arrondis, isolés ou agglomérés, formant le *fer colithique*.

Le *carbonate de fer*, CO_3Fe , nommé aussi *sidérose* ou *fer spathique*, se trouve dans les Pyrénées, à Saint-Etienne, en Angleterre et en Styrie.

FeS_2 . Le *bisulfure de fer*, nommé *pyrite* ou *marcassite*, suivant le système dans lequel il est cristallisé.

Métallurgie du fer. — Quel que soit le minerai de fer que l'on emploie, à moins qu'il ne soit très riche, on commence par le broyer entre des cylindres cannelés (*fig. 221*). Puis on le soumet au *bocardage* au moyen

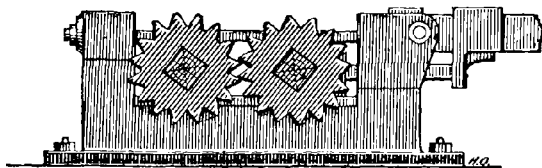
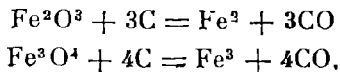


FIG. 221. — Broyage du minerai de fer.

de pilons munis d'une tête en fonte (*fig. 222*). En même temps le minerai pulvérisé est lavé dans un courant d'eau qui entraîne les matières terreuses.

La préparation du fer est basée sur la réduction de ses oxydes par le charbon :



Le charbon employé peut être ou du coke ou du charbon de bois. Mais, comme le fer obtenu ne peut être fondu et aggloméré qu'à tem-

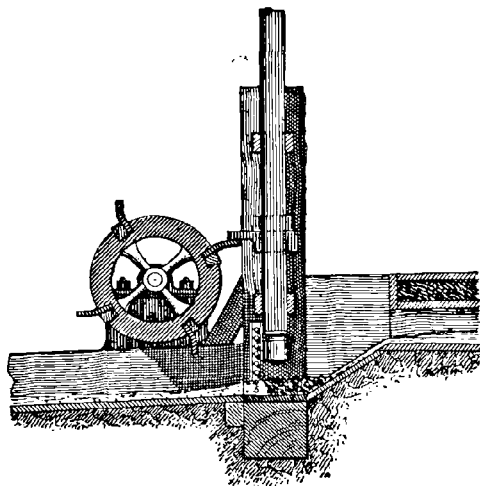


FIG. 222. — Bocardage du minerai de fer.

pérature très élevée, il arrive qu'une partie du métal entre en combinaison avec la silice et l'argile que le minerai contenait encore, en formant un silicate double d'aluminium et de fer (scorie), qui est rejeté et dans lequel on perd jusqu'à 30 p. 100 du fer. On peut empêcher cette perte en mélangeant le minerai avec du carbonate de calcium (*castine*). Dans ce cas, la scorie est formée de silicate d'aluminium et de calcium qui peut être rejeté sans perte de fer. Mais, comme cette scorie est moins fusible que la scorie ferrugineuse, il faut opérer à une température beaucoup plus élevée, de sorte que le fer se combine avec le carbone. On obtient, de cette façon, non pas du fer pur, mais un carbure de fer (*fonte*).

Il résulte de là que l'on peut, dans la métallurgie du fer, employer deux méthodes différentes.

1° *La méthode catalane.* — Cette méthode consiste à réduire le sesquioxyde de fer par le charbon de bois. On l'emploie seulement dans les

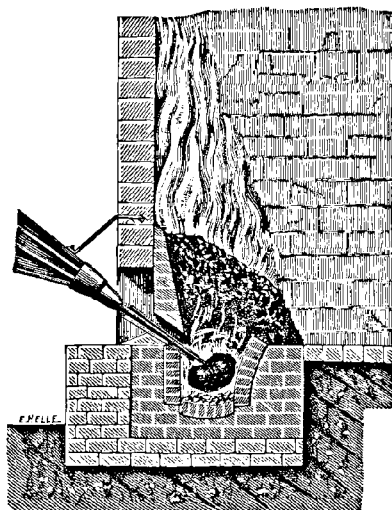


FIG. 223. — Fourneau catalan.

localités où le bois est à bon marché et le minerai riche en fer, comme en Corse, dans les Pyrénées et en Bulgarie à Somacoff (près Sofia). Le minerai mélangé de charbon est introduit dans un creuset carré, puis recouvert d'une couche de charbon (*fig.* 223).

On allume le charbon et on fait arriver un courant d'air par la tuyère.

Voici ce qui se passe dans les fours catalans. Le charbon, en brûlant dans un excès d'air, donne de l'anhydride carbonique qui, en traversant une couche de charbon incandescent, se transforme en CO. Celui-ci réduit le minerai de fer, lui enlève son oxygène et se retransforme en CO².

Dans cette opération, le fer s'agglomère sans fondre, sous forme d'une masse spongieuse (loupe) que, au sortir du creuset, l'on frappe avec un marteau pour la séparer de la scorie liquide (silicate d'aluminium et de fer) dont elle est imprégnée.

On obtient par ce procédé un fer mou, malléable et tenace. Mais, d'autre part, on perd une partie du métal à l'état de scorie.

2° *Méthode des hauts fourneaux*. — La majeure partie du fer se fabrique actuellement par le procédé des hauts fourneaux. Dans ce procédé, afin d'éviter la scorification d'une partie du fer, on ajoute au mélange de minerai et de charbon un fondant qui est du carbonate de calcium (cassité) quand la gangue est siliceuse, ou de la silice (erbue) quand la gangue est calcaire. La scorie est alors formée de silicate d'Al et de Ca retenant peu de fer. Mais, comme cette scorie ne fond qu'à température très élevée, le fer se carbure, et la fabrication du fer comporte, par suite, deux phases :

A. Fabrication de la fonte ;

B. Affinage de la fonte et fabrication du fer.

Fabrication de la fonte. — Les hauts fourneaux dans lesquels on fabrique la fonte se composent de deux troncs de cône réunis par leur grande base (*fig.* 224). Le tronc de cône supérieur s'appelle la *cuve*, il est construit en briques réfractaires. Son orifice supérieur (gueulard) était primitivement ouvert ; actuellement il est fermé et ne s'ouvre que pour la charge, ce qui permet de recueillir les gaz du fourneau ; le tronc de cône inférieur, appelé les *étalages*, est plus court que le premier, il est construit en pierres siliceuses infusibles ; il se continue vers le bas par un cylindre en pierres réfractaires appelé *ouvrage*, dans la paroi duquel passent trois tuyères communiquant avec une machine soufflante. Enfin, au-dessous se trouve le *creuset* : c'est un réservoir de forme carrée, dont l'une des parois est ouverte et porte le nom de *tympe* ; la pierre qui ferme incomplètement cette paroi s'appelle la *dame* : elle se prolonge en avant du haut fourneau par un plan incliné. La paroi du creuset est percée à sa partie inférieure d'un trou de coulée qui est, pendant la marche, fermé par un bouchon d'argile.

La hauteur totale d'un haut fourneau est de 10 mètres environ quand le combustible employé est du charbon de bois ; quand on emploie le coke, qui contient du soufre, on évite la formation de sulfure de fer qui rend le fer cassant, en ajoutant de la chaux ; mais alors il faut chauffer plus fort ; on y arrive en augmentant la hauteur du fourneau jusqu'à 15 ou 18 mètres.

Pour mettre le fourneau en marche, on le remplit de combustible et, après l'avoir allumé par le bas, on fait marcher la soufflerie, puis on introduit par le gueulard des charges alternatives de minerai, de fondant et de charbon.

Marche ascendante des gaz. — Au contact d'un excès d'oxygène amené par les tuyères, le charbon donne de l'anhydride carbonique qui, en s'élevant à travers une couche de charbon incandescent, est réduit à l'état d'oxyde de carbone. Ce gaz réduit à son tour le minerai de fer, qui est chauffé au rouge sombre et se transforme partiellement en CO^2 qui se dégage au gueulard en même temps que de l'hydrogène provenant

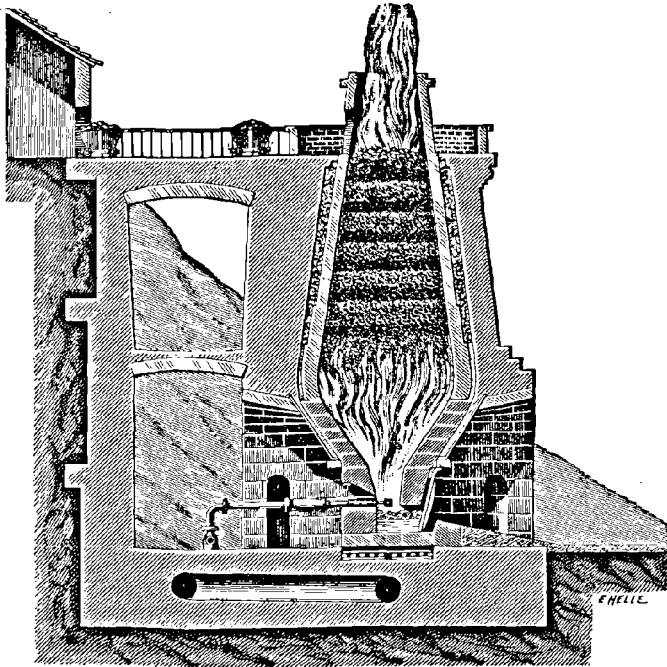


FIG. 224. — Haut fourneau.

de l'action de la vapeur d'eau sur le charbon. Voici la composition des gaz qui s'échappent par le gueulard (Ebelmen) :

Anhydride carbonique	7,15
Oxyde de carbone	23,37
Hydrogène	2,06
Azote	67,42
	<hr/>
	100,00

Dans presque tous les fourneaux actuels, ces gaz, qui sont combustibles, sont recueillis dans le voisinage du gueulard et amenés, par deux gros tuyaux en tôle, dans une chambre en tôle garnie intérieurement de briques réfractaires et divisée elle-même en compartiments par des cloisons en briques. On y amène en même temps de l'air et on allume les gaz, de sorte que, au bout d'une heure ou deux, les parois de la chambre sont portées au rouge. On arrête alors l'arrivée des gaz du fourneau et l'on envoie dans la chambre le vent de la machine soufflante; l'air, en passant sur les parois rougies, absorbe peu à peu la chaleur qu'y avaient abandonnée les gaz du fourneau: cet air arrive donc aux tuyères porté à une haute température, d'où résultent une notable économie de combustible et une marche plus régulière. Dans la pratique, on installe deux chambres identiques, sous le nom de récupérateurs Whitwell, et, pendant que l'une d'elles fonctionne au gaz, l'autre fonctionne au vent.

Marche descendante des matières introduites. — Si nous examinons maintenant ce que deviennent les matières que l'on introduit dans le haut fourneau, nous pourrions partager ce dernier en plusieurs régions: d'abord la partie supérieure, où la température ne dépasse pas 400° et où le minerai perd son humidité: c'est la zone de dessiccation; dans la partie inférieure de la cuve la température est de 1 000° environ, le minerai y est réduit par l'oxyde de carbone. Dans les étalages, la température est de 1 600°: c'est la zone de carburation; le fer mis en liberté se combine au charbon et se transforme en fonte. Cette combinaison se fait probablement par l'intermédiaire du cyanogène. En effet, à cette température élevée, et grâce à la présence de l'oxyde de calcium provenant de la dissociation du calcaire, le charbon et l'azote se combinent: il doit se faire du cyanure de calcium, puis du cyanure de fer et enfin du carbure de fer. A mesure que l'on descend, la température s'élève et dans l'ouvrage (1 800°) toutes les substances (fonte, scorie) sont fondues et tombent goutte à goutte dans le creuset, où la scorie plus légère surnage la fonte. C'est devant l'orifice des tuyères (zone de combustion) que la température est la plus élevée et atteint 2 500°. Mais au dessus il y a une diminution brusque de température par suite de la réduction de CO² par le charbon.

Quand la scorie déborde la dame, elle coule le long du plan incliné où elle se solidifie et forme le *laitier*. Quand le creuset est rempli de fonte en fusion, on enlève le bouchon d'argile qui ferme l'ouverture inférieure, et on reçoit la fonte dans des canaux creusés dans le sable où elle se solidifie sous forme de demi-cylindres appelés *gueuses*.

La fonte est une combinaison de carbone avec le fer. On en connaît plusieurs variétés qui diffèrent par la quantité de carbone, de silicium, de phosphore et de manganèse qu'elles contiennent. On peut les ramener aux deux types suivants:

La *fonte blanche* qui contient approximativement 5 p. 100 de carbone et correspondrait d'après Boussingault à la formule Fe³C. Elle est d'un blanc argentin, friable, dure, ne peut être limée et fond entre 1 050° et 1 100°; sa densité est 7,44-7,84. Elle ne peut être employée pour

le moulage, car elle reste pâteuse ; elle sert particulièrement à la fabrication du fer et de l'acier. Dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorure ferrique et des gaz hydrocarbonés.

La *fonte grise* contient, outre le carbone combiné au fer, un excès de charbon dissous dans le métal auquel il communique une couleur grise.

Cette fonte est granuleuse, peut être forée et limée. Sa densité est 6,79-7,05. Elle fond à 1 200° et devient très fluide. De plus, en se solidifiant, elle augmente de volume. On l'emploie en effet pour confectionner une foule d'objets moulés. Dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorure ferrique, des hydrocarbures et des cristaux de graphite.

Décarburation (affinage) de la fonte pour la préparation du fer. — Le *procédé comtois* (affinage au petit foyer) consiste à chauffer dans un creuset de forme carrée de la fonte blanche (*fig. 225*) mêlée avec du charbon, et à y faire passer un courant d'air puissant qui arrive par une tuyère.

Le carbone de la fonte se transforme en CO^2 et le fer forme une masse compacte. En même temps le silicium et le phosphore se transforment par oxydation en silicates et en phosphates de fer (scories).

On sépare le fer de la scorie en le battant au marteau. On obtient ainsi 76 kilogrammes de fer avec 100 kilogrammes de fonte.

Procédé anglais (puddlage, affinage à la flamme). — Ce procédé consiste à décarburer la fonte en la chauffant au rouge clair dans un four spécial (four à puddler) au moyen de la flamme de la houille. Comme la masse doit être continuellement brassée, *Danks* a remplacé cette opération très pénible par le puddlage mécanique. Pour cela, la fonte est introduite dans un cylindre doublé de briques réfractaires (*fig. 226*) qui tourne autour de son axe, et qui est chauffé par la flamme d'un foyer latéral. On obtient par ce procédé 83 p. 100 de fer.

Le *fer pur* s'obtient en réduisant l'oxyde de fer préparé par la calcination de l'éthanedioate (oxalate) de fer par un courant d'hydrogène à chaud.

Propriétés. — Le fer est un métal blanc, un peu violet, qui cristallise en cubes ou en octaèdres. Il est malléable, ductile, c'est le plus tenace de tous les métaux usuels ; un fil d'un diamètre de 2 millimètres peut porter 250 kilogrammes sans se rompre. Sa densité est 7,84. Quand on le chauffe, il se ramollit et devient pâteux avant de fondre. Sous cette forme, il peut être forgé et se souder à lui-même sans l'intermédiaire

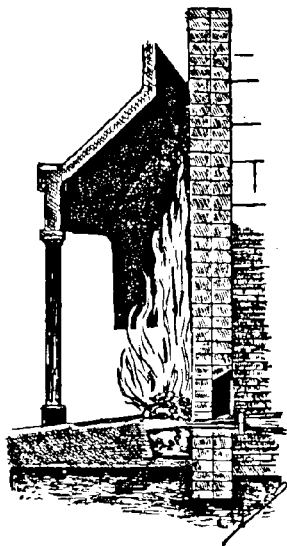


FIG. 225. — Affinage de la fonte, procédé comtois.

d'aucun autre métal. Il fond vers $1\ 500^{\circ}$. En se solidifiant il prend une texture grenue qui devient fibreuse par le martelage. C'est alors qu'il offre le plus de résistance.

Avec le temps sa structure devient cristalline et sa cassure brillante, en même temps il devient cassant et sa ténacité est beaucoup diminuée. C'est pour cela que les constructions en fer doivent être changées au bout de quelque temps parce qu'elles n'ont plus la résistance nécessaire.

De tous les corps le fer a les propriétés magnétiques les plus prononcées; il les perd quand on le chauffe au rouge.

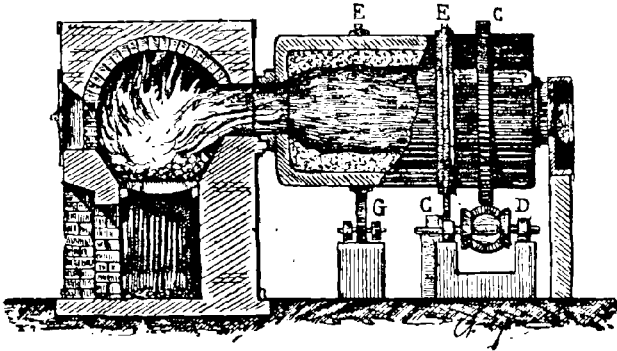


FIG. 226. — Puddlage au four tournant (Danks).

Il se combine directement avec tous les métalloïdes, sauf l'azote. A la température ordinaire le fer reste inaltéré dans l'air sec; dans l'air humide, surtout en présence du bioxyde de carbone, il s'oxyde et donne de la rouille, qui est un hydrate de sesquioxyde de fer contenant un peu d'ammoniaque. Cette oxydation se propage peu à peu de la surface vers l'intérieur et finit par détruire complètement le fer.

Pour préserver le fer de la rouille on recouvre sa surface d'une couche de zinc (fer galvanisé) ou d'une couche d'étain (fer-blanc).

Le fer décompose l'eau au rouge, en se transformant en oxyde magnétique (voir *fig. 4*). C'est le même oxyde qui se forme quand on brûle le fer dans l'oxygène (voir *fig. 57*). Il attaque avec facilité les acides sulfurique et chlorhydrique, en donnant de l'hydrogène (*fig. 5*). L'acide azotique dilué le dissout en donnant de l'azotate de fer, du protoxyde et du bioxyde d'azote; l'acide azotique concentré ne l'attaque pas et même le rend passif.

Le fer préparé en réduisant le chlorure ferrique par l'hydrogène peut absorber jusqu'à 260 volumes d'hydrogène. Projeté, dans cet état, dans l'air il s'allume spontanément (fer pyrophorique).

Le fer combiné avec 0,7 - 1,5 p. 100 de carbone s'appelle *acier*. C'est un corps solide blanc, brillant, plus fusible, plus malléable et plus ductile que le fer. Si on le refroidit lentement après sa fusion, il peut être travaillé comme le fer.

L'acier fortement chauffé, puis refroidi brusquement (trempé) par immersion dans un liquide froid (eau, huile ou mercure) devient très élastique, dur et se brise facilement.

Sa dureté est si grande qu'il raie le verre et ne peut être limé. Sa densité est comprise entre 7,6 et 8,0.

Fabrication de l'acier. — On le prépare soit en décarburant incomplètement la fonte, soit en carburant le fer. Dans le premier cas, on obtient l'acier *naturel*, l'acier *puddlé* et l'acier *Bessemer*; dans le second cas, l'acier de *cémentation*.

L'acier *naturel* s'obtient en décarburant, dans un four chauffé au gaz, des fontes contenant du manganèse et obtenues avec du charbon de bois. On y ajoute de l'oxyde de fer qui se détache du fer quand on le bat (oxyde des battitures).

L'acier *puddlé* s'obtient en affinant partiellement les mêmes fontes manganésifères dans les fours de puddlage. Il est inférieur, comme qualité, au premier.

L'acier *Bessemer* s'obtient en introduisant jusqu'à 10 000 kilogrammes de fonte siliceuse dans un creuset de fer doublé de briques réfractaires (fig. 227) qui peut se mouvoir autour de son axe et qu'on appelle *convertisseur Bessemer*. On introduit, par la partie inférieure, un courant d'air qui oxyde le silicium, le carbone, etc.

On ajoute ensuite de la fonte contenant du manganèse (*Spiegelisen*) et cinq minutes après l'acier est coulé. Le manganèse débarrasse l'acier des traces de silicium. En effet, le manganèse dégage, en se combinant au silicium, plus de chaleur que le fer; de plus, la formation des oxydes et du silicate de manganèse dégage plus de chaleur que la formation des composés correspondants du fer. Quant au charbon de la fonte manganésifère, il carbure tout le fer en le transformant en acier.

L'acier de *cémentation* se prépare en chauffant au rouge des barres de fer recouvertes de charbon, de matières animales, de cendres et de sel. Après 12 jours de chauffe l'acier est préparé.

Usages. — Le fer, la fonte et l'acier sont tellement employés dans l'industrie que sans eux aucune civilisation ne serait possible. On a dit avec raison qu'un pays produit et emploie d'autant plus de fer que la civilisation y est plus avancée.

Le fer s'emploie dans la construction des charpentes, des coques de

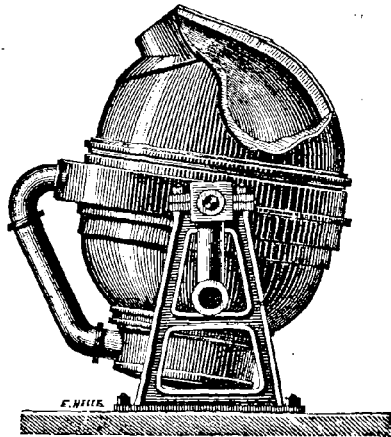


FIG. 227. — Convertisseur Bessemer.

navires, dans la fabrication des tubes, des clous et autres menus objets. Pour ce dernier usage, on remplace de plus en plus le fer par la *fonte malléable* obtenue en chauffant la fonte grise avec de l'oxyde ferrique, de l'oxyde de manganèse et de la cendre d'os.

L'acier, qui présente plus de résistance que le fer, s'emploie dans la fabrication des essieux de voitures, des canons de fusil. Les rails de chemins de fer se font avec un fer aciéreux contenant du phosphore.

L'acier fondu, plus homogène, sert à faire des outils, des instruments de chirurgie, etc.

Le fer forme deux sortes de sels : les sels *ferreux*, dans lesquels entre l'atome de fer bivalent Fe^{II} ; et les sels *ferriques* dans lesquels entre le double atome de fer ($\text{Fe}^{\text{IV}} - \text{Fe}^{\text{IV}}$)^{VI}, qui est hexavalent.

Les solutions des premiers sont vertes; les sels ferriques sont rouges.

Le *chlorure ferreux*, FeCl^2 , s'obtient anhydre en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur du fer porté au rouge. C'est un corps blanc nacré. On l'obtient hydraté $\text{FeCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique. Après concentration, il se dépose par refroidissement des prismes vert clair.

Le *chlorure ferrique* Fe^2Cl^6 s'obtient anhydre en faisant passer un courant de chlore sur des pointes de fer. La combinaison a lieu avec incandescence et l'on obtient par sublimation des lamelles hexagonales qui sont rouges par transparence. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il coagule l'albumine et le sang, aussi s'emploie-t-il en médecine comme hémostatique.

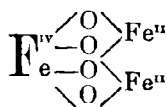
On l'obtient hydraté en dissolvant le fer dans l'eau régale ou en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de chlorure ferreux.

L'*oxyde ferreux*, FeO , se prépare en réduisant le sesquioxyde de fer par l'oxyde de carbone ou l'hydrogène. C'est une poudre noire qui s'oxyde facilement à l'air. Son hydrate $\text{Fe}(\text{OH})^2$ s'obtient en traitant un sel ferreux par la potasse : on obtient un précipité blanc qui verdit immédiatement au contact de l'air et prend ensuite une couleur brun rougeâtre parce qu'il s'oxyde et se transforme en hydrate ferrique $\text{Fe}(\text{OH})^3$.

L'*oxyde ferrique*, Fe^2O^3 , est très répandu dans la nature. On peut l'obtenir en calcinant le sulfate ferrique bihydraté (voir page 131). Il est rouge brun et s'appelle *colcotar*. On l'emploie pour les peintures en rouge et pour le polissage des métaux.

L'*hydrate ferrique*, $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$, s'obtient en traitant un sel ferrique par l'ammoniaque.

L'*oxyde magnétique*, Fe^3O^4 , se trouve dans la nature et se prépare en brûlant le fer dans l'oxygène. C'est lui qui constitue les aimants naturels. Il peut être considéré comme un *ferrate ferreux*; c'est un oxyde salin comme le minium (voir p. 289).

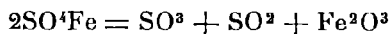


L'*acide ferrique*, $\text{FeO}^2(\text{OH})^2$, n'a pas été isolé. Mais on connaît son sel de potassium : $\text{FeO}^2(\text{OK})^2$, ferrate de potassium. Ce sel se présente en cristaux prismatiques de couleur rouge foncé. Il est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge.

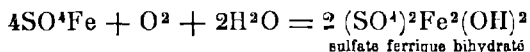
Le *sulfure ferreux*, FeS , existe dans le fer météorique et peut être préparé en fondant de la limaille ou des morceaux de fer avec du soufre. Il sert à la préparation de l'hydrogène sulfuré (page 110).

Le *bisulfure de fer*, FeS^2 , est très répandu dans la nature. C'est un corps dimorphe ; cristallisé dans le système cubique, il s'appelle *pyrite martiale*, et cristallisé dans le système du prisme rhombique droit, de couleur jaune verdâtre, il s'appelle pyrite blanche ou *marcassite*. Cette variété est plus oxydable que la première.

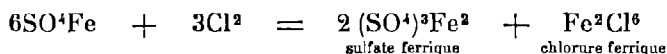
Le *sulfate ferreux*, ou vitriol vert, $\text{SO}^4\text{Fe} + 7\text{H}^2\text{O}$, s'obtient en calcinant les pyrites à l'air ou en traitant les résidus du fer par l'acide sulfurique impur provenant par exemple de l'épuration des huiles. Il est cristallisé en prismes rhombiques obliques, de couleur vert émeraude ; chauffé à 300° il perd toute son eau et devient blanc. Au rouge sombre il se décompose ainsi :



Il s'oxyde avec une très grande facilité en se transformant en sulfate ferrique bihydraté et se colorant en rouge jaunâtre :

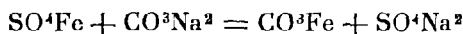


Cette oxydation se fait plus facilement sous l'influence de l'acide azotique ou du chlore :

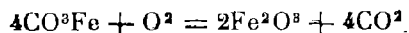


On l'emploie dans la fabrication de l'encre, pour désinfecter les fosses d'aisances, dans la teinture comme base des couleurs noires, dans la fabrication du bleu de Prusse, etc.

Le *carbonate ferreux*, CO^3Fe , existe dans la nature cristallisé en rhomboédres et s'appelle *fer spathique* ou *sidérose*. On le trouve surtout en Angleterre près des dépôts de charbon. C'est un minerai de fer très estimé. On peut le préparer en précipitant le sulfate ferreux par le carbonate de sodium.



Ce précipité blanc, amorphe, au contact de l'air, absorbe rapidement l'oxygène, dégage CO^2 et se transforme en sesquioxyde de fer :



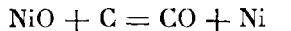
On l'emploie en médecine comme préparation ferrugineuse, il est en effet facilement dissous par les acides de l'estomac. Il existe dans les eaux ferrugineuses.

NICKEL

$$\text{Ni} = 58,6$$

Le nickel a été découvert par *Cronstedt*, en 1751, dans l'arséniure de nickel ou *nickeline*. Il existe encore dans la nature à l'état de sulfoarséniure $\text{NiS}^2\text{NiAs}^2$, de carbonate basique et de silicate de magnésium et de nickel : *garniérite* ou *numéite*. Il existe des gisements importants de ce dernier en Nouvelle-Calédonie, où on l'exploite pour la préparation du nickel.

Préparation. — Le nickel se prépare en réduisant l'oxyde de nickel par le charbon :



Propriétés. — C'est un métal d'un blanc jaunâtre, ductile et malléable. C'est après le manganèse le plus dur des métaux. Sa ténacité est plus grande que celle du fer; un fil de nickel d'un millimètre de diamètre peut porter 90 kilogrammes. Il est magnétique à la température ordinaire et perd cette propriété à 250°. Sa densité est 8,8. Il fond un peu plus difficilement que le fer. Il ne s'oxyde à l'air qu'à température élevée. A chaud, il se combine directement avec le chlore, le soufre et l'arsenic ainsi qu'avec le carbone en donnant une sorte de fonte.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique le dissolvent difficilement; l'acide azotique dilué le dissout mieux. Plongé dans l'acide azotique concentré il devient passif comme le fer. L'oxyde de nickel réduit par l'hydrogène donne une poussière pyrophorique. Le nickel forme, comme le fer, deux sortes de sels; ainsi l'on connaît :



Emploi. — Le nickel s'emploie en Allemagne, en Belgique et en Suisse, pour faire la monnaie de billon; il entre dans la composition de divers alliages comme le *packfong*, le *maillechort* (voir page 284), etc.

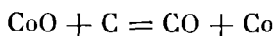
Le sulfate double de nickel et d'ammonium s'emploie pour nickeler le fer par voie galvanoplastique; le nickel est en effet moins altérable que le fer.

COBALT

$$\text{Co} = 58,6$$

Le cobalt a été découvert par *G. Brault*, ingénieur suédois, en 1733, dans le sulfo-arséniure de cobalt. Il existe dans la nature à l'état d'arséniure (CoAs^2) ou *smalline* et de sulfo-arséniure ($\text{CoS}^2\text{CoAs}^2$) ou *cobaltine*. Il est presque toujours associé au fer et au nickel.

Préparation. — On le prépare comme le nickel :



Il est blanc d'argent, très malléable, de densité 8,6. Il est deux fois plus tenace que le fer. Un fil de 1 millimètre de diamètre peut porter 115 kilogrammes. Il se combine facilement avec le chlore, le soufre et l'arsenic.

Les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent difficilement ; il est dissous plus facilement par l'acide azotique dilué. Il devient passif dans l'acide azotique concentré.

Préparé par la réduction de son oxyde par l'hydrogène, il retient 100 fois son volume de ce gaz et devient pyrophorique.

Il forme des sels qui sont rouges pour la plupart.

L'*oxyde de cobalt*, CoO , est un corps de couleur vert olive et son hydrate $\text{Co}(\text{OH})_2$ est rouge.

Dissous dans le borax fondu il le colore en bleu. Il donne avec l'oxyde de manganèse un composé de couleur rouge, avec l'oxyde d'aluminium un composé bleu (*bleu Thénard*) et avec l'oxyde de zinc un composé vert (*vert de Rihmann*).

PLATINE

Pt = 194,3

Historique. — Le platine a été découvert en 1735 dans les sables aurifères du fleuve *Pinto* (Amérique du Sud). Le nom de platine est le diminutif du mot *plata*, qui signifie *argent* en espagnol. Il a été apporté en Europe en 1741.

Etat naturel. — Il existe dans la nature à l'état natif et cristallisé, mélangé avec du sable qui provient de la désagrégation des roches anciennes (syénite, serpentine, etc.) ; il est associé avec l'or, l'argent, le cuivre, l'osmium d'iridium, l'oxyde magnétique de fer, le titanate de fer, etc. On le trouve au Brésil, à Bornéo, à Haïti, en Birmanie ; en 1825, il a été trouvé sur les deux versants de l'Oural. Plus tard on a constaté sa présence en Californie, au Canada et en Australie.

Les minerais les plus riches contiennent 80 p. 100 de platine, ceux de l'Oural renferment 76 p. 100 de platine, 11,7 p. 100 de fer, 4 p. 100 d'iridium, 1,4 p. 100 de palladium, 4 p. 100 de cuivre, 0,50 p. 100 d'osmium d'iridium, ainsi que des traces de rhodium et de ruthénium.

Préparation. — Le minerai est traité d'abord par le mercure qui dissout l'or et l'argent. Quand on a séparé l'amalgame complexe, on fond le minerai dans un creuset de terre avec parties égales de plomb et de galène (PbS). Le fer et le cuivre se transforment en sulfures que l'on enlève, tandis que le platine et les autres métaux qui l'accompagnent se dissolvent dans le plomb. Cet alliage est alors grillé dans un courant d'air, ce qui enlève l'excès de plomb à l'état d'oxyde fondu, et enfin traité par l'eau régale concentrée.

Le plomb est transformé en chlorure insoluble et la solution, qui contient à l'état de chlorures le platine et ses congénères, est évaporée à sec, le résidu est calciné pour en séparer l'oxyde d'osmium volatil et transformer le tétrachlorure de palladium en bichlorure insoluble. Enfin, on reprend par l'eau et on ajoute à la solution filtrée du chlorure d'ammonium. On obtient ainsi un précipité jaune rougeâtre de chlorure double de platine et d'ammonium $2\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{PtCl}^4$, qui contient aussi un peu de sel d'iridium ($2\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{IrCl}^4$).

Le mélange calciné se transforme en un corps, poreux de couleur cendrée, qui est le *platine en éponge*, ou mousse de platine.

Autrefois, pour préparer le platine métallique au moyen de la mousse de platine, on introduisait cette dernière dans un moule d'acier dans lequel on la comprimait fortement. Puis le métal ainsi obtenu, chauffé au rouge blanc, était martelé et laminé (procédé Wollaston). Sainte-Claire Deville a simplifié ce procédé long et pénible en fondant la mousse de platine dans un creuset en chaux vive.

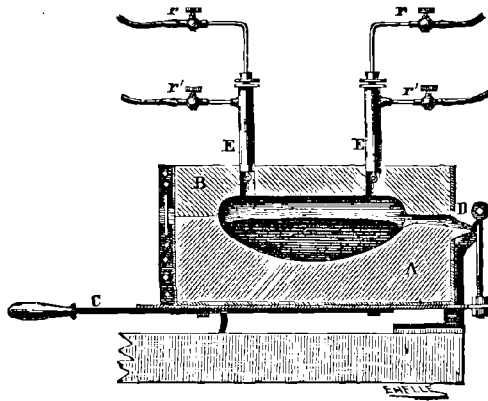


FIG. 228. — Fusion du platine.

La figure 228 représente ce creuset qui est chauffé par la flamme du gaz d'éclairage alimentée par de l'oxygène. La chaux du creuset absorbe les oxydes des métaux étrangers, et le métal est coulé dans des lingotières. Cette fusion constitue un véritable affinage.

Le platine ainsi préparé contient toujours de l'iridium, qui lui donne une plus grande dureté et une plus grande résistance aux réactifs chimiques.

En fondant directement le minerai de platine dans le même creuset en chaux, et en remplaçant le gaz de l'éclairage par l'hydrogène on obtient un alliage de platine, d'iridium et de rhodium qui remplace avantageusement le platine dans la plupart de ses usages.

Pour fondre 1 kilogramme de platine on emploie 120 litres de gaz et 60 litres d'oxygène.

Propriétés. — Le platine est un métal blanc cendré, très mou, ductile, malléable et tenace. Sa densité est 21,4. Il fond à 1770°; comme l'argent, il absorbe l'oxygène et roche par refroidissement.

Le platine est très poreux et condense les gaz dans ses pores. Cette propriété est surtout très développée dans la mousse de platine. Quand on introduit un fragment d'éponge de platine dans un mélange de 2 volumes d'H et un volume d'O, la chaleur que dégage la condensation du gaz est suffisante pour porter le métal au rouge et pour provoquer la combinaison des gaz avec explosion.

Le *noir de platine* (qui s'obtient en précipitant le chlorure de platine par la potasse et le sucre ou l'éthanol) condense jusqu'à 250 volumes d'oxygène et 745 volumes d'hydrogène. Sa température peut s'élever assez pour que l'hydrogène s'allume (voyez fig. 26).

En présence du noir de platine et de l'air, l'éthanol (alcool) s'oxyde et peut même s'allumer; il se fait de l'éthanol (aldéhyde) et même de l'acide éthanoïque.

Le platine métallique chauffé au rouge est traversé facilement par les gaz (fig. 17).

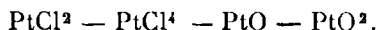
Le platine ne s'oxyde à aucune température; cependant l'emploi des creusets et des capsules de platine exige certaines précautions, car ce métal se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore et le silicium, ainsi qu'avec les métaux facilement fusibles comme le zinc et le plomb.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique n'ont aucune action sur le platine. Son dissolvant est l'eau régale.

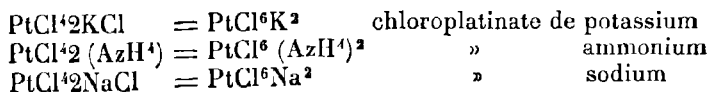
L'hydrate de potassium et l'hydrate de lithium le dissolvent également en le transformant en platinite de potassium ou de lithium: $PtO.(OK)^2$.

Emploi. — On l'emploie pour la fabrication de différents vases de laboratoire: capsules, creusets, tubes, etc.; il sert à faire les alambics dans lesquels on distille l'acide sulfurique.

Suivant les circonstances le platine est bivalent ou tétravalent; aussi donne-t-il deux sortes de dérivés, ainsi l'on connaît:



Le *tétrachlorure de platine*, $PtCl^4$, s'obtient en dissolvant le platine dans l'eau régale. C'est un corps de couleur rouge brun, très soluble dans l'eau il donne avec les chlorures alcalins des sels doubles appelés chloroplatinates, comme:



Ces corps peuvent être considérés comme des sels de l'acide chloroplatinique PtCl^6H^2 , que l'on obtient en traitant une solution de PtCl_4 par HCl :



Cet acide est cristallisé en prismes déliquescents de couleur brun rougeâtre. La substitution des différents métaux à l'hydrogène de cet acide donne les chloroplatinates.

Le chlorure de platine sert, en chimie analytique, pour distinguer les sels de potassium et d'ammonium des sels de sodium. En effet, les deux premiers donnent, avec le chlorure de platine, un précipité cristallin, insoluble dans l'eau, tandis que le chloroplatinate de sodium est soluble.

Coup d'œil général sur les éléments et leurs combinaisons

Il est impossible de tirer une conclusion générale relativement aux corps simples et aux nombreux composés auxquels ils donnent naissance, sans avoir tout d'abord étudié les propriétés de ces corps. Aussi est-ce à cette place seulement que des considérations générales peuvent être utilement exposées et bien comprises.

Nomenclature chimique. — En étudiant les corps compris dans les trois groupes distingués plus haut, nous avons vu qu'ils peuvent se combiner avec l'oxydride une ou plusieurs fois, suivant leur valence, pour donner naissance à des *hydrates* (voir pages 40 et 109).

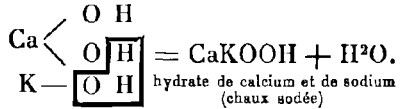
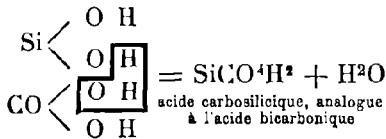
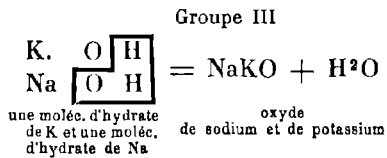
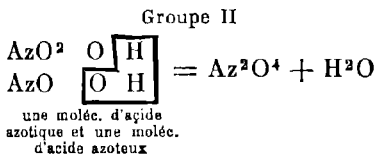
Ainsi nous avons :

Groupe I	Groupe II	Groupe III
HOH	Cl OH	K OH
	S (OH) ²	Ca (OH) ²
	Ph (OH) ³	Au (OH) ³
	Si (OH) ⁴	Pt (OH) ⁴
	Ph (OH) ⁵	Va (OH) ⁵
	S (OH) ⁶	Fe ² (OH) ⁶

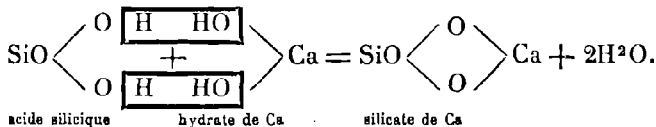
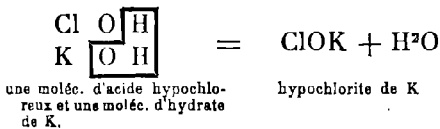
Tous ces hydrates peuvent perdre en tout ou en partie leur hydrogène et leur oxygène sous forme d'eau en donnant naissance à d'autres hydrates plus simples ou à des oxydes.

		Déshydratations		
		Première	Deuxième	Troisième
Groupe I	HOH	—	—	—
Groupe II	ClOH	Cl ² O	—	—
	S(OH) ²	SO	—	—
	Ph(OH) ³	PhO(OH)	Ph ² O ³	—
	Si(OH) ⁴	SiO(OH) ²	Si O ²	—
	Ph(OH) ⁵	PhO(OH) ³	Ph O ² (OH)	Ph ² O ⁵
	S(OH) ⁶	SO(OH) ⁴	SO ² (OH) ²	SO ³
Groupe III	KOH	K ² O	—	—
	Ca(OH) ²	CaO	—	—
	Au(OH) ³	AuO(OH)	Au ² O ³	—
	Pt(OH) ⁴	PtO(OH) ²	Pt O ²	—
	Va(OH) ⁵	VaO(OH) ³	Va O ² (OH)	Va ² O ⁵
	Fe ² (OH) ⁶	Fe ² O(OH) ⁴	Fe ² O ² (OH) ²	Fe ² O ³

Cette déshydratation partielle ou totale peut avoir lieu aussi entre deux hydrates différents du même groupe, comme :



La déshydratation partielle ou totale peut enfin se produire entre deux hydrates de groupes différents.



Cependant les hydrates de ces groupes diffèrent entre eux par certains caractères particuliers.

Ainsi, l'hydrate du premier groupe H²O est un *corps neutre*, c'est-à-

dire qu'il n'a aucune action sur le tournesol bleu ou rouge : c'est un corps insipide.

Les hydrates du deuxième groupe ou hydrates des métalloïdes rougissent le tournesol bleu, ils ont un goût âcre et s'appellent *acides*.

Les hydrates du troisième groupe, ou hydrates des métaux, ramènent au bleu le tournesol rouge; ils ont, en général, un goût particulier (de lessive) et portent le nom de *bases*.

On appelle *oxydes* les produits qui résultent de la déshydratation complète des acides ou des bases; les premiers s'appellent *oxydes des métalloïdes (anhydrides acides)*; les autres, *oxydes des métaux (anhydrides basiques)*.

Les corps qui résultent de la déshydratation de deux molécules, l'une acide et l'autre basique, sont appelés *sels*.

Acides. — Chaque corps du II^e groupe, ayant une valence variable, peut donner naissance à plusieurs acides. Les noms que l'on donne à ces corps pour les distinguer ne sont pas absolument généraux et nous avons pu voir que des corps analogues ont souvent des noms différents, par exemple : l'acide azotique, AzO^3H , et l'acide métaphosphorique, PhO^3H .

Quand un métalloïde donne naissance à deux acides, le nom du plus riche en oxygène est terminé par le suffixe *ique*; celui du moins riche par *eux*, par exemple : AzO^3H , acide *azotique*, et AzO^2H , acide *azoteux*.

Si le nombre des acides est plus grand, les plus riches en oxygène ont des noms qui commencent par le préfixe *hyper* ou *per* et les moins riches par *hypo*, comme :

ClOH	acide <i>hypochloreux</i> .	ClO^3H	acide chlorique.
ClO^2H	» <i>chloreux</i> .	ClO^4H	» <i>perchlorique</i> .

Les sels dérivés des acides terminés en *ique* reçoivent la terminaison *ate*, ceux qui dérivent des acides terminés en *eux* se terminent en *ite*, exemple :

ClOH	hypochlorite de potassium	ClO^2Na	chlorate de sodium.
ClO^2Na	chlorite de sodium.	ClO^4K	perchlorate de potassium.

Nous avons vu que l'hydrogène de l'oxhydrile d'un acide peut être remplacé par un métal monovalent. Cette substitution peut avoir lieu autant de fois que la molécule contient d'oxhydriles. Quand l'acide contient un seul oxhydrile, la substitution ne peut avoir lieu qu'une seule fois et l'acide s'appelle *monobasique*; quand il contient deux oxhydriles, l'acide est dit *bibasique*; avec 3 il est *tribasique*, etc.

Acides monobasiques	bibasiques	tribasiques	tétrabasiques, etc.
$\text{Cl} (\text{OH})$	$\text{S} (\text{OH})^2$	$\text{Bo} (\text{OH})^3$	$\text{Si} (\text{OH})^4$
$\text{AzO} (\text{OH})$	$\text{CO} (\text{OH})^2$	$\text{PhO} (\text{OH})^3$	$\text{Ph}^2\text{O}^3 (\text{OH})^4$
$\text{PhO}^2 (\text{OH})$	$\text{SO}^2 (\text{OH})^2$		
$\text{MnO}^3 (\text{OH})$	$\text{Bo}^4\text{O}^5 (\text{OH})^2$		

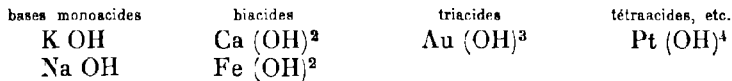
Il existe encore des corps, qui, quoique privés d'oxygène, ont cependant des caractères acides, bien qu'ils soient formés seulement des éléments des familles I et II du 1^{er} groupe (F, Cl, Br, I, S, Se, Te) unis avec l'hydrogène. Ainsi nous avons l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfhydrique H²S, etc.

Leur hydrogène peut être remplacé par des métaux, absolument comme celui des acides oxygénés. Ces corps s'appellent *acides hydrogénés* ou *hydracides*. Ils peuvent être, suivant le nombre des atomes d'hydrogène de leur molécule *mono* ou *bi-basiques*.



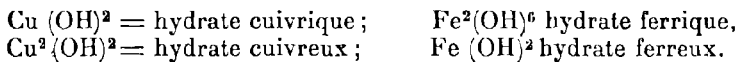
Leurs noms se forment en ajoutant la terminaison *hydrique* à la fin du nom du métalloïde qui entre dans leur molécule : acides *chlorhydrique*, *sulfhydrique*, etc.

Bases. — Les corps du III^e groupe, ayant une valence variable, peuvent se combiner avec un ou plusieurs oxhydriles pour donner naissance à des *bases*. Chacun des groupes OH peut être remplacé par un élément du groupe II ou par un radical acide [(AzO)¹, (AzO²)¹, (SO²)¹¹¹, (PhO)¹¹, etc.], pour former des sels. Quand la base contient un seul oxhydrile, la substitution ne peut avoir lieu qu'une fois et l'hydrate est une *base monoacide*; quand elle contient deux oxhydriles, elle est *biacide*, avec trois *triacide*, etc. :

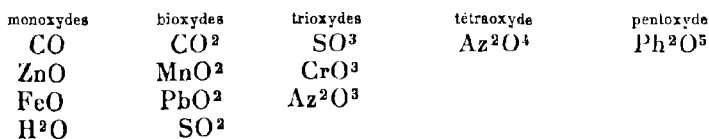


Ces bases se nomment ordinairement *hydrates*; ainsi l'on dit : hydrate de *potassium* ou *hydrate potassique* KOH, hydrate de calcium ou *calcique* Ca (OH)², etc.

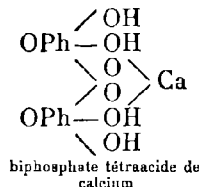
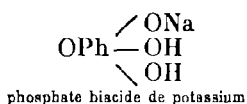
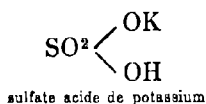
Comme certains métaux forment plusieurs hydrates, on donne, afin de les distinguer, au plus riche en oxygène la terminaison *ique* et au moins riche la terminaison *eux*, ainsi :



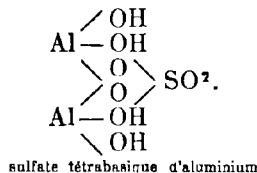
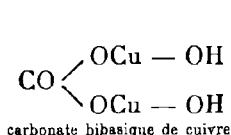
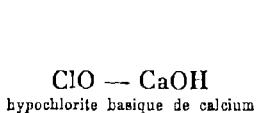
Les *oxydes* sont de plusieurs sortes, ils tirent normalement leur nom du nombre des atomes d'oxygène qui entrent dans la molécule, comme :



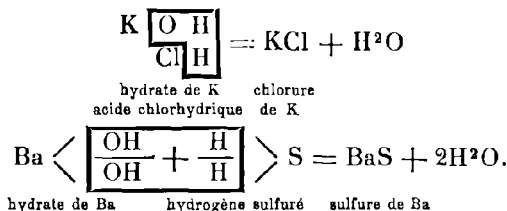
oxydrides acides restés dans sa molécule, exemple :



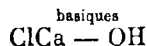
Quand, au contraire, la molécule de la base contient un plus grand nombre d'oxydrides que celle de l'acide, le sel s'appelle *basique*; et, suivant le nombre des oxydrides restés, il s'appelle *monobasique*, *bibasique*, etc.



Les *hydracides* donnent des sels absolument comme les acides oxygénés par la substitution des métaux à l'hydrogène de leur molécule: leurs sels s'appellent *chlorures*, *bromures*, *sulfures*, etc.



Ces sels peuvent être *neutres*, *acides* ou *basiques*, absolument comme les sels des acides oxygénés :



Si un corps produit plusieurs combinaisons avec Cl, Br, I, S, etc., pour les distinguer on donne à chacune d'elles un nom qui rappelle le nombre des atomes des éléments qui se trouvent dans la molécule,

comme :

SnCl^2	= bichlorure d'étain	FeS	= monosulfure de fer.
S^2Cl^4	= tétrachlorure d'étain	FeS^2	= bisulfure de fer.
PhI^3	= triiodure de phosphore	Fe^2Cl^6	= hexachlorure de fer.
PhCl^5	= pentachlorure de phosphore	FeCl^3	= bichlorure de fer.
As^2S^2	= bisulfure d'arsenic		—
Sb^2S^3	= trisulfure d'antimoine	Au^2S^3	= trisulfure d'or,

Lois qui régissent les décompositions des sels

Dès la fin du siècle dernier Berthollet (1748-1822) s'était occupé de découvrir les lois qui président aux décompositions des sels; il était arrivé à énoncer un certain nombre de lois qui, pour n'être pas absolument générales, n'en permettent pas moins de prévoir, dans un certain nombre de cas, le sens des réactions qui se passent entre les sels et les acides, les bases ou d'autres sels.

Berthollet avait remarqué que :

Si l'on mélange deux solutions salines, par exemple une solution de chlorure de sodium avec une solution d'azotate de potassium, la liqueur contient, outre les deux sels primitifs, du chlorure de potassium et de l'azotate de sodium. Les proportions dans lesquelles se forment ces deux derniers sels dépendent de la température, de la solubilité de chacun d'eux et aussi, d'après Berthollet, de la quantité de chacun des deux sels que l'on mélange. Il s'établit donc entre les quatre corps en présence un équilibre qui dépend des circonstances dans lesquelles se passe la réaction. Il se produit des phénomènes analogues quand on mélange un acide ou une base avec une solution saline.

Mais que l'un des quatre corps en présence vienne à disparaître par suite de son insolubilité ou de sa volatilité dans les conditions de l'expérience, l'équilibre sera détruit et une nouvelle décomposition se produira jusqu'à ce qu'elle soit complète. Ainsi, au lieu d'azotate de potassium, prenons de l'azotate d'argent : il se forme dans ce cas du chlorure d'argent insoluble qui quitte la solution en se précipitant.

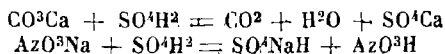
Dans ce cas, la réaction continue jusqu'à ce que tout le chlore et tout l'argent soient éliminés si le chlorure de sodium est en excès.

C'est en partant de cette remarque que Berthollet a énoncé les lois suivantes, que l'on désigne encore maintenant sous le nom de *lois de Berthollet*.

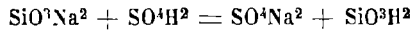
Lois de Berthollet. — A. Action des acides sur les sels

a. Un sel est complètement décomposé par un acide quand ce dernier est plus fixe que l'acide du sel.

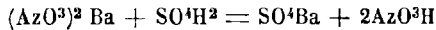
Ex. :



b. Un sel est complètement décomposé par un acide quand l'acide du sel est insoluble.

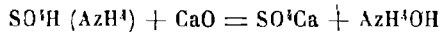


c. Un sel est complètement décomposé par un acide, quand par leur réaction mutuelle il peut se former un composé insoluble :

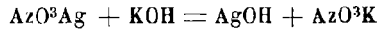


B. Action des bases sur les sels

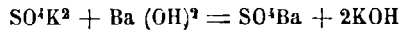
a. Un sel est décomposé complètement par une base quand la base du sel est volatile :



b. Un sel est décomposé complètement par une base soluble quand la base du sel est insoluble :

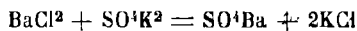
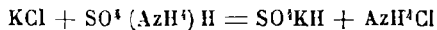


c. Un sel est complètement décomposé par une base quand, par suite de leur réaction mutuelle, il peut se former un composé insoluble :



C. Action des sels sur les sels

Deux sels peuvent se décomposer réciproquement quand, de l'échange de leurs acides et de leurs bases, il résulte un sel volatil ou insoluble dans les circonstances de l'expérience.



Les lois précédentes, suffisantes pour prévoir les décompositions des sels dans un grand nombre de réactions dans lesquelles intervient soit l'insolubilité, soit la volatilité de l'un des composés, sont en contradiction avec les faits dans une foule d'autres réactions, parmi lesquelles on peut citer les suivantes :

1° Action des acides. — L'acide oxalique (éthanedioïque) devrait, d'après les lois de Berthollet, décomposer le chlorure mercurique, parce que l'oxalate (éthanedioate) de mercure est insoluble. Or, c'est au contraire l'acide chlorhydrique qui décompose l'oxalate de mercure.

L'acide tartrique (butanediol-dioïque) devrait décomposer le sulfate de calcium qui est bien plus soluble que le tartrate : c'est au contraire l'acide sulfurique qui décompose le tartrate de calcium.

D'autre part, un sel peut être décomposé complètement par un acide lors même qu'il n'y a pas de précipité ou que l'un des composés ne se dégage pas.

L'acide sulfurique décompose les carbonates même lorsque l'acide carbonique reste dissous.

L'acide chlorhydrique décompose le borate de sodium, même quand l'acide borique ne se précipite pas.

2° *Action des bases.* — L'ammoniaque ne décompose pas le chlorure de calcium, quoique l'hydrate de Ca soit très peu soluble.

La potasse devrait décomposer le cyanure de mercure à cause de l'insolubilité de l'hydrate de mercure; c'est, au contraire, l'oxyde de mercure qui décompose le cyanure de potassium.

D'autre part, la soude décompose le chlorure d'ammonium, lors même que l'ammoniaque reste dissoute.

3° *Action des sels.* — L'oxalate (éthanedioate) de potasse devrait décomposer le chlorure mercurique parce que l'oxalate de mercure est insoluble; au contraire, le chlorure de potassium décompose l'oxalate de mercure.

Quand on mélange une solution d'acétate (éthanoate) de sodium avec du chlorure ferrique, on n'observe aucun précipité, aucun corps ne se dégage; cependant la décomposition mutuelle des deux sels est complète, ainsi qu'on peut le constater au moyen des propriétés optiques de la liqueur.

La véritable explication des réactions précédentes réside dans la considération des échanges d'énergie qui se passent entre les corps mis en présence. Seules, les lois thermochimiques peuvent non seulement nous expliquer ces décompositions, mais encore nous faire prévoir le sens dans lequel elles se produiront.

Cette manière de voir n'a pu être soumise au contrôle de l'expérience que du jour où, grâce aux travaux de Berthelot, Thomsen et de leurs élèves, un nombre suffisant de données thermochimiques ont été établies, et du jour où le perfectionnement des méthodes calorimétriques a permis de mesurer les plus petites quantités de chaleur mise en jeu dans les réactions.

Or, si l'on reprend les unes après les autres les différentes réactions citées plus haut, aussi bien celles qui sont conformes aux lois de Berthelot que celles qui sont en contradiction avec ces lois, l'expérience permet de constater que toutes ces réactions présentent cette particularité commune, c'est qu'elles s'effectuent avec dégagement de chaleur.

Elles satisfont donc au principe du travail maximum (voir page 21).

Par conséquent, lorsque entre les corps mis en présence il pourra se produire deux réactions opposées, c'est celle qui dégage le plus de chaleur qui se produira nécessairement.

Jusqu'à présent un petit nombre de réactions seulement font exception à ce principe, que l'on veut jusqu'à nouvel ordre considérer comme général.

Classification des éléments. — L'établissement d'une classification naturelle des corps simples a tenté les efforts des savants, aussitôt que l'on eut accumulé une somme suffisante de connaissances relatives aux éléments eux-mêmes et à leurs composés. Il faut savoir reconnaître que les bases de cette classification sont actuellement encore à trouver.

En 1832, Dumas, se fondant principalement sur l'état de condensation des éléments dans leurs composés hydrogénés, est arrivé à grouper les métalloïdes et quelques éléments métalliques en 6 familles d'une remarquable homogénéité. C'est cette classification qui a été adoptée au début pour les corps simples des groupes I et II.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX DE THÉNARD (modifiée)

MÉTAUX COMMUNS					MÉTAUX PRÉCIEUX		
MÉTAUX INTERMÉDIAIRES					7 ^e SECTION	8 ^e SECTION	
1 ^{re} SECTION 1 ^o S'oxydent à la température ordinaire ; 2 ^o Décomposent l'eau à froid ; 3 ^o Oxydes irréductibles par la chaleur.	2 ^e SECTION 1 ^o S'oxydent à température peu élevée ; 2 ^o Décomposent l'eau vers 100° ; 3 ^o Oxydes irréductibles.	3 ^e SECTION 1 ^o S'oxydent au rouge ; 2 ^o Décomposent l'eau au rouge sombre, ou à froid en présence des acides ; 3 ^o Oxydes irréductibles.	4 ^e SECTION 1 ^o S'oxydent au rouge ; 2 ^o Décomposent l'eau au rouge sombre, ou à froid en présence des bases ; 3 ^o Oxydes irréductibles.	5 ^e SECTION 1 ^o S'oxydent au rouge vif ; 2 ^o Décomposent l'eau très difficilement ; 3 ^o Oxydes partiellement réductibles par la chaleur seule.	6 ^e SECTION 1 ^o Ne s'oxydent pas sensiblement même à haute température ; 2 ^o Ne décomposent pas l'eau ; 3 ^o Oxydes irréductibles.	7 ^e SECTION 1 ^o S'oxydent au rouge ; 2 ^o Ne décomposent pas l'eau ; 3 ^o Oxydes réductibles au rouge vif.	8 ^e SECTION 1 ^o Inoxydables ; 2 ^o Ne décomposent pas l'eau ; 3 ^o Oxydes réductibles par la chaleur seule.
(A) <i>M. alcalins</i> K Na Li Rb Cs Th	Mg Mn	Fe Ni Co Cr Zn Cd V Ur	W Mo Os Ta Ti Sn Sb Nb	Cu Pb Bi	Al Y	Hg Pd Rh Ru	Ag Pt Au Ir
(B) <i>M. alcalino-terreux.</i> Ba Sr Ca							

Nous avons vu que, si l'on fait abstraction du groupe I qui ne contient que H et de la V^e famille du groupe II, les principaux éléments qui composent les quatre premières familles de ce groupe présentent la même valence dans une même famille, et que ces valences croissent de 1 à 4 pour ces quatre familles.

Ce procédé de classification ne réussit pas quand on cherche à l'appliquer aux métaux, parce qu'un très petit nombre de ces éléments se combinent à l'hydrogène et que, d'autre part, la valence des métaux est loin de présenter la même constance que celle des métalloïdes.

On ne réussit pas mieux lorsqu'on emploie les chlorures métalliques comme moyen de classification, c'est-à-dire si l'on fait jouer au chlore vis-à-vis des métaux le même rôle que Dumas a fait jouer à l'hydrogène vis-à-vis des métalloïdes. On serait, en effet, conduit par ce procédé à ranger dans des groupes différents des métaux qui présentent une somme d'analogies suffisamment marquées.

Aussi s'est-on contenté longtemps pour les métaux d'une classification artificielle, c'est-à-dire fondée sur un petit nombre de propriétés communes. Cette classification avait été primitivement établie par Thénard, elle repose sur les propriétés suivantes :

- 1° Oxydabilité des métaux ;
- 2° Action des métaux sur l'eau ;
- 3° Action de la chaleur sur les oxydes métalliques.

Le tableau ci-dessus représente la classification de Thénard avec quelques modifications rendues nécessaires par une connaissance plus complète des propriétés des métaux.

Proust d'abord, *Dumas* ensuite, ayant remarqué qu'un certain nombre d'éléments ont pour poids atomique un nombre entier, c'est-à-dire un multiple exact de celui de l'hydrogène, en ont conclu que si, par une détermination plus exacte de ces poids atomiques, on pouvait vérifier la généralité de cette remarque, on serait en droit d'affirmer que les différents éléments ne sont que des états de condensation différents de l'hydrogène.

Les vues de *Dumas* sur l'unité de la matière ont été combattues surtout par *Stas*, qui a déterminé, dans le but de les réfuter, un grand nombre de poids atomiques.

Il n'en est pas moins vrai que les poids atomiques des éléments analogues présentent entre eux des relations remarquables et souvent très simples.

En voici quelques exemples :

$$\begin{array}{r}
 19 \dots\dots\dots \text{Fl} \\
 19 + 16,5 = 35,5 \dots\dots\dots \text{Cl} \\
 19 + (2 \times 16,5 = 33) + 28 = 80 \dots\dots\dots \text{Br} \\
 19 + (2 \times 16,5 = 33) + (2 \times 28) + 19 = 127 \dots\dots\dots \text{I}
 \end{array}$$

Il existe une relation du même genre et beaucoup plus simple entre les poids atomiques des métaux alcalins.

7	Li
$7 + 16 = 23$	Na
$7 + 2 \times 16 = 39$	K
$7 + 5 \times 16 = 87$	Rb
$7 + 8 \times 16 = 133$	Cs

Un troisième exemple se trouve dans les séries bivalentes des groupes II et III :

16	O	24	Mg
$16 + 16 = 32$	S	$24 + 16 = 40$	Ca
$16 + 4 \times 16 = 80$	Se	$24 + 4 \times 16 = 88$	Sr
$16 + 7 \times 16 = 128$	Te	$24 + 7 \times 16 = 136$	Ba

Enfin dans la famille de l'azote on a :

14	Az
$14 + 17 = 31$	Ph
$14 + 17 + 44 = 75$	As
$14 + 17 + 2 \times 44 = 119$	Sb
$14 + 17 + 4 \times 44 = 207$	Bi

Les remarques qui précèdent s'appliquent particulièrement aux éléments d'une même famille naturelle.

En 1862, *Chancourtois*, en France, et *Newlands*, en Amérique (en 1865), puis en 1869 *Mendelejeff* en Russie et *Lothar Meyer* en Allemagne, ont cherché à réunir non plus quelques éléments en familles, mais la totalité des corps simples, d'après la valeur de leurs poids atomiques ; et Mendelejeff a mis en évidence ce fait : *que les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques des poids atomiques*.

En effet, si nous écrivons l'un après l'autre les corps simples dans l'ordre croissant de leurs poids atomiques en commençant par le lithium (7) qui est le plus léger après l'hydrogène, et terminant par l'uranium (240), nous verrons que d'un corps au suivant les propriétés se modifient à la vérité de telle façon que deux corps consécutifs ne puissent pas, en général, être placés dans un même groupe naturel ; mais, si l'on poursuit l'examen de la ligne ainsi écrite, on tombe périodiquement, et après des intervalles réguliers, sur des corps présentant les mêmes propriétés que ceux qui précèdent :

(1)	Li	Be	Bo	C	Az	O	Fl										
	7	9	11	12	14	16	19										
(2)	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl										
	23	24	27	28	31	32	35,4										
(3)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	39	40	44	48	51	52	55	56	58	58	63	65	70	72	73	79	79,7
(4)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rd	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
	85	87	89	90	94	96		104	104	106	108	112	113	117	120	126	126,5

(5)	Cs	Ba	La	Ce	Di	—	Sa	—	—	—	—	—	—	Er	—	—	—
	133	136	138	140	142		150							166			
(6)	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
			173		182	184		195	193	194	197	200	204	206	210		
(7)	—	—	—	Th	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				232	240												

On forme ainsi sept séries appelées périodes, parmi lesquelles deux sont à sept termes et sont appelées *petites périodes*; les autres, comprenant chacune dix-sept termes, sont appelées *grandes périodes*.

Dans les petites périodes, nous observons que les termes superposés sont des corps qui ont une grande ressemblance l'un avec l'autre, tels que : Na et Li ; Be et Mg ; Fl et Cl, etc.

On observe la même chose dans les trois premières grandes périodes, excepté au commencement. Ainsi, l'on trouve dans une même ligne verticale : K, Rb, Cs ; Ca, Sr, Ba ; As, Sb, Bi ; Se, Te ; Br, I, etc.

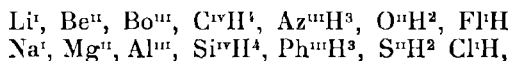
Si l'on considère au contraire les corps qui forment chacune de ces périodes, on observe une variation régulière de leurs propriétés physiques : densité, ténacité, etc. Ainsi nous avons :

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl										
Densité :	0,67	1,7	2,5	2,5	2	1,9	1,3										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,86	1,6	3,8	—	5,5	6,8	7,2	7,9	8,5	8,8	8,8	7,1	5,9	5,5	5,6	4,6	2,9	

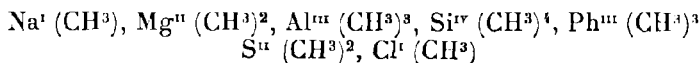
On voit que la densité va en croissant des deux extrémités d'une période vers le milieu.

Relativement à la valence des éléments et aux composés qu'ils forment avec l'hydrogène, le chlore, les radicaux hydrocarbonés monovalents, l'oxygène, l'oxyhydrile, on observe les faits suivants :

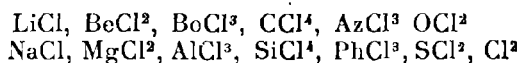
Vis-à-vis de l'hydrogène, du chlore et des radicaux monovalents, leur valence croît des extrémités de la période vers le milieu ; ainsi nous avons :



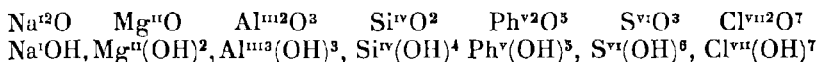
Cette remarque apparaît encore mieux dans les composés hydrocarbonés :



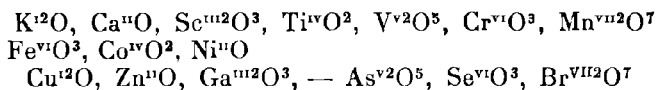
De même avec le chlore :



Dans les composés qu'ils forment avec l'oxygène et l'oxyhydrile, la valence des éléments va en croissant de l'extrémité gauche vers la droite dans les petites périodes, comme :



Dans les grandes périodes, on observe encore une variation régulière de la valence des éléments, avec cette différence que, vers le milieu, cette valence passe par un maximum, puis par un minimum, et enfin croît jusqu'à la fin de la période, en formant ainsi une *double périodicité* :



Le tableau ci-joint résume les rapports de situation et la progression des valences de tous les éléments connus jusqu'à présent, groupés d'après les considérations précédentes par *Mendelejeff* et *Lothar Meyer*.

Les places libres indiquent, d'après Mendelejeff, les corps qu'il est possible de découvrir et dont les propriétés générales peuvent être prévues d'avance. C'est ce qui est arrivé lors de la découverte du *gallium*, faite en 1875 par *Lecoq de Boisbaudran*, et dont le poids atomique est 69,8, alors que Mendelejeff, en 1869, l'avait prévu dans sa table sous le nom de *ekaaluminium*, en lui attribuant comme poids atomique 69.

De même, en 1886, *Winkler* découvrit le *germanium* (72,3), que Mendelejeff avait prévu en 1871 sous le nom de *ekasilicium*, avec un poids atomique égal à 73.

Enfin, l'examen de ces périodes nous montre que, dans les groupes I, II et III, domine surtout le caractère électropositif, et que les éléments de ces groupes donnent des hydrates basiques, tandis que dans les groupes IV, V, VI et VII se trouvent des corps électronégatifs ayant une tendance à fournir des acides.

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	GROUPE	GROUPE	GROUPE	GROUPE	GROUPE	GROUPE	GROUPE	GROUPE	GROUPE
Combinaisons avec H ⁺ Oxydes (1)	M ²⁰	MO	M ³⁰³	MH ⁴ MO ¹	MH ³ M ³⁰⁵	MH ² MO ³	MH M ³⁰⁷	MO ³	(M ² H) MO
	H ¹ Li ⁷	Be ⁹	B ¹¹	C ¹²	Az = N ¹⁴	O ¹⁶	FI ¹⁹		
2	Na ²³	Mg ²⁴	Al ²⁷	Si ²⁸	Ph ³¹	S ³²	Cl ^{35,4}		
3	K ³⁹ Cu ⁶³	Ca ⁴⁰ Zn ⁶⁵	Sc ⁴⁴ Ga ⁷⁰	Ti ⁴⁸ Ge ⁷²	V ⁵¹ As ⁷⁵	Cr ⁵² Se ⁷⁹	Mn ⁵⁵ Br ^{72,7}	Co ⁵⁸	Ni ⁵⁸
	Rb ⁸⁵ Ag ¹⁰⁸	Sr ⁸⁷ Cd ¹¹²	Y ⁸⁹ In ¹¹³	Zr ⁹⁰ Sn ¹¹⁷	Nb ⁹⁴ Sb ¹²⁰	Mo ⁹⁶ Te ¹²⁶	— ¹⁰⁰ I ^{126,5}	Ru ¹⁰⁴	Rh ¹⁰⁴ Pd ¹⁰⁶
6	Cs ¹³³	Ba ¹³⁷	La ¹³⁸	Ce ¹⁴⁰ (Er ¹⁶⁰)?	(Di ¹⁴²)?	—	(Sa ¹⁵⁰)?	—	—
	— Au ¹⁹⁷	— Hg ²⁰⁰	Yb ¹⁷³ Tl ²⁰⁴	— Pb ²⁰⁶	Ta ¹⁸² Bi ²¹⁰	W ¹⁸⁴	—	Os ⁽¹⁹³⁾	Pt ¹⁹⁴
	—	—	—	Th ²³²	—	Ur ²³⁸	—	—	—

(1) Les composés les plus riches en oxygène, capables de donner des sels.

CHIMIE ORGANIQUE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Les êtres vivants, végétaux et animaux, fabriquent, comme conséquence normale de la vie, de nombreuses combinaisons qui ne se produisent pas autrement dans la nature et que l'on nomme *substances organiques*.

Ces substances sont composées de carbone, auquel se trouvent unis l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, le chlore, le fer, le sodium, le potassium, le calcium, etc.

En somme, dans les substances organiques, aussi bien que dans les corps organisés qui les ont formées, on n'a trouvé jusqu'à présent que quinze éléments au plus sur les soixante-six que l'on connaît.

La partie de la chimie qui s'occupe de l'étude des substances organiques s'appelle *chimie organique*.

Pendant longtemps la méthode analytique a été seule employée en chimie organique; et, sauf quelques substances assez voisines des minéraux, telles que l'urée préparée synthétiquement par Woehler, la synthèse des matières organiques était considérée comme impossible, à tel point que Gerhardt écrivait, il y a quarante ans, avec apparence de raison :

« Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante: il brûle, détruit, opère par analyse; la force vitale seule opère par synthèse; elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. »

Aujourd'hui il n'en est plus ainsi, et la synthèse, qui semblait l'apanage de la chimie minérale, est entrée de plain-pied dans la chimie organique, grâce aux travaux d'un grand nombre de savants éminents, à la tête desquels on doit placer M. Berthelot.

On a pu ainsi, avec les éléments, préparer non seulement les corps organiques naturels, mais encore un grand nombre d'autres qui ne sont produits ni par les plantes ni par les animaux. Ces derniers peuvent contenir dans leur molécule, outre le carbone et les quelques éléments qui l'accompagnent dans les substances organiques, l'un quelconque des autres éléments connus.

Comme le charbon se trouve dans toutes les substances organiques, même les plus simples, la chimie organique peut être regardée comme la chimie du carbone: et, en effet, par l'étude des corps organiques, tant naturels que produits par synthèse, nous ne faisons autre chose que de nous rendre compte des diverses manières dont les atomes de carbone

se combinent à un ou plusieurs atomes des éléments formant les trois groupes dans lesquels nous avons divisé la chimie inorganique.

L'étude de la chimie organique devrait donc être précédée de l'étude détaillée du carbone, qui en est en quelque sorte le pivot.

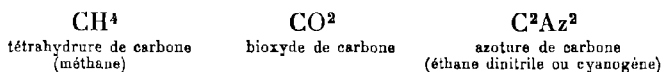
Les propriétés physiques et chimiques du carbone ont été étudiées dans le groupe II, famille IV (voir page 194). Quant à la façon dont il se comporte dans les combinaisons, cet élément est toujours tétravalent.

Parmi ses composés principaux, nous avons étudié en chimie minérale l'acide carbonique, l'oxyde, le bioxyde et le sulfure de carbone (voir pages 209 et suiv.), dont l'étude serait mieux placée à la suite des acides organiques.

Les éléments qui entrent le plus fréquemment dans la composition des corps organiques sont : C, H, O et Az.

Le carbone peut se combiner avec un ou plusieurs de ces éléments pour former :

Soit des *combinaisons binaires*, formées de carbone uni avec l'un de ces éléments :

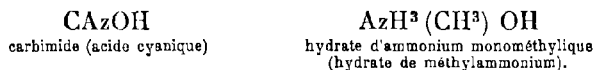


Parmi ces composés binaires, les plus nombreux et les plus importants sont ceux qui sont formés de carbone et d'hydrogène; on les appelle *hydrocarbures*.

Soit des *combinaisons ternaires*, formées de carbone uni avec deux autres éléments, telles que :



Soit enfin des *combinaisons quaternaires*, formées de carbone uni à trois éléments, comme :



Une classification des substances organiques qui serait fondée sur le nombre et la nature des éléments qui les composent présenterait l'inconvénient de réunir dans un même groupe des corps doués de propriétés entièrement différentes.

Ainsi, parmi les composés binaires on trouverait dans une telle classification : le méthane, CH^4 , corps gazeux, neutre; le bioxyde de carbone, CO^2 , qui jouit en présence de l'eau de propriétés acides très marquées; le cyanogène, C^2Az^2 , que ses propriétés rapprochent du chlore, etc.

Au contraire, quand on cherche à grouper les substances organiques d'après leur mode de fonctionnement, c'est-à-dire d'après l'ensemble de leurs propriétés, lesquelles sont en rapport avec le mode de groupement de leurs atomes, on arrive à une classification des plus rationnelles. La

réunion des substances qui se comportent d'une façon analogue dans les réactions forme ce que l'on appelle une *fonction* organique.

Ces groupes ou fonctions sont assez nombreux et, avec le nombre de corps que l'on arrive tous les jours à préparer, leur nombre tend à augmenter.

Les principales fonctions admises en chimie organique sont les suivantes :

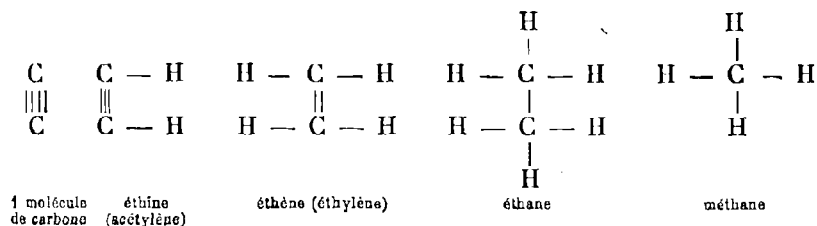
- 1° Hydrocarbures ;
- 2° Alcools et phénols ,
- 3° Aldéhydes ;
- 4° Cétones ;
- 5° Quinones ;
- 6° Acides ;
- 7° Amines ;
- 8° Amides.

HYDROCARBURES

Par *hydrocarbures* on entend les corps qui sont composés seulement de carbone et d'hydrogène. Ces corps, extrêmement nombreux, constituent comme le squelette de tous les autres composés organiques, que l'on peut considérer comme formés par substitution de certains radicaux simples ou composés à l'hydrogène des hydrocarbures. Il existe donc un lien étroit entre eux et les autres fonctions, de sorte que c'est par leur étude que l'on doit commencer la chimie organique.

Le grand nombre des hydrocarbures s'explique par la propriété que présentent, à un degré remarquablement net, les atomes tétravalents du carbone de pouvoir se souder les uns aux autres, en épuisant une partie des valences qu'ils possèdent; de telle sorte qu'un groupe de plusieurs atomes de carbone n'exige plus, pour arriver au maximum de saturation, qu'un nombre d'atomes d'hydrogène inférieur à celui qu'exigeraient ces atomes de carbone s'ils étaient isolés.

Cela résulte des exemples suivants :



Le méthane ne contenant qu'un atome de carbone, dont les quatre valences sont libres, renferme 4 atomes d'hydrogène.

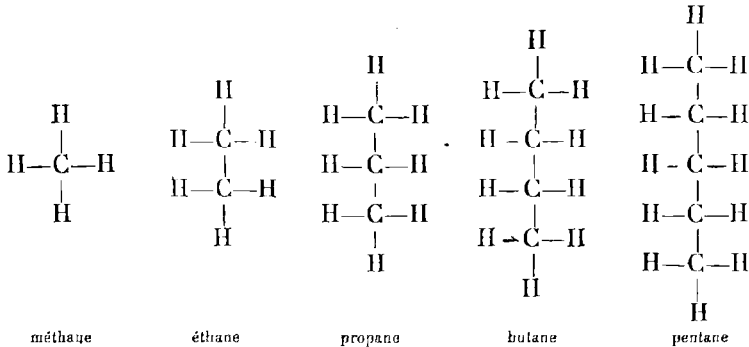
Dans l'éthane, au contraire, il y a deux atomes de C qui échangent chacun une valence, de sorte que chacun de ces atomes ne conserve plus

que 3 valences libres, c'est-à-dire que le groupe C^2 de ce carbure ne possède plus que 6 valences : il est combiné, en effet, à 6 atomes d'H.

C'est là évidemment le cas le plus simple, celui où deux atomes de C voisins n'échangent en se soudant qu'une valence chacun.

Mais il peut arriver qu'ils en échangent un plus grand nombre. Ainsi, dans l'éthène, la liaison des 2 atomes de C épuise 2 valences pour chacun d'eux ; en effet, ce carbure ne contient que 4 atomes d'H ; dans l'éthine (acétylène), 3 valences de chaque atome de C ont été échangées, et ce carbure ne renferme que 2 atomes d'H.

Reprenons le cas le plus simple qui puisse se présenter : 2 atomes de charbon, en se soudant, échangent chacun une valence. Il résulte de là que l'on peut imaginer une chaîne d'atomes de C ne possédant plus que 2 valences chacun, sauf les 2 atomes qui occupent l'extrémité de la chaîne et qui, n'ayant chacun qu'un atome voisin, conservent chacun 3 valences :



Ainsi, dans le premier terme, le méthane, les 4 valences du carbone étant libres se trouvent satisfaites par 4 atomes d'hydrogène.

Le second terme, l'éthane, contenant 2 atomes de charbon qui échangent chacun 1 valence, le groupe C^2 qu'il contient ne devra plus avoir que 6 valences libres et a perdu un nombre de valences représenté par $2 \times 2 - 2 = 2$.

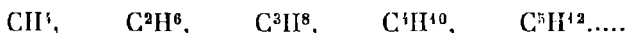
Le propane contient 3 atomes de C ; le groupe C^3 qu'il contient a donc perdu $2 \times 3 - 2 = 4$ valences et ne possède plus que 8 valences libres. Dans le butane le groupe C^4 a perdu de même $2 \times 4 - 2 = 6$ valences et ne possède plus que 10 valences libres.

En général, le groupe C^n devra perdre de cette façon $2n - 2$ valences, et, par suite, il ne possédera plus que

$$4n - (2n - 2) = 2n + 2 \text{ valences libres.}$$

Un hydrocarbure, contenant le groupe C^n et dans lequel toutes les valences libres sont satisfaites par l'hydrogène, ne pourra donc contenir au plus que $2n + 2$ atomes d'hydrogène et pourra être représenté par la formule générale $C^n H^{2n+2}$.

En donnant à n les valeurs entières successives, on forme une série d'hydrocarbures



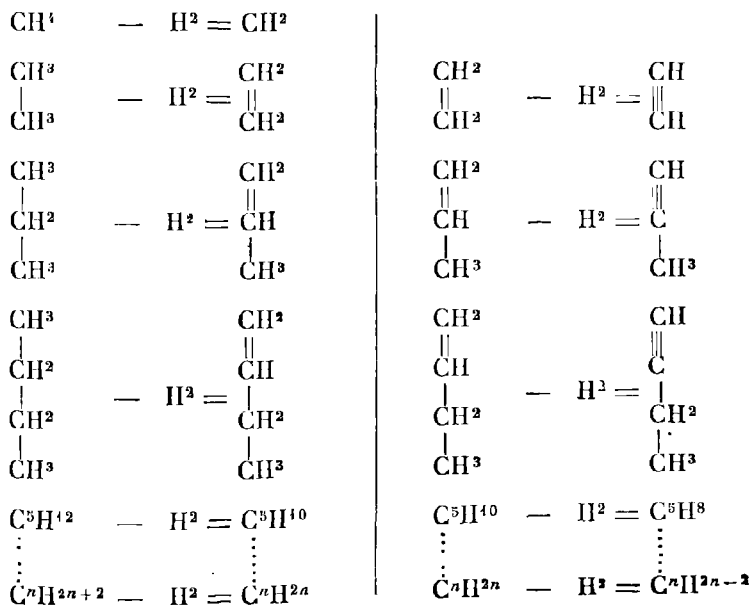
dans lesquels toutes les valences disponibles que présente la chaîne des atomes de charbon sont satisfaites par l'hydrogène et contiennent, par suite, le plus grand nombre possible d'atomes d'H.

Comme le nombre des atomes de carbone qui peuvent se souder les uns aux autres n'est pas limité en théorie, on prévoit la possibilité d'une infinité d'hydrocarbures répondant à la formule $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

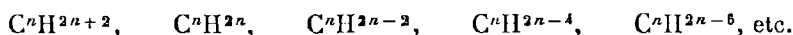
Tous ces hydrocarbures présentent ce caractère, qu'ils contiennent la plus grande quantité d'hydrogène possible : ils ne peuvent, par conséquent, fixer aucun autre atome d'H sans que la liaison qui existe entre les atomes de C soit détruite. On les appelle pour cette raison *hydrocarbures saturés*.

Chaque terme de cette série diffère du précédent et du suivant par la raison $\pm \text{CH}^2$: on l'appelle *homologue supérieur* du premier et *homologue inférieur* du second. L'ensemble des corps homologues représentés par la formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ forme une *série homologue*.

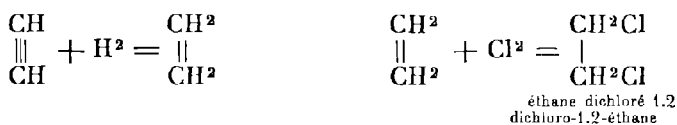
Les atomes de carbone peuvent, comme nous l'avons vu plus haut, se souder entre eux en échangeant 2 et même 3 valences, de sorte que l'on peut prévoir l'existence possible d'autres séries d'*homologues*, moins riches en hydrogène. C'est ce que l'expérience vérifie. On connaît en effet :



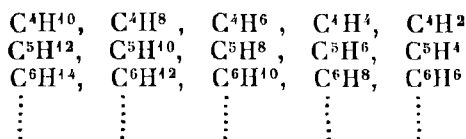
On conçoit de la sorte une succession de séries formées chacune de termes homologues :



Toutes les séries homologues, à l'exception de la première, portent le nom de *séries non saturées*, parce que les carbures qui les composent présentent toujours un nombre pair de valences disponibles, valences qui peuvent être satisfaites, soit par l'hydrogène, soit par d'autres radicaux monovalents, sans que la dernière liaison entre les atomes de carbone soit détruite, exemples :



Dans toutes ces séries la différence entre deux homologues consécutifs est toujours la raison CH^2 , exemple :



Ainsi : C^5H^6 diffère de C^4H^4 par $+ \text{CH}^2$ et de C^6H^8 par $- \text{CH}^2$.

On peut remarquer de plus que les termes contenant le même nombre d'atomes de carbone dans les séries homologues, C^4H^{10} , C^3H^8 , C^4H^6 , etc., diffèrent les uns des autres par la raison $\pm \text{H}^2$.

Si l'on considère maintenant l'ensemble des séries homologues, elles forment une grande série qui comprend tous les hydrocarbures.

Une telle série est dite *isologue*; chacun de ses homologues est une série : elle comprendra donc les termes C^nH^{2n+2} , C^nH^{2n} , C^nH^{2n-2} , C^nH^{2n-4} , etc.

Nomenclature des hydrocarbures ⁽¹⁾. — La nomenclature la plus simple a été proposée par *Hofmann* : elle repose sur la considération du nombre des atomes de carbone contenus dans l'hydrocarbure. D'après cette nomenclature, on désigne un hydrocarbure par un préfixe indiquant ce nombre d'atomes, suivi d'un suffixe particulier pour chaque série homologue; pour les homologues de la série saturée C^nH^{2n+2} , *Hofmann* a proposé le suffixe *ane*; pour ceux de la série C^nH^{2n} , le suffixe *ène*; pour ceux de la série C^nH^{2n-2} , le suffixe *îne*; pour ceux de la série C^nH^{2n-4} , *one*; et pour C^nH^{2n-6} , *une*.

On a cependant conservé aux premiers termes de chaque série les

⁽¹⁾ Voir à la fin du volume : Résolutions prises par la Commission internationale pour la réforme de la nomenclature chimique, réunie à Genève du 19 au 22 avril 1892.

noms qu'ils possédaient antérieurement. Exemples :

CH ⁴ protane ou méthane	C ² H ⁴ deutène ou éthène	C ² H ² éthine ou acétylène
C ² H ⁶ deutane ou éthane	C ³ H ⁶ tritène ou propène	C ³ H ⁴ tritrine ou méthylacétylène
C ³ H ⁸ tritane ou propane	C ⁴ H ⁸ tétène ou butène	C ⁴ H ⁶ tétrine
C ⁴ H ¹⁰ tétrane ou butane	C ⁵ H ¹⁰ pentène	C ⁵ H ⁸ pentine
C ⁵ H ¹² pentane	C ⁶ H ¹² hexène	C ⁶ H ¹⁰ hexine
C ⁶ H ¹⁴ hexane	C ⁷ H ¹⁴ heptène	C ⁷ H ¹² heptine
C ⁷ H ¹⁶ heptane	C ⁸ H ¹⁶ octène	C ⁸ H ¹⁴ octine
C ⁸ H ¹⁸ octane	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
C ¹² H ²⁶ dodécane	C ¹² H ²⁴ dodécène	C ¹² H ²² dodécine
etc. etc.	etc. etc.	etc. etc.

Hydrocarbures isomères. — Jusqu'à présent nous avons supposé que les atomes de C se trouvaient liés dans les molécules des hydrocarbures de manière à former des séries ou chaînes linéaires. Or il est facile de voir qu'à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente, ils peuvent être groupés d'une manière différente. Il devra en résulter des corps qui, quoique contenant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, posséderont des propriétés physiques et chimiques différentes. Les corps de ce genre se nomment *isomères*.

Pour la série CⁿH²ⁿ⁺² nous avons les isomères suivants :

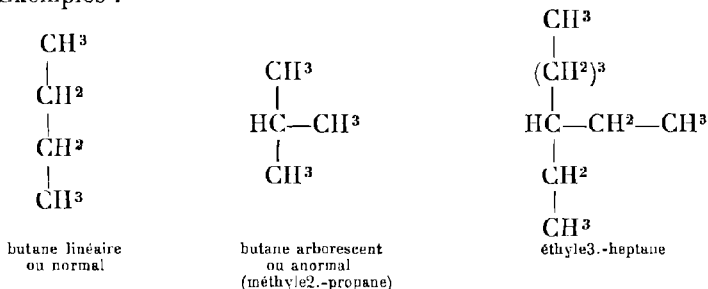
	Isomères	
	connus	possibles
CH ⁴	1	1
CH ³		
CH ³	1	1
CH ³		
CH ²	1	1
CH ³		
CH ³		
CH ²		
CH ²		
CH ³		
CH ³		
HC—CH ³	2	2
CH ³		
CH ³		
CH ²		
CH ²		
CH ³		
CH ³		
H ³ C—C—CH ³	3	3
CH ³		

		Isomères	
		connus	possibles
$ \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^2 \quad \text{CH}^3 \\ \quad \\ \text{CH}^2 \quad \text{HC}-\text{CH}^3 \\ \quad \\ \text{CH}^2 \quad \text{CH}^2 \quad \text{H}^3\text{C}-\text{C}-\text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}^2 \quad \text{CH}^2 \quad \text{HC}-\text{CH}^3 \quad \text{HC}-\text{CH}^3 \quad \text{HC}-\text{CH}^3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^2 \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array} $		5	5
C ⁷ H ¹⁶		5	9
C ⁸ H ¹⁸		2	18
C ⁹ H ²⁰		5	35
C ¹⁰ H ²²		6	75
C ¹¹ H ²⁴		1	159
C ¹² H ²⁶		1	357
C ¹³ H ²⁸		1	799
etc. etc.			

On voit donc qu'à l'exception des trois premiers termes de la série tous les autres présentent un ou plusieurs isomères dont le nombre va en augmentant à mesure que le nombre des atomes de carbone croît dans la molécule.

Il résulte de là que les noms donnés aux hydrocarbures (butane, pentane, hexane, etc.), ne représentent pas un corps unique; ils sont communs à plusieurs carbures, car on connaît 2 butanes, 3 pentanes, 5 hexanes, etc. Jusqu'à présent on a distingué ces isomères en deux catégories, suivant que les atomes de carbone y sont rangés en séries linéaires ou en lignes brisées. Dans le premier cas, l'hydrocarbure s'appelle *linéaire* ou *normal*; dans le second cas, il est *anormal* ou *arborescent*.

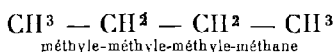
Exemples :



Dans le premier hydrocarbure on voit que toutes les valences libres des atomes successifs de carbone sont épuisées rien que par l'hydrogène. Les atomes extrêmes de C, qui possèdent chacun 3 valences libres,

sont soudés chacun à 3 atomes d'H, tandis que les atomes intermédiaires sont soudés à 2 atomes d'H seulement.

Remarquons, d'ailleurs, que ce carbure peut être considéré comme dérivant du premier carbure saturé, le méthane, par substitutions successives du groupe CH³ (méthyle) (voir *Radicaux hydrocarbonés*) à un des atomes d'hydrogène soudés aux atomes consécutifs de C :



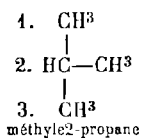
ce qui forme une série linéaire.

Quant aux carbures arborescents, on peut les considérer comme formés d'une série linéaire sur laquelle sont greffés le radical CH³ ou d'autres analogues. Ainsi, le butane arborescent peut dériver du propane linéaire CH³ — CH² — CH³, sur lequel CH³ s'est substitué à H dans le groupe CH² du milieu.

D'après les résolutions prises au Congrès de Genève (avril 1892), c'est cette façon de voir que l'on admet pour dénommer les carbures arborescents. On commence par établir la chaîne linéaire la plus longue que l'on puisse trouver dans le carbure considéré, et l'on numérote les atomes de C de cette chaîne.

On donne au carbure arborescent le nom du carbure formé par la chaîne linéaire et on fait précéder ce nom du nom des groupes méthyle (CH³), éthyle (C²H⁵), etc., qui se sont greffés sur la chaîne linéaire, en séparant les deux noms par le numéro d'ordre de l'atome de C sur lequel porte la modification.

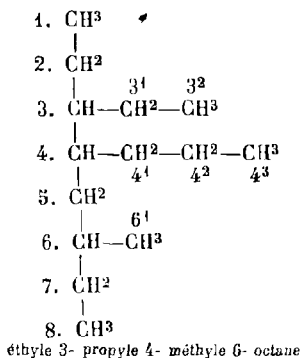
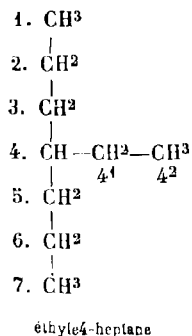
Ainsi :



Ce carbure présente, en effet, la chaîne linéaire CH³ — CH² — CH³ (propane) et c'est dans le groupe CH², contenant l'atome 2 de carbone, que la substitution de CH³ à H a eu lieu.

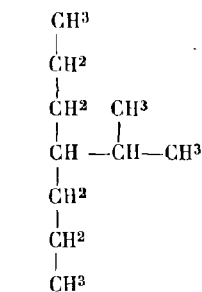
Si le groupe substitué contient lui-même plusieurs atomes de C, comme C²H⁵ (éthyle), C³H⁷ (propyle), etc., sur lesquels peut porter une nouvelle substitution, on numérote ces atomes de carbone à leur tour et on place leurs numéros d'ordre respectifs, sous forme d'exposants, à côté du numéro d'ordre du carbone par lequel ils sont liés à la chaîne principale.

Exemples :

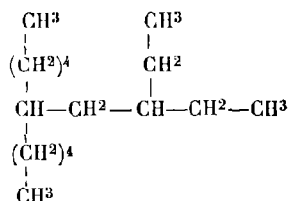


Enfin, il peut arriver que sur cette chaîne latérale de nouveaux groupes CH^3 , C^2H^3 , etc., se greffent par substitution à l'hydrogène; pour distinguer ces groupes de ceux de la série principale, on les désigne par les noms de métho, étho, tandis que les groupes à même nombre d'atomes de C de la chaîne principale conservent ceux de méthyle, éthyle, etc.

Exemples :



métho⁴1 éthyle 4-heptane



étho⁶2- butyle⁶-undécane

Le nombre des isomères, qui augmente rapidement avec le nombre des atomes de C dans la série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, est plus grand encore dans les autres séries.

Considérons, par exemple, la série C^nH^{2n} .

Nous avons :

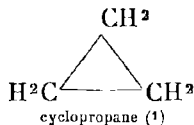


1. CH^2



2. CH^3

propène



1. CH^2



2. CH^2

3. CH^3

butène 1

1. CH^3

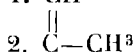


2. CH^2

3. CH^3

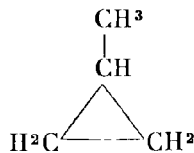
butène 2

1. CH^2



2. CH^3

méthyle 2- propène



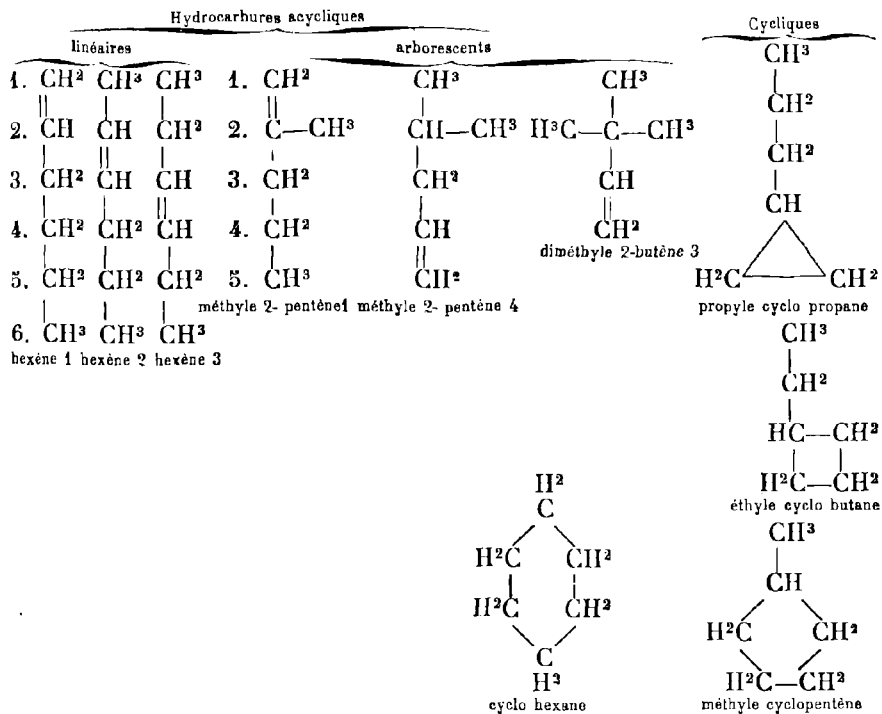
méthyle-cyclopropane

Ainsi dans cette série le second terme (3 atomes de C) présente 2 isomères.

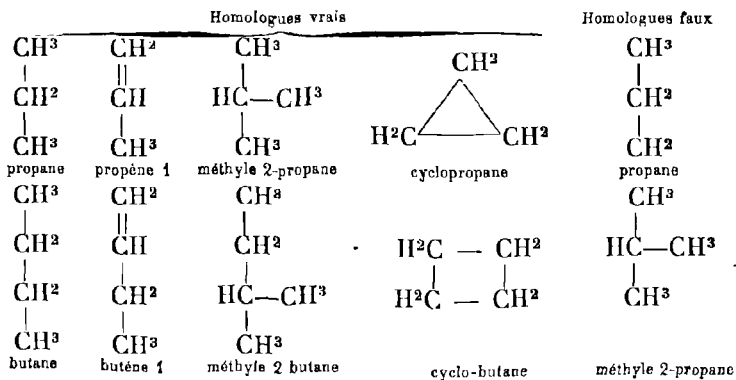
On voit donc que, outre les chaînes linéaires et arborescentes, il y a lieu de distinguer encore les chaînes fermées ou chaînes cycliques,

(1) Les chaînes fermées, comparables aux carbures saturés, se représentent par le préfixe *cyclo*, qui rappelle la forme fermée de la chaîne, et la terminaison *ane*, destinée à rappeler le rôle de carbure saturé qu'elles semblent jouer.

tandis que les premières (linéaires ou arborescentes) se nomment *acycliques*. Ainsi, pour l'hydrocarbure C^6H^{12} nous avons les isomères principaux suivants :



Aussi distingue-t-on deux sortes d'homologues : les *homologues vrais*, qui sont constitués de la même manière, et les *homologues faux*, qui n'ont pas la même constitution, bien qu'ils diffèrent les uns des autres par la raison $+ CH^2$. Exemples :



Le nombre des hydrocarbures à chaîne cyclique augmente rapidement, à mesure que l'on passe à des séries de moins en moins riches en hydrogène.

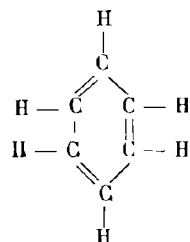
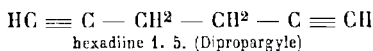
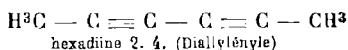
Ils présentent souvent des propriétés différentes de celles des hydrocarbures acycliques. C'est pour cela que les hydrocarbures et les corps qui en dérivent ont été divisés en deux grands groupes.

Le 1^{er} groupe comprend les hydrocarbures des séries C^nH^{2n+2} , C^nH^{2n} , C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n-4} , ainsi que les corps qui en dérivent. Parmi ces corps se trouvent aussi les graisses ; c'est pour cela que, pendant longtemps, ce groupe a été nommé *série grasse*.

Le 2^e groupe comprend les hydrocarbures de la série C^nH^{2n-6} et des suivantes. Parmi ces corps se trouvent les essences des plantes aromatiques ; aussi ce groupe a-t-il été nommé *série aromatique*. Ce groupement n'a plus de raison d'être.

Les petites différences qui peuvent exister entre les hydrocarbures qui forment ces deux groupes seront indiquées dans le cours de leur étude.

Les hydrocarbures de la série grasse, c'est-à-dire les hydrocarbures acycliques (linéaires ou arborescents), existent aussi dans la série C^nH^{2n-6} , de sorte que dans la même série on trouve, d'une part, le benzène, qui est le corps principal de la série aromatique, d'autre part les deux isomères linéaires, qui n'ont aucune ressemblance avec le benzène et qui appartiennent à la série grasse :



benzène ou phène
(cyclohexatriène). (1)

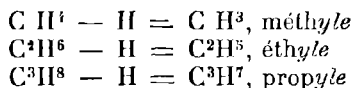
La série aromatique comprend non seulement les hydrocarbures de la série C^nH^{2n-6} , et des suivantes, mais encore tous les hydrocarbures cycliques, qui commencent à la série C^nH^{2n} ; ainsi l'hexahydrobenzène C^6H^{12} et ses dérivés font partie de la série C^nH^{2n} et pourtant on l'étudie dans la série aromatique.

Radicaux hydrocarbonés. — Tout hydrocarbure linéaire ou arborescent, cyclique ou acyclique, peut perdre un, deux ou plusieurs atomes d'H et donner ainsi des radicaux mono, bi, etc., valents.

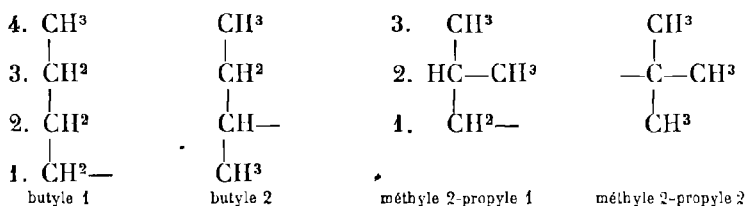
Ces radicaux ne peuvent exister libres toutes les fois que leur

(1) Ce nom est dérivé logiquement des règles employées dans la série grasse ; mais, à cause de l'importance du benzène, type des carbures aromatiques, on conserve le nom de benzène qui est plus court.

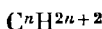
valence est impaire. Leur nom dérive de celui des hydrocarbures, en remplaçant la terminaison du carbure par la désinence *yle* :



Comme l'atome d'H peut être enlevé à différents atomes de C de la molécule, il en résulte de nombreux radicaux isomères, que l'on peut distinguer en trois espèces, suivant que l'hydrogène est enlevé à un groupe CH³, à CH² ou à CH :



HYDROCARBURES SATURÉS

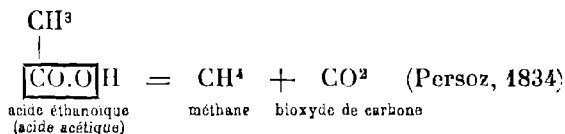


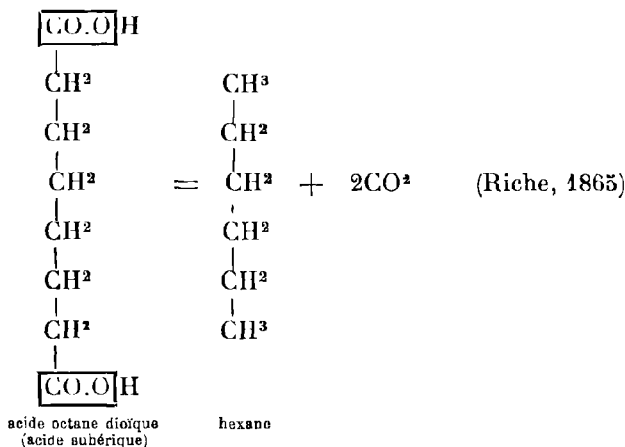
Historique. — Ce sont les premiers hydrocarbures qui aient été bien étudiés. La préparation de certains d'entre eux (CH⁴) a été réalisée dès 1837 par *Persoz* et continuée par *Riche* (1858-1859). Leur véritable synthèse a été faite par *Frankland* en 1850, et continuée ensuite par *Wurtz* (1855) et *Berthelot* (1862).

État naturel. — Dès 1862, *Cahours* et *Pelouze* ont montré que, dans les pétroles bruts d'Amérique, existent tous les hydrocarbures saturés, depuis le *butane* jusqu'à l'*hexadécane*. On sait maintenant que les pétroles bruts et les gaz qui se dégagent du sol dans les régions pétrolifères sont des mélanges d'hydrocarbures de cette série, depuis CH⁴ jusqu'au moins C²⁷H⁵⁶, comprenant aussi quelques hydrocarbures des autres séries.

Préparation. — On les prépare par plusieurs méthodes :

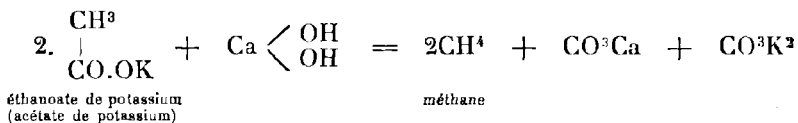
1° Par la décomposition des acides correspondants au rouge naissant :



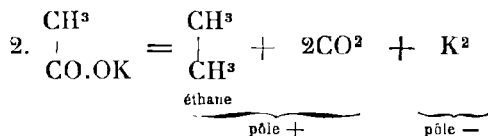


Cette décomposition se fait en chauffant ensemble les sels de potassium ou de calcium de ces acides avec l'hydrate de calcium ou avec la chaux sodée.

La réaction se passe de la manière suivante :



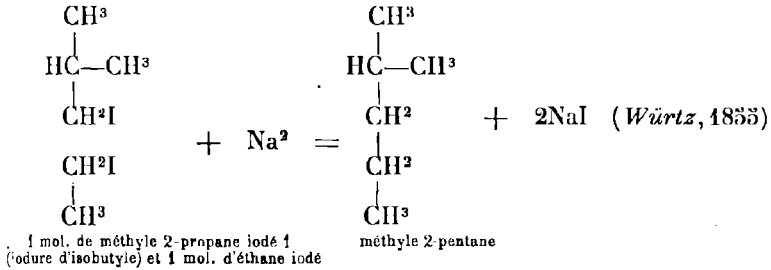
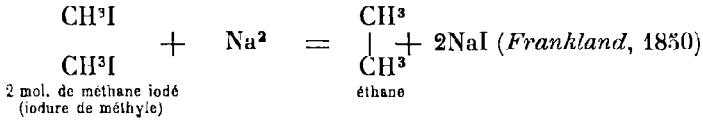
La décomposition de ces sels peut se faire aussi par le courant électrique (Kolbe) :



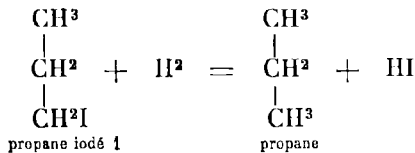
Le potassium libre décompose l'eau ; aussi au pôle — se dégage-t-il de l'hydrogène.

2° Par la combinaison de radicaux hydrocarbonés identiques ou différents.

On réalise cette combinaison en décomposant, en particulier, les iodures de ces radicaux par le sodium entre 200° et 300°, dans des tubes scellés :

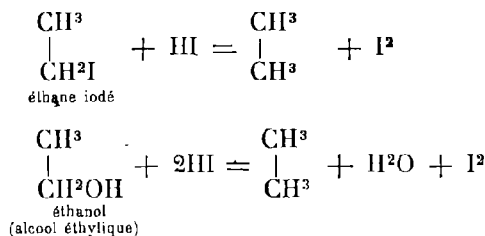


Cette décomposition se fait encore en enlevant l'iode par l'hydrogène naissant :



L'hydrogène peut être produit soit par $\text{Zn} + \text{SO}^2\text{H}^2$, soit par $\text{Zn} + \text{Cu}$ et de l'eau. Dans le dernier cas, il se forme des hydrates métalliques et de l'hydrogène libre. Ce procédé est comparable à celui qui consiste à préparer ces hydrocarbures par l'action de l'acide iodhydrique à 250° sur les chlorures, bromures et iodures des radicaux hydrocarbonés, ou sur d'autres corps oxygénés dérivés de ces radicaux (*Berthelot, 1868*).

Par exemple :



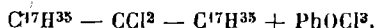
On se sert dans ces réactions d'une solution concentrée contenant 80 p. 100 en poids de HI .

C'est de ce procédé que s'est servi *Krafft* pour obtenir les hydrocarbures supérieurs de cette série, depuis $C^{11}H^{24}$ jusqu'à $C^{35}H^{72}$.

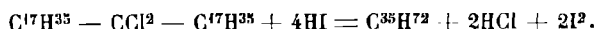
Ce dernier corps a été obtenu en partant du cétone nommé *stéarone* (pentatriacontanone):



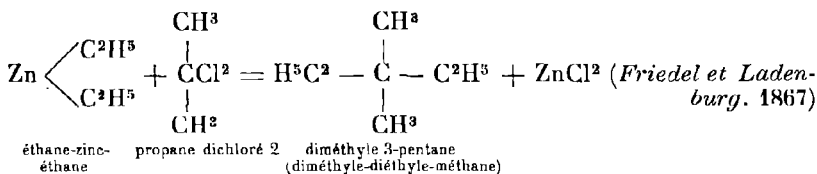
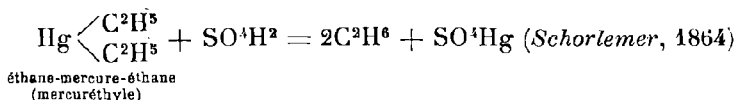
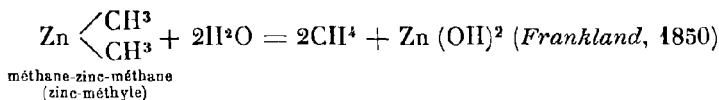
qui, traité par $PhCl^5$, a donné le dérivé chloré :



Le dérivé chloré, traité par HI, a donné la réaction suivante :



3° En décomposant les combinaisons des radicaux hydrocarbonés avec les métaux (composés organo-métalliques) par l'eau, les acides ou les iodures de la même série :



Propriétés physiques. — Le tableau ci-après nous montre les propriétés physiques des hydrocarbures saturés à chaîne linéaire, actuellement connus. Il montre que, à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente dans la molécule, la densité, le point d'ébullition et le point de fusion suivent une progression ascendante assez régulière. Ainsi la densité du pentane est 0,627 à 17°, tandis que la densité du pentatriacontane s'élève à 0,781 à + 74°, 7.

	Température de fusion	Température d'ébullition	Densité
C H ⁴	—	—	—
C ² H ⁶	—	—	—
C ³ H ⁸	—	— 17°	—
C ⁴ H ¹⁰	—	4°	—
C ⁵ H ¹²	—	38°	0,627 à 17°
C ⁶ H ¹⁴	—	74°	0,663 » 17°
C ⁷ H ¹⁶	—	99°	0,697 » 19°
C ⁸ H ¹⁸	—	125°	0,718 à 0°
C ⁹ H ²⁰	— 51°	149° ⁵	0,733 »
C ¹⁰ H ²²	— 32°	173°	0,746 »
C ¹¹ H ²⁴	— 26° ⁵	194° ⁵	0,774
C ¹² H ²⁶	— 12°	214°	0,773
C ¹³ H ²⁸	— 6° ²	234°	0,775
C ¹⁴ H ³⁰	+ 4° ⁵	252° ⁵	0,775
C ¹⁵ H ³²	+ 10°	270° ⁵	0,775
C ¹⁶ H ³⁴	+ 18°	287° ⁵	0,775
C ¹⁷ H ³⁶	+ 22° ⁵	303°	0,776
C ¹⁸ H ³⁸	+ 28°	317°	0,776
C ¹⁹ H ⁴⁰	+ 32°	330°	0,777
C ²⁰ H ⁴²	+ 36° ⁷	205°	0,777
C ²¹ H ⁴⁴	+ 40° ⁴	215°	0,778
C ²² H ⁴⁶	+ 44° ⁴	224° ⁵	0,778
C ²³ H ⁴⁸	+ 47° ⁷	234°	0,778
C ²⁴ H ⁵⁰	+ 51° ¹	243°	0,778
C ²⁷ H ⁵⁶	+ 59° ⁵	270°	0,779
C ³¹ H ⁶⁴	+ 68° ¹	302°	0,780
C ³² H ⁶⁶	+ 70° ⁰	310°	0,781
C ³⁵ H ⁷²	+ 74° ⁷	331°	0,781

Sous la pression de 760^{mm}Sous la pression de 15^{mm}

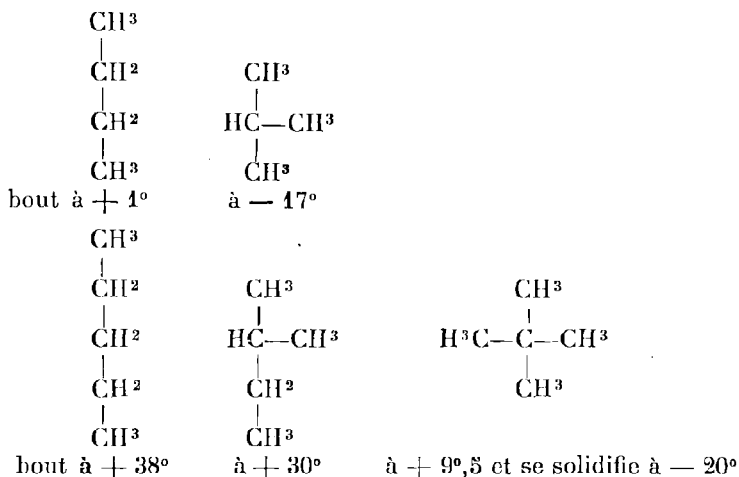
A la température de fusion

Les points de fusion et d'ébullition varient entre des limites très étendues ; ainsi le point de fusion du nonane, qui est — 51°, s'élève de 125° jusqu'au dernier terme connu, car celui-ci fond à + 74°,7. De même le point d'ébullition s'élève de — 17° à 330°, quand on passe du propane au nonadécane.

Ces faits ne doivent pas nous surprendre, car, du moment que ces corps sont véritablement homogènes et diffèrent par la raison CH², il est certain que leurs constantes physiques varieront d'une manière progressive ; de plus, il est probable que, lorsque ces corps seront obtenus à l'état de pureté parfaite, leurs constantes physiques présenteront dans leur progression une régularité plus grande que celle qui a été constatée jusqu'à présent.

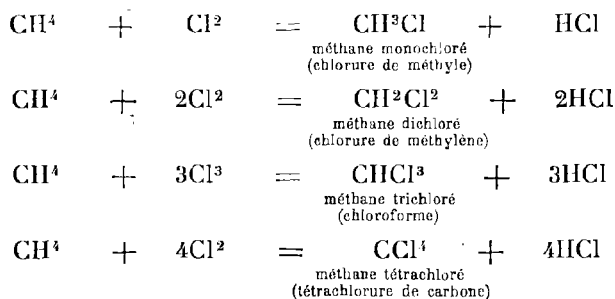
Remarquons encore que les points d'ébullition des isomères à chaînes arborescentes sont moins élevés que ceux des hydrocarbures linéaires, et la différence est d'autant plus grande que la chaîne est plus compliquée.

Exemples :



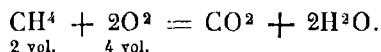
Propriétés chimiques. — Tous ces hydrocarbures, étant saturés, ne peuvent plus fixer d'autres atomes sur leur molécule, mais ils peuvent donner naissance à des produits de substitution, c'est-à-dire à des corps formés en remplaçant tout ou partie de leur hydrogène par un élément quelconque des trois groupes de la chimie inorganique ou par un radical composé. Ils sont caractérisés par des affinités chimiques extrêmement faibles, d'où le nom de *paraffines* (*parum affinitatis*) qu'on leur a donné.

1° Le chlore, le brome et l'iode, mis en contact avec les vapeurs d'un de ces hydrocarbures, particulièrement sous l'influence des rayons solaires, peuvent se substituer à l'hydrogène, en donnant les composés suivants :

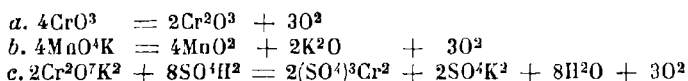


2° Par l'action des oxydants, les termes sup\u00e9rieurs de la s\u00e9rie, \u00e0 partir de l'hexane, peuvent dans certains cas \u00eatre transform\u00e9s en acides. Mais le plus souvent la mol\u00e9cule de l'hydrocarbure est d\u00e9compos\u00e9e en d'autres plus simples. Les termes ultimes de leur oxydation sont CO^2

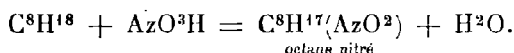
et H²O. Les hydrocarbures gazeux, et en particulier le méthane, forment avec l'oxygène des mélanges qui détonent au contact d'un corps enflammé :



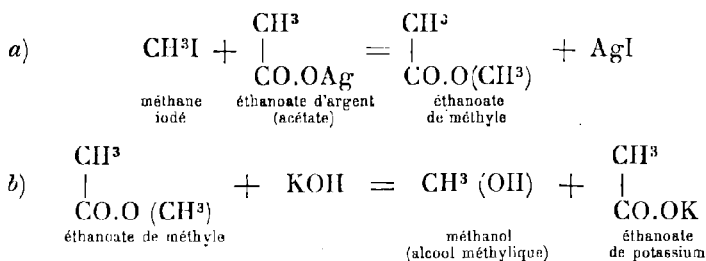
Les moyens d'oxydation que l'on emploie le plus souvent sont :



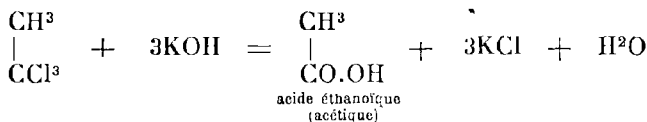
3° L'acide azotique est sans action sur les termes inférieurs ; mais, avec le pentane et les homologues supérieurs, il donne naissance à des produits de substitution nommés *dérivés nitrés* :



Dérivés obtenus par voie indirecte. — Directement, les hydrocarbures saturés donnent, comme nous l'avons vu, fort peu de dérivés ; mais par voie indirecte on peut créer avec eux presque toutes les fonctions de la chimie organique. Ainsi, dans les produits de substitution que forment avec eux le chlore, le brome et, en particulier, l'iode, ces éléments peuvent être facilement remplacés par OH, ce qui donne naissance à des hydrates nommés *alcools* :

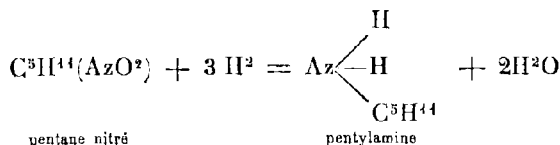


En faisant bouillir avec KOH un hydrocarbure, qui contient 3 atomes de Cl soudés au même atome de C, on obtient un acide :



Avec les dérivés nitriques obtenus plus haut on peut préparer les

ammoniaques composées ou amines, quand on les réduit par H :



MÉTHANE (Formène)



Historique. — Le méthane a été découvert par *Volta*, professeur à l'Université de Pavie, en 1778, dans les gaz qui se dégagent des marais. Vers la même époque, *Priestley* l'a étudié en Angleterre. Il a servi à *Dalton* pour établir la loi des proportions multiples.

En 1834, *Régnauld* a étudié ses produits de substitution.

État naturel. — Le méthane se trouve dans les gaz qui se dégagent des mines de pétrole de l'Amérique, de Bakou, de Roumanie, etc. Il sort également, par les fissures du sol, surtout dans les régions pétrolifères : en Toscane (Italie), dans l'Isère (France), à Java en Perse, etc. En plusieurs endroits de la Chine ce gaz brûle depuis l'antiquité et forme des fontaines ardentes. En Roumanie, on le trouve à Baïcoi (Prahova), où les gaz sortis de terre contiennent : du méthane, 80 p. 100 ; de l'éthène, 5 p. 100 ; et de l'hydrogène, 15 p. 100 (D^r Bernath).

Il se dégage des volcans de boue (salses) ainsi que des bancs de sel gemme, dans lesquels il existe parfois en quantité telle que, mélangé avec l'air, il produit en s'enflammant des explosions, comme en 1873 à Tergul-Ocna (Roumanie). Le sel gemme de Stassfurth contient par kilogramme 3,5 centimètres cubes de gaz, dont 3 cm. de méthane. Le sel de Slanic (Roumanie), qui est odorant, contient par kilogramme 117 cc., 23 de gaz dont 75 p. 100 de méthane et 23 p. 100 de gaz absorbable par le brome. Près de Pittsburg, en Pensylvanie (Amérique), un trou de sonde dégage par jour 2.500 millions de mètres cubes de gaz qui sert de combustible à 750 usines où l'on fabrique le fer, et pour l'éclairage de 35.000 maisons.

Il se dégage encore dans les mines de houille, où il forme avec l'air un mélange détonant (grisou) qui, au contact d'un corps enflammé, produit de violentes explosions et occasionne trop souvent des catastrophes.

Enfin, il existe dans la vase des marais, d'où il se dégage avec H²S, Az, CO², quand on remue la vase avec un bâton (*fig.* 229), d'où son nom de *gaz des marais*.

Préparation. — Les procédés généraux décrits plus haut s'appliquent au méthane ; en outre, ce corps a été préparé synthétiquement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure de carbone en présence du

cuivre chauffé au rouge (*Berthelot, 1885*) :

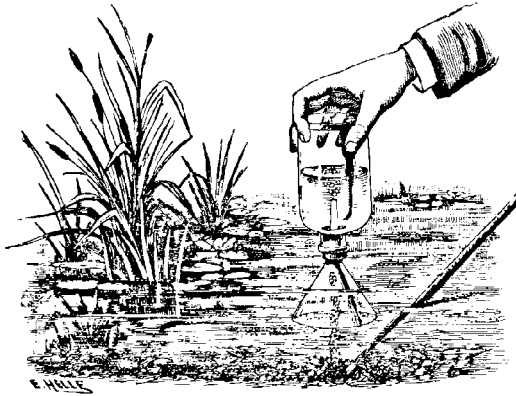
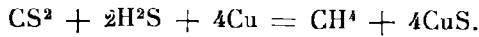


FIG. 229. — Moyen de recueillir le gaz des marais

Une autre synthèse a été réalisée également par M. *Berthelot* en faisant passer dans un tube de fer chauffé au rouge un mélange de CO et d'H :

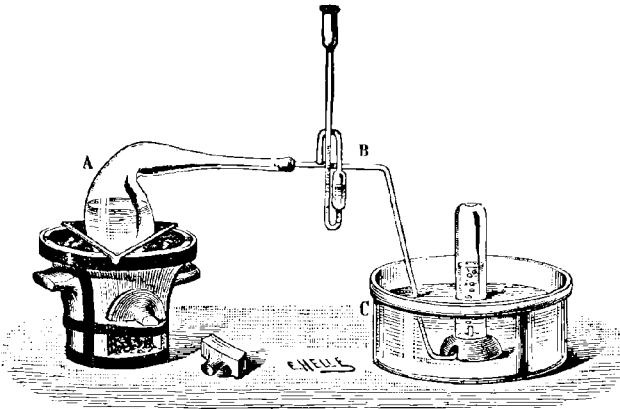
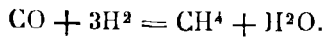


FIG. 230. — Préparation du méthane.

Pour obtenir le méthane en quantité notable, on calcine un mélange d'éthanoate (acétate) de sodium ou de calcium et de chaux sodée, comme on l'a vu plus haut. Ce mélange est chauffé dans une cornue de verre et le gaz se recueille sur la cuve à eau (*fig. 230*).

Propriétés. — Le méthane est un gaz incolore, inodore, sans saveur, de densité 0,5598 : il est donc huit fois plus lourd que l'hydrogène. On peut le liquéfier dans l'appareil *Caillotelet* par détente, sous une pression de 300 atmosphères et à -20° .

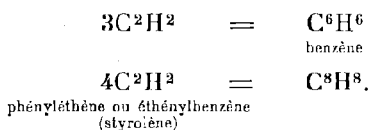
Il brûle au contact de l'air avec une flamme bleuâtre, peu éclairante, en donnant CO_2 et H_2O . Les étincelles électriques le décomposent en C et H et le volume du gaz devient double :



Quand on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en donnant des produits de condensation :



L'éthine qui se forme se polymérise sous l'influence de la chaleur en donnant du benzène, du styrène et d'autres hydrocarbures :



* Toutes les autres réactions du méthane sont indiquées aux propriétés générales des hydrocarbures de sa série.

HYDROCARBURES NON SATURÉS

Série C^nH^{2n}

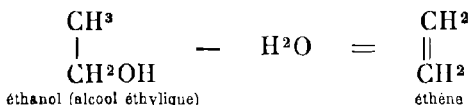
Historique. — Le premier corps de cette série, l'éthène (éthylène), a été découvert, en 1793, par quatre chimistes hollandais : *Deiman*, *Paets van Troostwyk*, *Bond* et *Lauwerenburgh*, qui l'ont obtenu en déshydratant l'éthanol par l'acide sulfurique. *Balard*, *Wurtz* et *Berthelot* se sont beaucoup occupés de ces hydrocarbures.

État naturel. — Ils se trouvent en petite quantité dans la nature.

L'éthène se trouve mélangé au méthane dans les gaz qui se dégagent du sol dans les régions pétrolifères ; quelques-uns des termes supérieurs de la série, surtout les carbures à chaîne cyclique, se trouvent dans le pétrole.

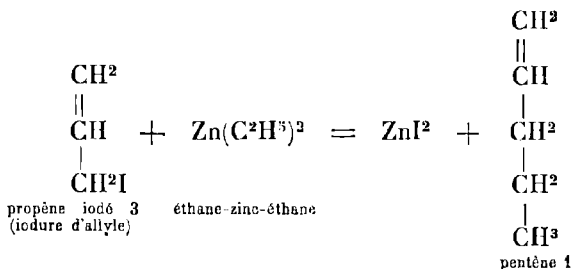
Préparation. — Les méthodes générales de préparation de ces hydrocarbures sont les suivantes :

1° Par déshydratation des alcools correspondants :

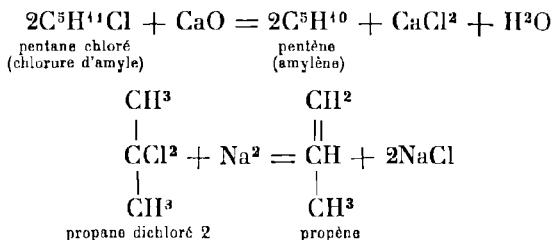


Cette déshydratation s'opère en chauffant l'éthanol avec des corps avides d'eau comme SO^3H^2 , ZnCl^2 , fondu, ou Bo^2O^3 fondu ;

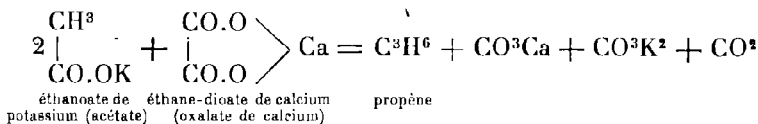
2° En réduisant les hydrocarbures iodés non saturés par les composés organo-métalliques :



3° En réduisant les dérivés chlorés, bromés, iodés des hydrocarbures saturés par les oxydes ou les métaux :



4° En calcinant les sels de potassium des acides correspondants en présence de l'éthane-dioate (oxalate) de calcium :



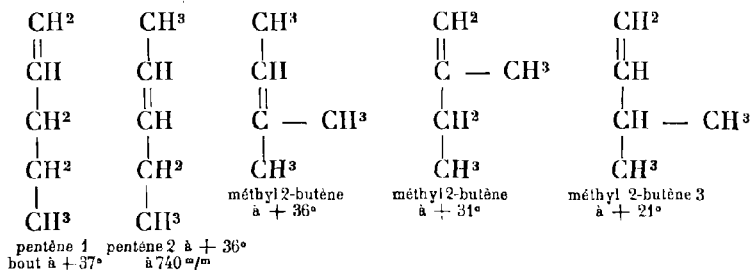
Le mélange des deux gaz (CO^2 et C^3H^6) est lavé dans une solution de $\text{K}(\text{OH})$, qui retient CO^2 .

Propriétés physiques. — On observe chez ces hydrocarbures des parti-

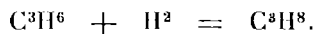
cularités du même genre que chez les hydrocarbures saturés. Les points de fusion et d'ébullition s'élèvent régulièrement à mesure qu'augmente le nombre des atomes de C dans la molécule. Le tableau ci-dessous, dans lequel ont été réunis seulement les homologues véritables, met ce fait en évidence en ce qui concerne le point de fusion :

		Température d'ébullition.
Éthène	$\text{CH}^2 = \text{CH}^2$	— 105°
Propène	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^3$	— 90° ?
Butène 1	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	— 5°
Pentène 1	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	+ 37°
Hexène 1	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	+ 67° ?
Heptène 1	$\text{CH}^2 = \text{CH} - (\text{CH}^2)^4 - \text{CH}^3$	+ 98°
Octène 1	$\text{CH}^2 = \text{CH} - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH}^3$	+ 122°

On peut remarquer aussi, à l'égard de ces hydrocarbures, que le point de fusion dépend, chez les isomères, de la structure de la molécule. Ainsi, parmi les 10 pentènes possibles on connaît les cinq suivants :

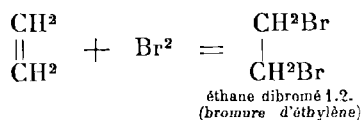


Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques des hydrocarbures non saturés peuvent s'expliquer par cette manière de voir que la double liaison qui unit deux atomes de charbon voisins peut être défaite facilement par l'action de divers corps simples ou composés : alors les deux valences en question devenues libres peuvent être satisfaites par Cl, Br, I, etc., ou par des radicaux composés monovalents ; les corps qui se forment de cette manière se nomment *composés d'addition*. C'est ce qui résulte des exemples suivants :



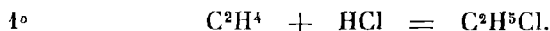
La réaction s'opère en faisant passer le mélange gazeux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (Berthelot).

Une réaction du même genre se passe avec le chlore, le brome et l'iode :

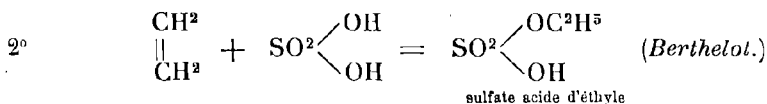


Cette réaction a été réalisée par *Balard* en faisant passer l'éthène dans un flacon contenant du brome.

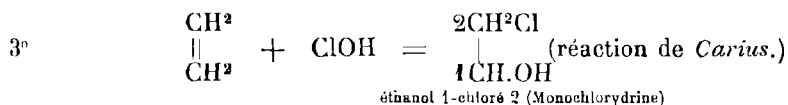
C'est pour la même raison que ces carbures se combinent directement avec les acides :



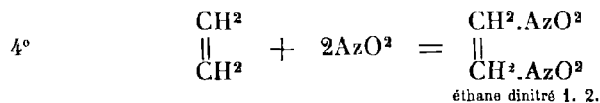
La combinaison a lieu à la température ordinaire ou mieux à 100° :



Cette réaction se produit en faisant absorber directement l'éthène par l'acide sulfurique (*Hennel et Faraday*, 1825).

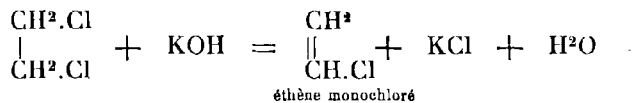


Avec l'hypoazotide ils forment des dérivés nitrés :



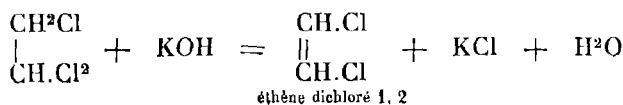
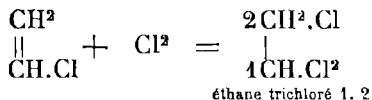
Les carbures non saturés jouissent encore des propriétés suivantes :

1° Ils peuvent donner des produits de substitution par une réaction indirecte :

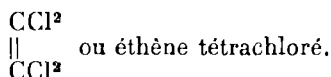


Au moyen de cette réaction, réalisée par *Savitsch*, on a pu remplacer tout l'hydrogène de l'éthène par du chlore, du brome, etc.

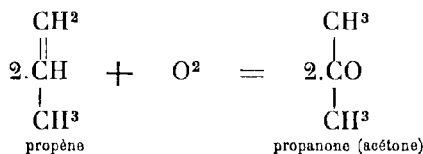
En effet :



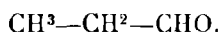
Ce corps, traité de nouveau par le chlore, puis par l'hydrate de potassium en solution alcoolique, nous donne :



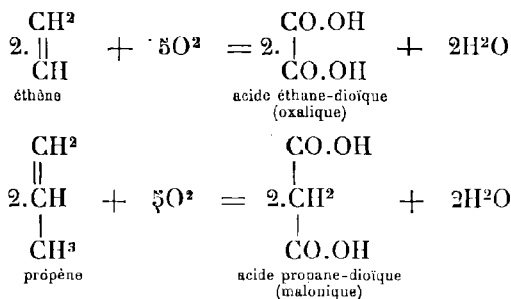
2° Ces hydrocarbures, au contact d'un mélange oxydant comme le bichromate de K et l'acide sulfurique ou de MnO^2K , peuvent s'oxyder et donner naissance à des acides bibasiques ou à des cétones, ainsi :



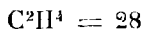
Il se produit aussi dans cette réaction des traces de propanal (aldéhyde propionique) :



Le permanganate de potassium produit ordinairement des acides; ainsi, en faisant passer dans sa solution un courant d'éthène ou de propène, on obtient les corps suivants :



ÉTHÈNE (éthylène, gaz oléifiant)



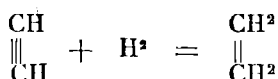
Historique. — Ce corps a été découvert en 1795 par les quatre chimistes hollandais nommés plus haut. *De Saussure*, *Thénard*, *Gay-Lussac* et *Dumas* ont établi ses relations avec l'éthanol et avec les éthers. *Laurent* et *Regnault* ont étudié ses produits de substitution.

Etat naturel. — Il existe, en même temps que le méthane, dans les gaz

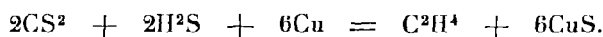
qui se dégagent du sol dans les régions pétrolifères et les mines de sel gemme.

Préparation. — Comme synthèses particulières de l'éthène on peut citer, outre les modes de préparation décrits plus haut :

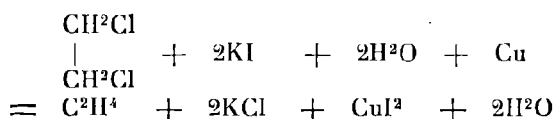
1° L'hydrogénation de l'éthine (acétylène) :



2° L'hydrogénation du sulfure de carbone :

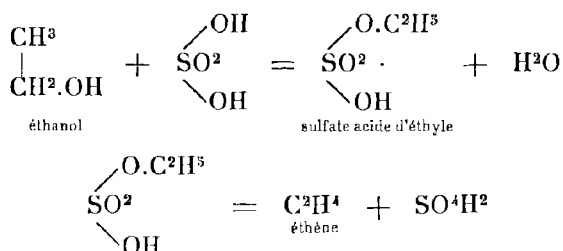


3° On peut enlever le chlore au dérivé bichloré de l'hydrocarbure saturé contenant deux atomes de C (éthane) :



Toutes ces réactions ont été réalisées par M. *Berthelot*.

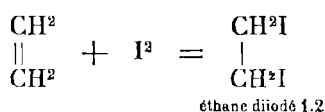
Pour préparer l'éthène en quantité notable, on déshydrate l'éthanol par SO^4H^2 . Dans ce but, on verse peu à peu 2 vol. SO^4H^2 (d. = 1,84) dans un volume d'alcool à 90°, en ayant soin de refroidir constamment le ballon où se fait le mélange au moyen d'un filet d'eau froide. Quand le mélange est froid, on le chauffe au bain de sable en ayant soin de ne pas dépasser 160°. Comme il se produit en même temps un peu d'éthanc-oxy-éthane et de bioxyde de soufre, par suite de la réduction de SO^4H^2 , le gaz éthène passe par deux flacons laveurs contenant l'un une solution de potasse qui retient SO^2 , l'autre de l'acide sulfurique concentré qui retient l'éther : le gaz se recueille sur la cuve à eau (*fig. 231*). La réaction se passe en deux phases :



Propriétés. — L'éthène est un gaz incolore, sans saveur, d'une odeur

éthérée particulière, de densité 0,978. Il a été liquéfié à 0° sous la pression de 42 atmosphères ; ce liquide bout à — 105°.

L'éthène se combine à l'iode sous l'influence de la lumière solaire, en donnant l'éthane diiodé 1.2 (iodure d'éthylène) :



Si l'on met du brome dans un verre à pied et qu'après y avoir versé de l'eau on y fasse passer un courant d'éthène, le brome se décolore, il se forme de l'éthane dibromé 1.2, C²H⁴Br², qui est un liquide incolore, dense, à odeur éthérée, bouillant à 129°,5 sous la pression de 752 millimètres.

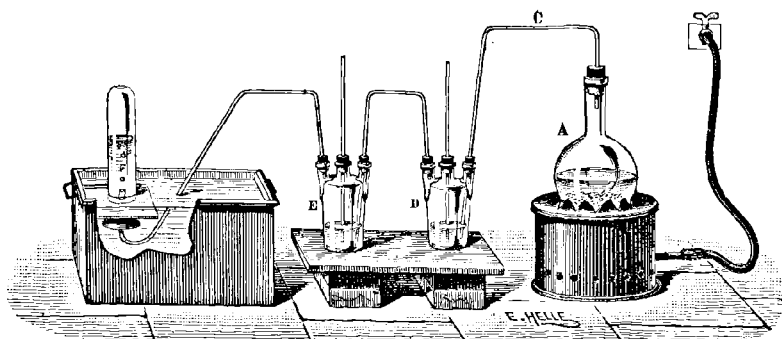


FIG. 231. — Préparation de l'éthène.

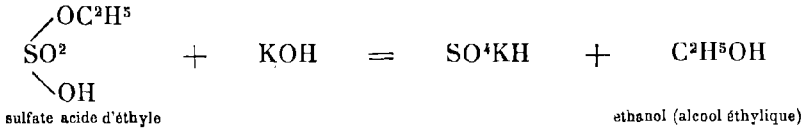
Si l'on introduit sous une cloche des volumes égaux d'éthène et de chlore, on voit peu à peu le volume du gaz diminuer, et en même temps il se forme à la surface du liquide des taches huileuses qui tombent bientôt au fond sous forme de gouttelettes d'éthane dichloré 1.2 (bichlorure d'éthylène), C²H⁴Cl², qui bout à 82°,5 sous la pression de 765 millimètres.

L'éthène est un gaz combustible, il brûle à l'air avec une flamme blanche, éclairante, en produisant CO² et H²O.

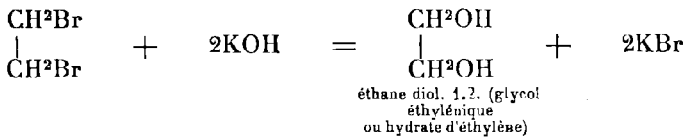
Sous l'action de la chaleur, il perd une partie de son hydrogène et donne naissance à des carbures pyrogénés très variés, parmi lesquels le méthane, l'éthine (acétylène), le benzène, etc.

Par oxydation, il donne de l'acide éthane-dioïque (oxalique), ainsi que nous l'avons vu aux propriétés générales. Les dérivés de l'éthène

donnent encore lieu aux réactions suivantes :



Les dérivés obtenus avec les halogènes donnent :



Série $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$.

Les hydrocarbures de cette série possèdent tous la propriété de fonctionner dans les réactions comme radicaux tétravalents, parce que dans ces hydrocarbures deux atomes de carbone sont soudés aux voisins, chacun par deux liaisons de plus que dans la série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, ce qui épuise 4 valences de plus que dans cette série.

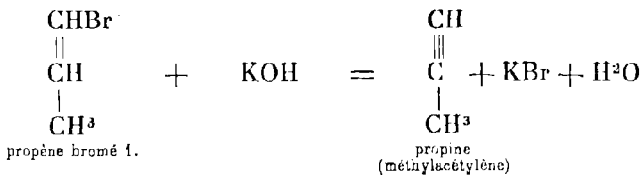
On peut prévoir deux sortes d'homologues, suivant la manière dont ces deux liaisons sont disposées :



Cette structure influe sur les propriétés physiques et chimiques de ces corps.

Préparation. — Quelques-uns de ces carbures se produisent pendant la distillation de la houille et des schistes bitumineux (*Boghead*). L'éthine se produit en particulier toutes les fois qu'on brûle incomplètement des matières organiques.

La seule réaction générale au moyen de laquelle on prépare ces hydrocarbures est la réaction de *Savitsch*, qui consiste à chauffer les dérivés monobromés des hydrocarbures de la série C^nH^{2n} avec KOH en solution alcoolique :



Propriétés. — Les homologues inférieurs de cette série sont gazeux ; ils deviennent liquides à la température ordinaire, à mesure que le nombre des atomes de carbone va en augmentant.

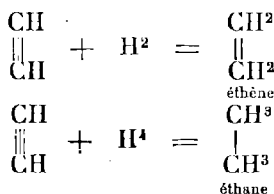
Leurs points d'ébullition et de fusion croissent, comme dans les séries précédentes, avec le nombre des atomes de C contenus dans la molécule. C'est ce qui résulte de l'inspection du tableau suivant, dans lequel on a placé les principaux corps à structure linéaire de cette série :

		Température	
		fusion	ébullition
Éthine (Acétylène)	$\text{CH} \equiv \text{CH}$	—	gaz
Propine (Méthylacétylène)	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$	—	gaz
Butine 1 (Éthylacétylène)	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	—	+ 18°
Pentine 1 (Propylacétylène)	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	—	+ 48°
Hexine 1 (Butylacétylène)	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	—	—
Heptine 1 (Amylacétylène)	$\text{CH} \equiv \text{C} - (\text{CH}^2)^4 - \text{CH}^3$	—	+ 107°
Octine 1 (Hexylacétylène)	$\text{CH} \equiv \text{C} - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH}^3$	—	+ 171°
Dodécine (Dodécilydène)	$\text{C}^{12}\text{H}^{22}$	— 9°	+ 105°
Tétradécine (Tétradécilydène)	$\text{C}^{14}\text{H}^{26}$	+ 6°, 5	+ 134°
Hexadécine (Hexadécilydène)	$\text{C}^{16}\text{H}^{30}$	+ 20°	+ 160°
Octadécine (Octadécilydène)	$\text{C}^{18}\text{H}^{34}$	+ 30°	+ 184°

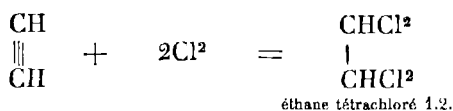
De même, pour les isomères ayant une constitution différente des précédents :

Propadiène (Allylène)	$\text{CH}^2 = \text{C} = \text{CH}^2$	—	gaz
Butadiène 1.3 (Crotonylène)	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$	bout à	+ 18°
Hexadiène 1.5 (Diallyle)	$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$	—	+ 59°

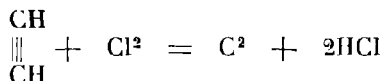
Propriétés chimiques. — La propriété principale de ces hydrocarbures est de donner des composés d'addition avec 2 et 4 atomes monovalents. Dans le premier cas, les dérivés sont bivalents ; dans le second, ils sont saturés :



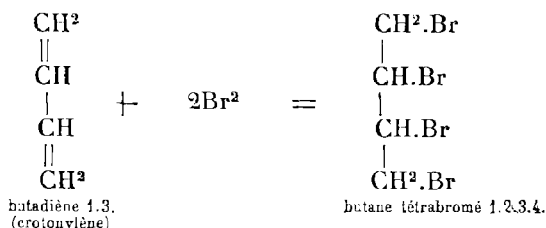
Avec les halogènes la combinaison a lieu avec violence, surtout à la lumière solaire :



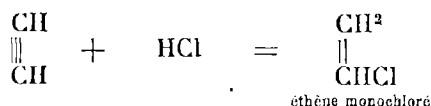
Si la réaction a lieu avec explosion, le carbure se décompose de la manière suivante :



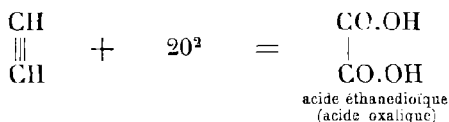
Leurs isomères se comportent de la même manière :



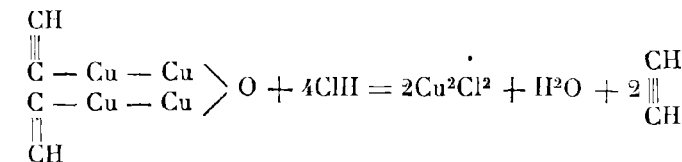
Tous ces corps se combinent directement avec les acides :



2° Par l'action des mélanges oxydants ils se transforment ordinairement en acides, ainsi :



3° Tous les hydrocarbures qui présentent une triple liaison entre deux atomes de C se combinent avec certains sels minéraux ; ainsi ils sont absorbés par le sous-chlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque et par le nitrate d'argent ammoniacal, en donnant des composés solides qui détonent par le choc et qui, traités par HCl, régénèrent les hydrocarbures. Leur formule de constitution est la suivante :



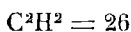
oxyde d'éthine dicuprique
(oxyacétylure de cuivre)

CHEMIE ORGANIQUE.

4° La chaleur décompose ces hydrocarbures en C et H, mais l'hydrogène, en se combinant avec les molécules non décomposées, forme des hydrocarbures plus riches en H :



ÉTHINE (acétylène)



Historique. — L'éthine a été découvert par *Davy*, en 1836.

Sa synthèse à partir des éléments a été réalisée par *M. Berthelot*, en 1848.

C'est le seul hydrocarbure qui ait été préparé synthétiquement à partir des éléments.

Synthèse de l'éthine. — *M. Berthelot* l'a réalisée en faisant jaillir l'arc voltaïque entre deux baguettes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène. La figure 232 représente la disposition employée. Un cou-

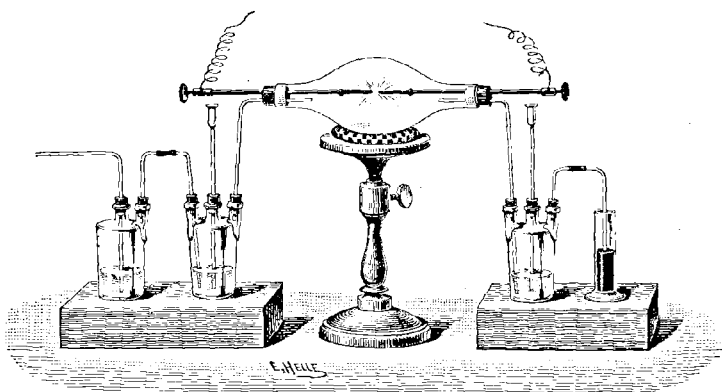
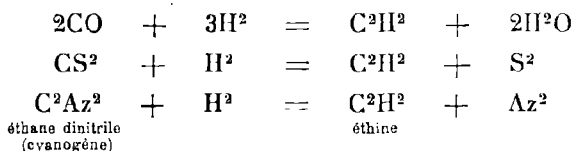


FIG. 232. — Synthèse de l'éthine.

rant d'hydrogène qui se lave et se dessèche dans deux flacons laveurs arrive dans un ballon ovoïde dans lequel jaillit l'arc voltaïque. A la suite se trouve un flacon qui contient une solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque, destinée à séparer l'éthine de l'excès d'H par suite de la formation d'oxyde d'éthine dicuprique (acétylure cuivreux), corps solide, rouge brique, qui, traité par HCl, dégage l'éthine à l'état gazeux.

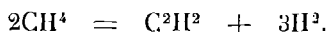
En remplaçant l'hydrogène dans l'appareil précédent par divers gaz carbonés, CO, CS², C²Az², mélangés d'hydrogène, et faisant passer une

série d'étincelles électriques, on obtient encore de l'éthine que l'on recueille de la même façon :



Circonstances de production et préparation de l'éthine. — Ce corps se forme dans une foule de circonstances variées, principalement par l'action de la chaleur sur les matières organiques et dans les combustions incomplètes.

1° On l'obtient en faisant passer le formène dans un tube de porcelaine au rouge :



2° En faisant passer des vapeurs d'éthanol, d'éthane-oxy-éthane, d'éthanal, etc., dans un tube rouge; c'est par une réaction analogue que l'éthine se forme dans la distillation de la houille, de sorte que le gaz de l'éclairage en contient.

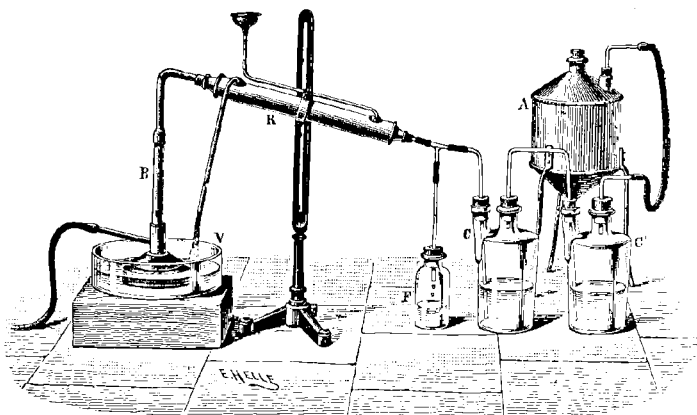
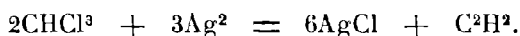


FIG. 233. — Préparation de l'éthine par la combustion incomplète du gaz de l'éclairage.

3° En brûlant incomplètement de l'éther dans une éprouvette étroite dans laquelle on a mis une solution de chlorure cuivreux ammoniacal, on voit les parois de l'éprouvette se recouvrir d'un enduit rouge d'oxyde d'éthine dicuprique. C'est par une réaction de ce genre que l'éthine se produit quand du gaz de l'éclairage brûle incomplètement : d'où un moyen de préparer ce gaz au moyen de l'appareil représenté figure 233.

4° L'éthine se forme encore quand on enlève, par un métal (Cu, Ag, Zn) en poudre, le chlore du méthane trichloré (choroforme) :



L'action est encore plus nette quand on traite le méthane tribromé (bromoforme) par la poudre d'argent humide. L'eau agit, dans ce cas, pour favoriser la soudure de deux groupes CH du méthane tribromé.

On obtient très facilement l'éthine par ce procédé, en additionnant 50 grammes de poudre de zinc de 20 grammes de bromoforme, puis d'une solution de sous-chlorure de cuivre. Le gaz éthine se dégage abondamment.

5° Enfin, M. Maquenne a indiqué (1892) un moyen d'obtenir de l'éthine pur sans passer par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthine diéuprique.

Ce procédé consiste à décomposer par l'eau le carbure de baryum BaC^2 que l'on obtient en réduisant le carbonate de Ba par le charbon et le magnésium en limaille :

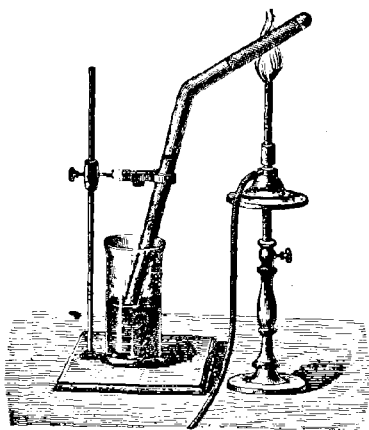
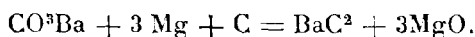


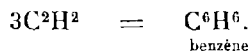
Fig. 234. — Formation du benzène par polymérisation de l'éthine.

M. Moissan (1894) a simplifié ce procédé en employant le carbure de Ca, que l'on obtient très facilement en réduisant simplement l'oxyde de Ca par le charbon dans le four électrique.

Propriétés. — L'éthine est un gaz à la température ordinaire, sa densité est 0,91. Il a été liquéfié à 0° sous la pression de 48 atmosphères.

Il se dissout dans un volume d'eau égal au sien, il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'influence de la chaleur, l'éthine se polymérise, c'est-à-dire qu'un certain nombre de molécules se soudent ensemble⁽¹⁾ : il se fait du benzène (Berthelot, 1863) (fig. 234) :



(1) Les corps polymères présentent la même composition centésimale que les corps qui sont condensés dans leur molécule ; ils s'en distinguent par leur poids moléculaire et leurs propriétés.

L'hydrogène de l'éthine peut être remplacé par le chlore, si l'on emploie la réaction de Savitsch. On obtient ainsi l'éthine monochloré, C^2HCl , et l'éthine bichloré, C^2Cl^2 , qui se polymérise aussitôt après sa formation, en donnant le *benzène hexachloré* C^6Cl^6 .

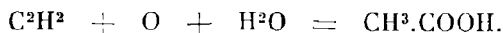
Les métaux alcalins et alcalino-terreux chauffés dans une atmosphère d'éthine (fig. 235) se substituent à l'H en tout ou en partie :



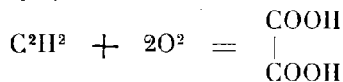
Ces produits de substitution sont de véritables carbures métalliques : ils se produisent quand on réduit par le charbon les oxydes ou carbonates de ces métaux. Inversement, l'eau les décompose en déga-

geant de l'éthine ; c'est ainsi que Davy a préparé pour la première fois ce gaz avec l'éthine potassé ; c'est également sur cette réaction que repose la préparation de l'éthine par le procédé Maquenne.

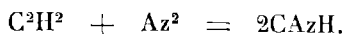
Sous l'action des corps oxydants l'éthine donne de l'acide éthanoïque (acétique) :



Le permanganate de K oxyde rapidement l'éthine et donne de l'acide éthanedioïque (oxalique) :



L'éthine s'unit directement à l'azote sous l'action de l'étincelle électrique, en donnant le méthane-nitrile (acide cyanhydrique) :



Série C^nH^{2n-4} .

Dans cette série, ce sont les hydrocarbures à chaîne cyclique qui sont le mieux connus. On connaît ainsi un groupe entier de corps nommés *terpènes*, parmi lesquels quelques-uns existent dans la nature et se nomment *térébenthènes*. Ces carbures ont tous la même composition, $C^{10}H^{16}$, ou un multiple, $C^{20}H^{32}$, $C^{40}H^{64}$.

Les térébenthènes sont assez nombreux ; on peut citer les essences de térébenthine, de genièvre, de girofle, de citron, d'orange, de bergamotte, etc.

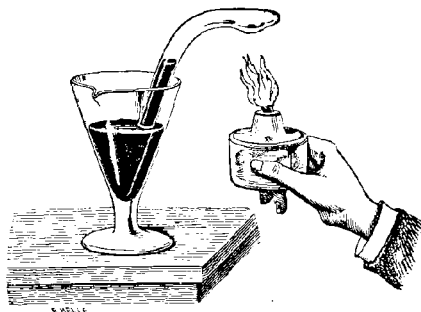


FIG. 235. — Combinaison de l'éthine avec les métaux.

Tous ces carbures sont liquides, presque tous ont une action sur la lumière polarisée et sont, en général, dextrogyres. Leur point d'ébullition est compris entre 144° et 180°.

Le *térébenthène* (*essence de térébenthine*) s'obtient par la distillation de la térébenthine brute qui est le produit que secrètent les arbres résineux comme le pin, le sapin, etc. Lorsqu'on la distille, elle se divise en térébenthène et en un résidu solide appelé colophane ou arcanson.

L'essence de térébenthine est liquide, sa densité est 0,864, elle bout à 161° et dévie la lumière polarisée à gauche ($\alpha = -42^{\circ},3$).

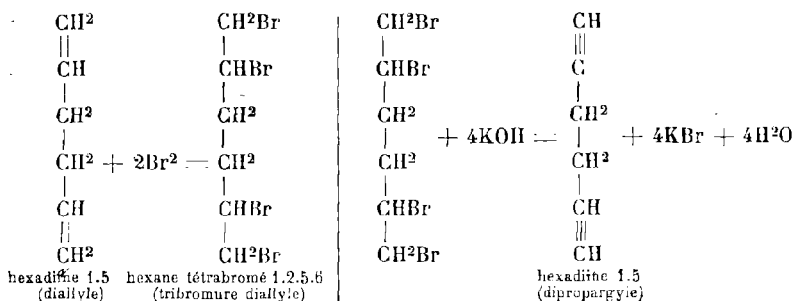
Abandonnée à l'air, elle absorbe l'oxygène, s'épaissit et se transforme avec le temps en une résine solide. Avec HCl elle donne à froid, après un long contact, du chlorhydrate de térébenthène $C^{10}H^{16}, 2HCl$. Avec HCl gazeux elle donne deux composés représentés par la même formule: $C^{10}H^{16}HCl$, dont l'un est liquide et l'autre cristallisé. Ce dernier s'appelle camphre artificiel, parce que son odeur rappelle celle du camphre.

Série C^nH^{2n-6}

C'est une des séries les plus importantes. Les corps qui la forment sont très nombreux et bien connus. Elle se divise en deux groupes, suivant que les atomes de carbone forment une chaîne acyclique ou une chaîne cyclique.

Hydrocarbures acycliques. — On en connaît deux: l'hexadiène 1,5 et l'hexadiène 2,4, dont la formule est C^6H^6 . Ils sont isomères du benzène, dont ils ne présentent pas l'importance.

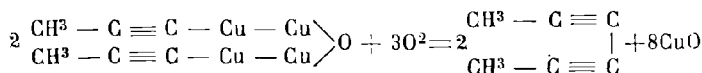
L'hexadiène 1,5 (dipropargyle), $CH \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$, a été préparé par Henry (en 1872). La synthèse a été faite de la manière suivante :



C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur aromatique; il a pour densité 0,810 et bout à 85°. Il peut se combiner avec 2, 4, 6 ou 8 atomes monovalents.

L'hexadiène 2,4 (*diallylényle*), $CH^2 - C \equiv C - C \equiv C - CH^2$, a été préparé par Griner (1887). On l'a obtenu en oxydant l'oxyde de propine dicu-

préparé par le ferrocyanure de potassium en solution alcaline :

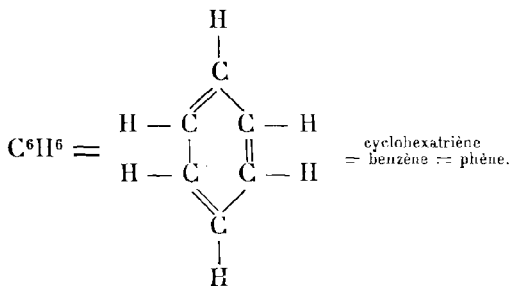


C'est un corps solide, fusible : à 64° il absorbe, comme l'hexadiène 1.5, quatre atomes de brome.

Hydrocarbures cycliques. — Ces carbures sont très nombreux ; le premier terme est le *benzène*, dont dérivent tous les autres. Avant d'étudier ce groupe d'hydrocarbures, il est nécessaire de bien connaître la formule de constitution du benzène.

Constitution du benzène et des hydrocarbures de la série $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$. — La première formule de constitution de ces hydrocarbures a été donnée par *Kékulé* en 1865.

Ce savant, se basant sur la tétravalence du carbone et sur la formule du benzène, regarde ce carbure comme formant une chaîne fermée dans laquelle chacun des 6 atomes de C serait soudé à l'un de ses voisins par 2 valences, à l'autre par 1 valence ; il resterait donc 6 valences libres satisfaites par 6 atomes d'H ; et, pour représenter cette constitution par la formule la plus simple, il la figure par un hexagone régulier dont les 6 sommets sont occupés chacun par 1 atome d'H. C'est l'*hexagone de Kékulé* :



La synthèse du benzène, faite en 1866 par M. *Berthelot*, par la polymérisation de l'éthine au moyen de la chaleur, a donné à la formule de Kékulé une plus grande valeur, parce que ce mode de représentation permet de se rendre compte de la façon dont se groupent les trois molécules d'éthine pendant leur polymérisation.

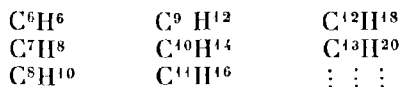
D'ailleurs, tous les travaux faits depuis 1865, et dont le résultat a été la découverte d'un très grand nombre de composés nouveaux, ont confirmé la manière de voir de Kékulé et fait accepter généralement ce mode de représentation du benzène.

La formule de Kékulé non seulement rend compte de la constitution

des dérivés connus du benzène, mais elle permet d'en prévoir de nouveaux.

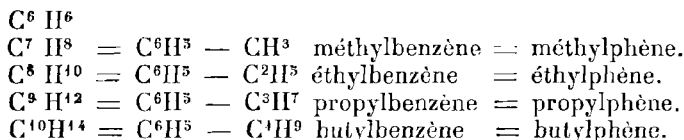
En effet, la série C^nH^{2n-6} renferme de nombreux homologues, qui diffèrent les uns des autres par la raison CH^2 .

Tels sont :



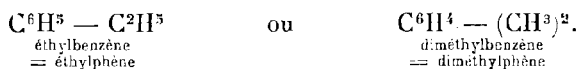
Pour se rendre compte de leur constitution, au moyen de l'hexagone de Kékulé, il suffit de remplacer en tout ou en partie l'hydrogène du benzène par des radicaux monovalents, tels que le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc.

De cette façon, les corps cités plus haut deviennent les suivants :

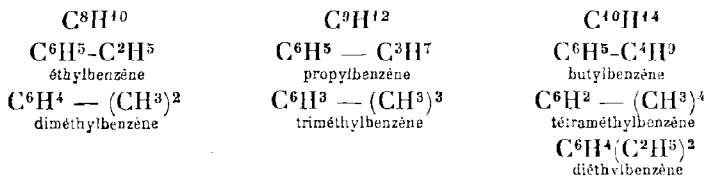


L'homologue supérieur du benzène, le toluène ou méthylbenzène, est évidemment seul de son espèce ; d'ailleurs, on ne connaît pas de radical hydrocarboné monovalent moins riche en carbone que CH^3 , capable de se substituer à l'hydrogène du benzène.

Il n'en est plus de même du deuxième homologue. Ce carbure, qui répond à la formule C^8H^{10} , peut être considéré comme résultant du benzène de deux façons différentes : ou bien par substitution du groupe C^2H^5 à H, ou bien par substitution de deux groupes CH^3 à 2H du benzène, ce qui donne :



En général, au lieu d'enlever un atome de H au benzène et de le remplacer par un radical hydrocarboné monovalent A, on pourra enlever au benzène deux ou plusieurs atomes d'H et les remplacer par des radicaux moins riches en C et H, mais qui, par la somme des atomes de carbone et d'hydrogène qu'ils contiennent, compensent ceux du radical A. Les corps que l'on forme ainsi sont dits *isomères par compensation*. Ex. :



des atomes de C sur lesquels porte la substitution. On aura ainsi les isomères :

1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6.

Or l'hexagone de Kékulé montre, et l'expérience vérifie, que les positions 1.2 et 1.6 sont identiques ainsi que 1.3 et 1.5 : il ne reste donc que trois isomères par position.

Ce sont : les isomères 1.2, dans lesquels les substitutions portent sur deux atomes de C voisins. On les désigne par le préfixe *ortho* : ainsi on dira : orthodiméthylbenzène.

Les isomères 1.3, dans lesquels les substitutions portent sur deux atomes de C séparés par un troisième atome, sont désignés par le préfixe *méta*.

Enfin les isomères 1.4, dans lesquels le deuxième radical occupe la position diamétralement opposée à celle du premier, sont désignées par le préfixe *para*.

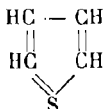
Ces dénominations *ortho*, *méta*, *para*, que l'on a adoptées pour les dérivés des substitués du benzène, se conservent dans les nombreux dérivés qu'ils peuvent fournir à leur tour.

Le nombre des isomères par position devient d'autant plus grand que la substitution est plus avancée, surtout quand les radicaux substitués sont différents. On peut le voir par le tableau ci-joint, dans lequel les 6 atomes d'hydrogène du benzène peuvent être remplacés par divers radicaux simples et composés désignés par A, B, C, D, E.

Formules	Nombre des isomères possibles
C^6H^6	1
$C^6H^5.A$	1
$C^6H^4.A^2$	3
$C^6H^4.A.B$	3
$C^6H^3.A^3$	3
$C^6H^3.A^2.B$	6
$C^6H^3.A.B.C$	10
$C^6H^2.A^2.B^2$	11
$C^6H^2.A^2.B.C$	16
$C^6H^2.A.B.C.D$	30
$C^6H.A.B.C.D.E$	60

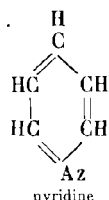
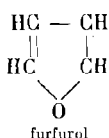
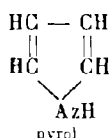
Ladenburg, en 1869, proposa comme mode de représentation un prisme droit à base triangulaire, qui semble mieux correspondre aux données thermo-chimiques obtenues par *Thomsen*. Les isomères de situation ont été indiqués pour la première fois par *Körner* en 1867. *Hübner* et *Peterman* établirent l'identité des positions 1.2 et 1.6. *Beilstein* et *Reichenbach* établirent l'identité des positions 1.3 et 1.5. Ce point a été établi définitivement par *Wroblewsky*.

En 1882 on a prouvé que 2.CH ≡ peuvent être remplacés par S, ce qui explique la formule du thiophène :



Dès 1869 la pyridine a été considérée comme résultant du benzène par substitution de Az à CH ≡.

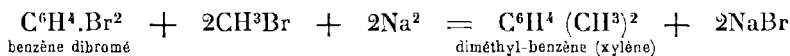
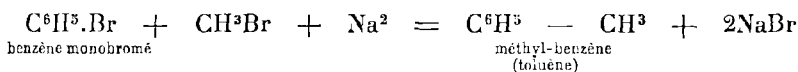
Une structure analogue a été admise en 1882 pour le pyrrol et le furfurool :



État naturel. — Ces hydrocarbures sont très peu répandus dans la nature. Quelques-uns d'entre eux ont été trouvés dans les pétroles de Rangoon (Siam), du Caucase et de Roumanie, etc. Les trois premiers homologues existent dans l'huile du poisson *alosa menhaden*.

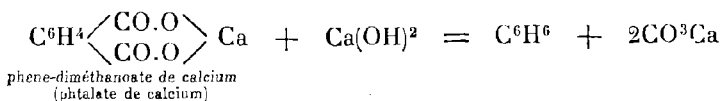
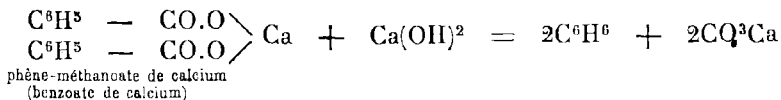
Préparation. — 1° Ces hydrocarbures se trouvent en grande quantité dans les produits de la distillation de la houille. Ils peuvent être séparés les uns des autres par distillation fractionnée, et les homologues supérieurs par cristallisation.

2° On peut encore les préparer en chauffant en présence du sodium les chlorures, bromures et iodures des hydrocarbures saturés avec les dérivés analogues du benzène :



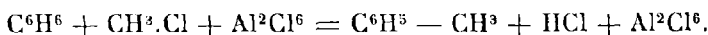
Ce procédé a été introduit dans la science par *Fittig* et *Tollens* (1865).

3° On distille les sels de Ca des acides correspondant à ces hydrocarbures avec l'hydrate de calcium :

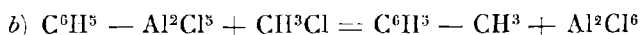
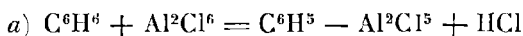


4° Le procédé le plus pratique, par lequel on ait obtenu les homologues du benzène, a été imaginé par *Friedel et Crafts* (1877).

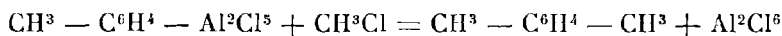
Il est basé sur l'action que le chlorure d'aluminium exerce sur les corps de cette série :



La réaction se passe en deux phases :

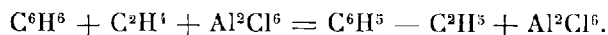


Dans cette réaction on obtient un mélange d'homologues, car le chlorure d'aluminium agit aussi sur les corps formés; ainsi, dans le cas précédent, nous aurons en même temps les réactions suivantes :

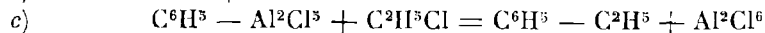
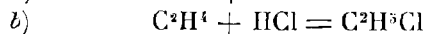
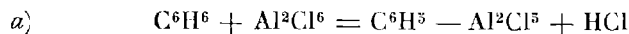


On a pu par ce procédé obtenir tous les homologues, depuis le toluène jusqu'à l'hexaméthyl-benzène, $\text{C}^6(\text{CH}^3)^6$; on les sépare les uns des autres par distillation fractionnée.

On peut opérer la même synthèse, toujours au moyen de Al^2Cl^6 , en faisant agir sur le benzène un hydrocarbure de la série C^nH^{2n} , par ex.:



La réaction se passe de la manière suivante :



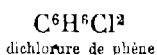
Propriétés physiques. -- Ces hydrocarbures sont en général liquides. Leur point d'ébullition s'élève de 80°,5 jusqu'au-delà de 300°, à mesure que le nombre des atomes de C augmente dans la molécule. La densité des homologues inférieurs, comme le benzène, est plus petite que celle de l'eau (0,85); les homologues supérieurs, au contraire, sont plus denses que l'eau. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'éthanol, le méthanol et l'éthane-oxy-éthane. Ces hydrocarbures dissolvent facilement le phosphore, l'iode, le camphre, le caoutchouc, quelques alcaloïdes, et, en général, les corps riches en carbone. Le tableau ci-contre indique les températures de fusion et d'ébullition des principaux corps de cette série.

		Température	
		de fusion	d'ébullition
Benzène ou Phène	C^6H^6	+ 6°	80°,5
Méthylbenzène (Toluène)	$C^6H^5-CH^3$	—	108°
Éthylbenzène	$C^6H^5-C^2H^5$	—	134°
Propylbenzène	$C^6H^5-C^3H^7$	—	157°
Butylbenzène	$C^6H^5-C^4H^9$	—	180°
Pentylbenzène	$C^6H^5-C^5H^{11}$	—	190°
Octylbenzène	$C^6H^5-C^8H^{17}$	0°	263°
Diméthylbenzène (Xylène)	$C^6H^4.(CH^3)^2$		
	meta.	- 54°	139°
»	ortho.	- 28°	143°
»	para.	+ 13°	138°
Triméthylbenzène.	$C^6H^3.(CH^3)^3$		
»	1.2.3	—	169°
»	1.3.4 (Pseudocumène)	—	165°
»	1.3.5 (Mésitylène)	—	163°
Tétraméthylbenzène	$C^6H^2.(CH^3)^4$		
»	1.2.4.5 (Durène)	79°	190°
»	1.3.5.6 (Isodurène)	—	125°
»	1.2.3.4 (Prehnitène)	- 4°	204°
Pentaméthylbenzène	$C^6H.(CH^3)^5$	51°,5	231°
Hexaméthylbenzène	$C^6.(CH^3)^6$	109°	264°
Diéthylbenzène	$C^6H^4(C^2H^5)^2$	—	181°
Triéthylbenzène	$C^6H^3(C^2H^5)^3$	—	216°
Tétraéthylbenzène	$C^6H^2(C^2H^5)^4$	—	251°
Hexaéthylbenzène	$C^6(C^2H^5)^6$	126°	305°
Méthoéthylbenzène	$C^6H^5.CH(CH^3)^2$ (Cumène)	—	153°
(Isopropylbenzène).			
Propylméthoéthylbenzène	$C^6H^4.(C^3H^7)[CH(CH^3)^2]$	—	212°
(Propylisopropylbenzène)			
Dipropylbenzène	$C^6H^4.(C^3H^7)^2$	—	290°
Éthylidiméthylbenzène	$C^6H^3.(CH^3)^2C^2H^5$	—	185°
»	1.2.4	—	189°
Propylméthylbenzène	$C^6H^4(CH^3)(C^3H^7)$	—	175°
Méthoéthylméthylbenzène	$C^6H^4.(CH^3).CH(CH^3)^2$	—	171°
(Méthylisopropylbenzène)			
Hexadécylnbenzène	$C^6H^5.C^{16}H^{31}$	27°	230°
Octodécylbenzène	$C^6H^5.C^{18}H^{37}$	36°	249°

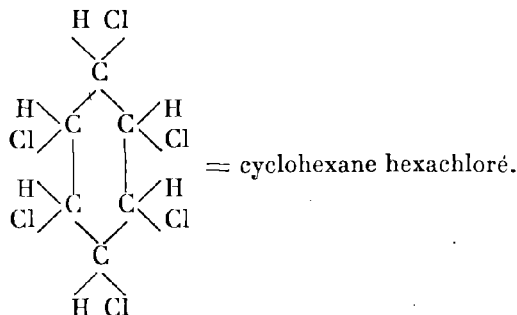
Propriétés chimiques. — Les corps de cette série ont des propriétés très variées en raison de leur constitution ; nous aurons à étudier deux sortes de dérivés : les produits d'*addition* et les produits de *substitution*.

Les produits d'*addition* peuvent se former parce que les molécules de ces hydrocarbures contiennent 6 valences disponibles provenant des trois doubles liaisons qui existent entre les atomes de carbone du noyau benzénique.

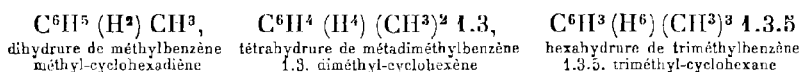
Ainsi, en soumettant le benzène à l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires, on peut obtenir les composés suivants :



Le dernier de ces corps aura la formule de constitution suivante :

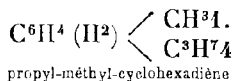


On peut avoir aussi des produits d'addition avec l'hydrogène, ainsi l'on connaît :



Ces corps ont été obtenus par *Baeyer* par l'action de l'iodure de phosphonium sur le méthylbenzène, le diméthylbenzène et le triméthylbenzène 1.3.5. à 350°.

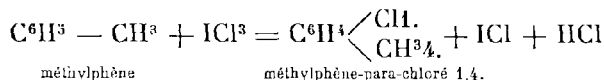
Ainsi les terpènes, et spécialement les térébenthènes, ne sont que des dihydrures des corps isomères $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ qui sont les homologues du benzène. Le térébenthène ordinaire a la formule de constitution suivante :



Les produits de *substitution* de ces carbures sont de deux sortes, suivant que la substitution porte sur l'hydrogène du noyau benzénique ou sur l'hydrogène du radical substitué.

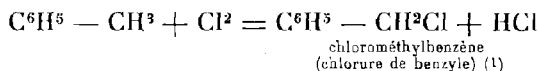
1° Les éléments halogènes peuvent donner naissance à ces deux sortes de produits, suivant les conditions dans lesquelles a lieu la réaction.

Si l'on traite ces carbures par le chlore en présence de l'iode, la substitution a lieu dans le radical benzénique :

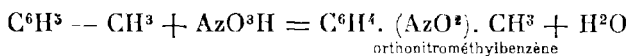


Lorsque le chlore est mis en contact avec les vapeurs de ces hydro-

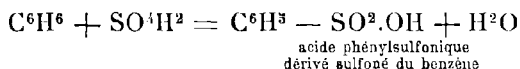
carbures, la substitution porte sur les groupes substitués :



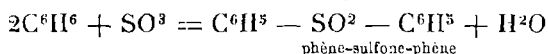
2° Les acides azotique et sulfurique donnent des produits de substitution, mais seulement dans le noyau benzénique :



On a pu de cette manière obtenir des dérivés nitrés, dans lesquels entre plusieurs fois le groupe AzO^2 , exemple : $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{AzO}^2)^3$ trinitrobenzène. Avec SO^3H^2 on obtient les *dérivés sulfonés* :

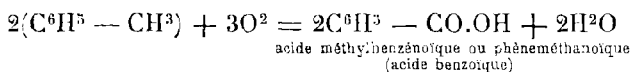


Mais, si l'on emploie l'anhydride sulfurique, on obtient des *sulfones* :

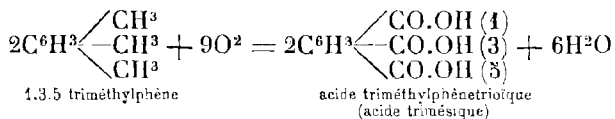


3° L'action des oxydants ordinaires, aidée quelquefois de l'action du *chlorure de chromyle* ($\text{CrO}.\text{Cl}^2$), fournit des composés variés.

Le benzène présente une grande résistance aux oxydants : il ne fournit jamais d'acide contenant 6 atomes de C, mais surtout de l'acide éthanedioïque (oxalique) et du bioxyde de carbone. Ses homologues s'oxydent toujours dans les groupes substitués :



L'oxydation peut porter sur toutes les chaînes latérales :

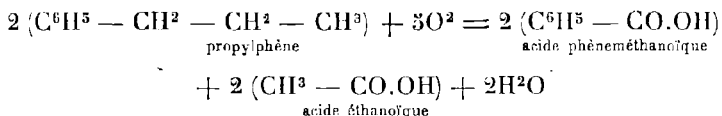


De sorte que, quel que soit le radical substitué, il est amené à contenir

(1) Le radical C^6H^5 s'appelle phényle.

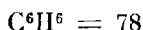
» $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2$ s'appelle benzyle.

finalemeut le groupe CO.OH relié au noyau benzénique :



Dans ce cas, la molécule a été détruite par oxydation, la chaîne substituée a été brisée, et il ne reste plus qu'un seul atome de C, relié au noyau benzénique.

PHÈNE, BENZÈNE (Cyclohexanetriène)



Historique. — Ce corps a été extrait par *Faraday* de l'huile qui résulte de la distillation des schistes bitumineux (*Boghead*). En 1833, *Mitscherlich*, en Allemagne, et *Peligot*, en France, préparèrent le benzène en distillant du benzoate de calcium avec de l'hydrate de calcium. Il a été trouvé dans les goudrons qui se condensent pendant la distillation de la houille par *Leigh*, en 1842. Sa synthèse a été réalisée par M. Berthelot, en 1865.

État naturel. — Le benzène existe en petite quantité dans l'huile minérale de Burmah (Rangoon, Siam), ainsi que dans l'huile du poisson *alosa menhaden*.

Préparation. — Les goudrons de houille sont la source industrielle d'où l'on extrait le benzène. On entend par goudrons des produits noirs, visqueux, odorants, qui se dégagent pendant la distillation de la houille et qui se condensent à la température ordinaire.

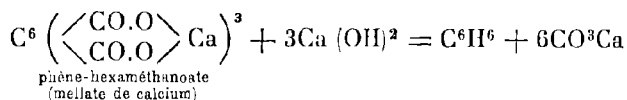
Les goudrons, soumis à une distillation fractionnée, dégagent, à des températures ne dépassant pas 150°, des vapeurs qui en se condensant forment ce qu'on appelle les *huiles légères* de houille. Elles contiennent surtout du benzène avec quelques homologues supérieurs : méthylbenzène, diméthylbenzène, etc., ainsi que de petites quantités de phénylamine, méthylphénylamine (toluidine), etc., et des phénols.

C'est des huiles légères de houille que s'extrait le benzène.

Pour cela on les traite par l'acide sulfurique dilué, qui les débarrasse des alcalis (aniline, pyridine, toluidine, etc.). Puis on les traite par NaOH pour les débarrasser des phénols, et enfin par l'acide sulfurique concentré qui détruit certains hydrocarbures peu stables, comme le phényléthène (styrolène), etc. Les huiles légères ainsi purifiées sont de nouveau soumises à la distillation et, en recueillant ce qui passe entre 80° et 82°, on obtient le benzène presque pur. On achève la purification en faisant cristalliser le benzène à 0° et en le séparant au moyen de la presse des produits qui l'accompagnent.

Outre les modes de production décrits plus haut, le benzène a été obtenu par la distillation du mellate de calcium avec l'hydrate de cal-

cium (Baeyer) :

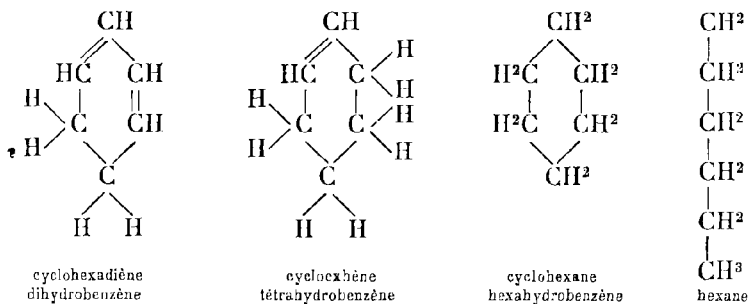


Propriétés. — Le benzène est un liquide mobile, incolore, d'une odeur agréable, de densité 0,85 ; il fond à 6° et bout à 80°,5. Il absorbe les rayons ultraviolets, ce qui permet de découvrir les traces de benzène dans les pétroles. L'eau en dissout très peu, l'éthanol et l'éther le dissolvent mieux. Il dissout l'iode, le soufre, le phosphore, les résines, le caoutchouc et le camphre. Le benzène dissout la quinine et ne dissout pas la cinchonine, ce qui explique l'emploi de ce corps pour séparer ces deux alcaloïdes.

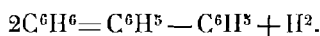
Le benzène brûle au contact de l'air avec une flamme fuligineuse ; ses vapeurs, mélangées avec de l'hydrogène, brûlent avec un vif éclat.

Le chlore et le brome se combinent directement avec le benzène en donnant des produits d'addition, mais l'iode n'agit pas dans ces conditions. Berthelot, en faisant bouillir le benzène à 260° dans des tubes fermés, avec un volume 100 fois plus grand d'acide iodhydrique, est arrivé à fixer sur le benzène de l'hydrogène en diverses proportions : le dernier terme de cette hydrogénation est l'hexane normal, dont la formation résulte de la rupture de la chaîne fermée.

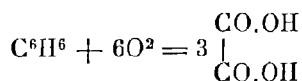
Les corps obtenus par cette hydrogénation sont les suivants :



Le benzène, chauffé à 400° en tube scellé, perd une partie de son hydrogène et se transforme en *diphényle* :

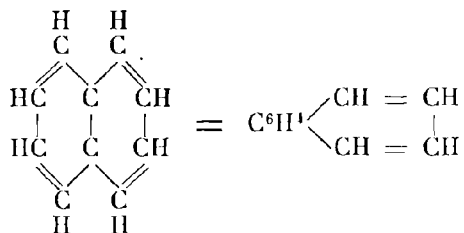


Par oxydation au moyen du permanganate de potassium, le benzène donne de l'acide éthanedioïque (oxalique) :



ront a étudié les propriétés et les produits de substitution de ce corps. *Erlenmayer* a proposé sa formule de constitution, qui a été confirmée ensuite par les travaux de *Graebe*.

D'après *Erlenmayer* et *Graebe*, le naphène serait formé de deux chaînes benzéniques ayant deux atomes de C communs. La formule de constitution serait donc la suivante :



Le naphène peut fournir des dérivés de substitution, comme le benzène, mais les cas d'isomérisie sont beaucoup plus nombreux.

Ainsi, tandis que les dérivés monosubstitués du benzène ne possèdent pas d'isomères, le naphène en présente deux, suivant que la substitution porte sur les 4 atomes de carbone placés en haut ou en bas ou bien sur les 4 atomes de carbone latéraux. Ainsi l'on connaît deux méthylnaphènes $\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{CH}^3)$ et deux acides méthylnaphénoïques : $\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{COOH})$.

Préparation. — Le naphène se trouve dans les goudrons provenant de la distillation de la houille. On l'en extrait en faisant cristalliser les produits qui distillent entre 180° et 220° . Ces cristaux se purifient par sublimation.

On peut sublimer le naphène de la façon suivante : le carbure brut est placé dans un vase de fer (*fig. 236*) recouvert d'une feuille de papier à filtrer et au-dessus duquel on place un cône de papier; quand on chauffe, les vapeurs de naphène filtrent à travers le couvercle de papier et vont se condenser dans le cône.

Letny a montré, en 1878, qu'on obtient 35 p. 100 de naphène en faisant passer les résidus de la distillation du pétrole brut de Bakou (Russie) par un tube chauffé au rouge. Cette réaction est très importante, car les goudrons de houille ne contiennent que 5 à 10 p. 100 de naphène.

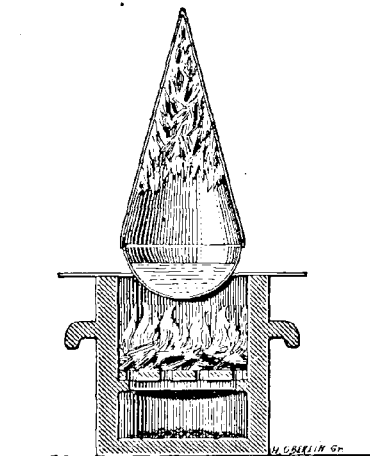
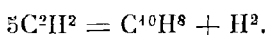


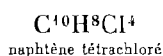
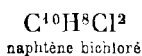
FIG. 236. — Sublimation du naphène.

La synthèse du naphène a été faite par *Berthelot* en faisant passer l'éthine par un tube de porcelaine chauffé au rouge :



Propriétés. — Le naphène est un corps solide, cristallisé en lames rhomboïdales ayant l'aspect de la naeure. Il fond à 79° et bout à 218°. Sa densité est 1,158.

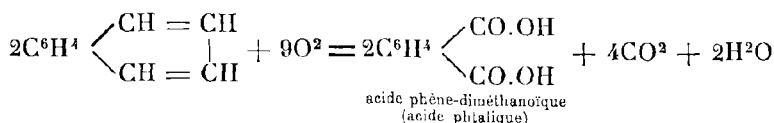
Le naphène se combine directement avec 2 ou 4 atomes de chlore en formant les corps :



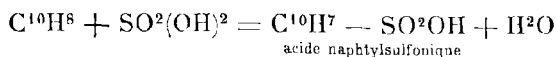
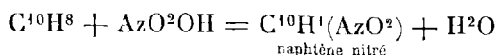
Berthelot, au moyen de l'acide iodhydrique, et *Baeyer*, par l'iodure de phosphonium, ont hydrogéné le naphène en le transformant en produits de plus en plus riches en hydrogène jusqu'à complète saturation :



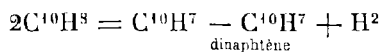
En oxydant le naphène on obtient l'acide phtalique (ortho):



Avec les acides azotique et sulfurique il donne des dérivés analogues à ceux du benzène :



Les vapeurs de naphène, passant par un tube chauffé au rouge, se déshydrogèment, en donnant le *dinaphène* ou *dinaphyle* :



Parmi les homologues du naphène on connaît :

$C^{10}H^7(CH^3)$ méthylnaphène. 1	bout à	230°
» » 2	fond à 18° .	» 243°
$C^{10}H^6(CH^3)^2$ diméthylnaphène	»	263°
$C^{10}H^7(C^2H^5)$ éthylnaphène	»	253°

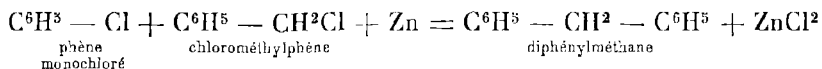
Emploi. — Le naphène s'emploie dans la fabrication de certaines matières colorantes et comme insecticide.

Série CⁿH²ⁿ⁻¹⁴.

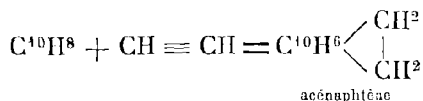
On connaît dans cette série deux sortes de corps. Les uns résultent de la soudure des radicaux monovalents de la série CⁿH²ⁿ⁻⁶, p. ex. :

le dibenzène (diphényle) C⁶H⁵—C⁶H⁵. fond à 70° bout à 240°
 le diphenyléthane (dibenzyle) C⁶H⁵—CH²—CH²—C⁶H⁵. » 52 » 284°
 le diphenylméthane (phénylbenzyle) C⁶H⁵—CH²—C⁶H⁵. » 26 » 261°

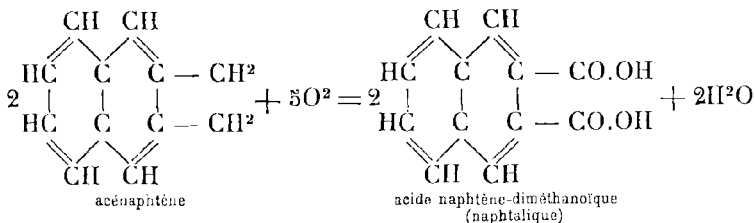
Ils se préparent en chauffant les dérivés monochlorés des hydrocarbures de la série CⁿH²ⁿ⁻⁶ avec Zn :



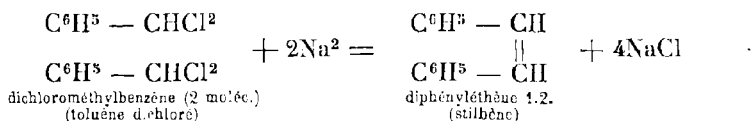
Les autres résultent de l'union des hydrocarbures de la série CⁿH²ⁿ⁻² avec le naphalène, comme :

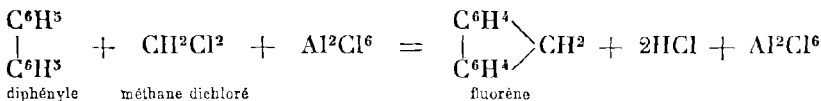


Ce corps donne par oxydation l'acide diméthylnaphténoïque :

Série CⁿH²ⁿ⁻¹⁶.

Cette série contient les hydrocarbures formés par la déshydrogénation de ceux de la série précédente. Ils se préparent par décomposition de certains dérivés chlorés des séries précédentes par le sodium ou le chlorure d'aluminium :



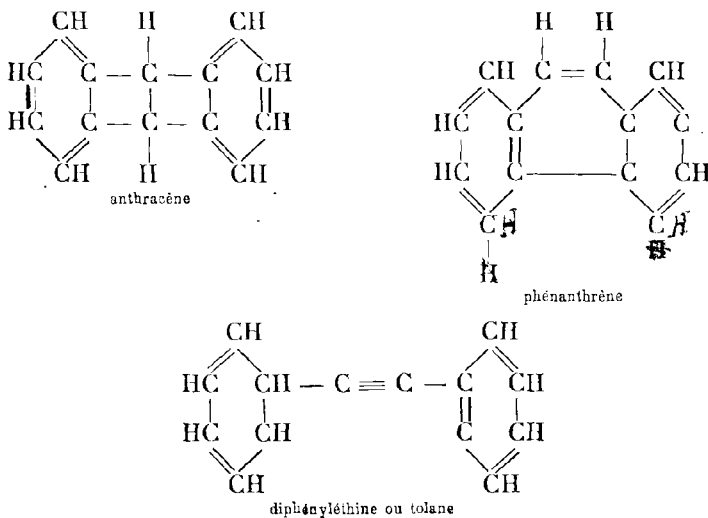


Le *diphényléthène* (stilbène) est un corps solide, fusible à 120°. Le fluorène est un corps solide, fusible à 113° et qui bout à 295°.

Série $\text{C}^n\text{H}^{2n-18}$.

En tête de cette série est l'*anthracène*, $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$, dont on connaît deux isomères, le *phénanthrène* et le *tolane* (diphényléthine).

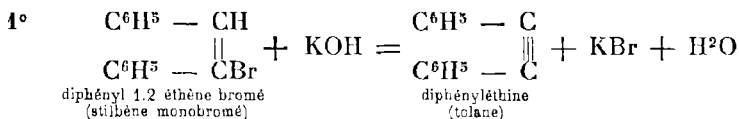
Les formules de constitution de ces trois corps sont les suivantes :

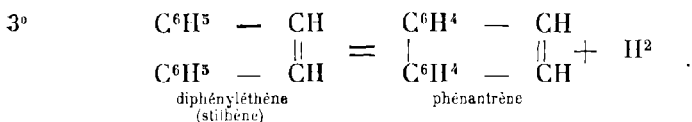


Historique. — L'anthracène a été découvert par *Dumas et Laurent*, en 1852, dans les goudrons de houille, où il se trouve avec le phénanthrène. *Graebe et Liebermann* ont proposé la formule de constitution de l'anthracène et ont étudié ses dérivés.

Préparation. — L'anthracène et le phénanthrène s'extraient par cristallisations fractionnées des portions du goudron qui passe à la distillation entre 300° et 400°.

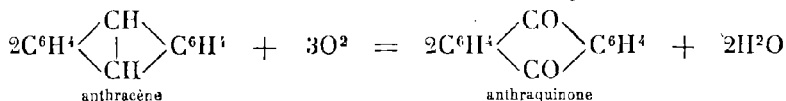
Leur synthèse a été réalisée de la manière suivante :





Les synthèses 2 et 3 ont été réalisées en faisant passer les corps dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Propriétés. — L'anthracène cristallise en lames clinorhombiques, il fond à 213° et bout à 360°. Il est insoluble dans le benzène. Le brome et l'acide azotique dilué ne l'attaquent pas. Oxydé par l'anhydride chromique, il donne un quinone :



Avec l'acide sulfurique il donne des dérivés sulfoniques.

Le phénanthrène fond à 100° et bout à 340°. Avec le chlore et le brome il donne des produits de substitution et avec les acides azotique et sulfurique il donne des dérivés nitrés et sulfonés.

Le diphényléthine (tolane) cristallise en prismes allongés, fusibles à 60°. Il fixe facilement le brome en donnant des dérivés dibromés.

Emploi. — L'anthracène s'emploie pour préparer certaines matières colorantes et spécialement l'alizarine.

La dernière série connue jusqu'à présent est la série : CⁿH²ⁿ⁻⁴⁰, dans laquelle on a décrit le *carbo pétrocène* C²⁴H⁸ (Prunier), fusible à 268°.

PÉTROLE BRUT (huile de pierre)

Le pétrole est un liquide assez répandu dans la nature. On le trouve en Alsace, en Allemagne, en France, en Roumanie et en Russie ; en Asie, on le trouve dans l'Asie Mineure, dans le royaume de Siam et en Perse ; il existe aussi en Algérie et en Egypte, ainsi qu'aux États-Unis. Les plus grandes quantités de pétrole brut proviennent de *Oil-City*, aux États-Unis, de *Bakou* en Russie et de *Campina* et *Glodeni* en Roumanie, où il existait, dès 1640, de nombreux puits de pétrole.

Propriétés. — Le pétrole est un liquide brun noirâtre, à reflets fluorescents ; il est plus rarement incolore ou légèrement coloré en jaune.

Sa densité varie entre 0,777 et 0,957. Il est formé de C et H unis en proportions très variées, et contient souvent du soufre. C'est un mélange d'hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} avec un petit nombre de carbures C^nH^{2n} , C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n-6} (cycliques).

Par distillation fractionnée, on les sépare en :

Huiles légères.	qui distillent		jusqu'à 150°
Huiles pour lampes	»	de 150°	» 300°
Huiles lourdes.	»	300°	» 400°

et des résidus solides nommés *poix*.

Les huiles légères se partagent elles-mêmes, par distillation fractionnée, en :

Éther de pétrole.	qui distille de	40°	jusqu'à	70°
Gazoline.	»	70°	»	90°
Benzine de pétrole	»	80°	»	110°
Ligroïne (essence minérale)	»	80°	»	120°
Térébenthine artificielle. . .	»	120°	»	170°

Ce sont des mélanges d'hydrocarbures saturés depuis C^4H^{10} jusqu'à $C^{14}H^{24}$.

L'*éther de pétrole* s'emploie pour dissoudre les résines; la *gazoline*, pour la fabrication du gaz d'éclairage artificiel et pour l'extraction de l'huile de colza et des autres huiles végétales.

On peut facilement mettre en évidence le pouvoir éclairant de la gazoline, en faisant passer un courant d'hydrogène par un tube de verre, dans lequel on a mis un tampon de coton imbibé de cette substance.

1° La *benzine* sert à enlever les taches de graisse et à dissoudre le caoutchouc, l'*essence minérale* s'emploie pour l'éclairage dans des lampes spéciales, et la *térébenthine* artificielle sert à la fabrication des couleurs et des vernis communs.

2° L'*huile de lampe* (photogène, kérosène) doit être incolore, n'avoir pas d'odeur désagréable et ne pas s'enflammer à une température supérieure à 25° C.

3° Les *huiles lourdes* s'emploient pour le graissage des essieux. On en retire :

a) La *vaseline*, qui est un corps mou, à toucher onctueux, incolore quand elle est pure, de densité 0,84. Elle fond à 33° et s'emploie en pharmacie et comme lubrifiant.

b) La *paraffine*, qui est un corps solide, de densité 0,87; elle fond entre 45° et 65°. C'est un mélange d'hydrocarbures $C^{24}H^{50}$ à $C^{27}H^{54}$.

On l'emploie pour la fabrication des bougies: elle sert souvent à falsifier la cire d'abeilles.

Les pétroles américains et roumains comptent parmi les plus riches en *huiles de lampe*, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant:

PRODUITS	PENNSYLVANIE	GALICIE	ROUMANIE	ALSACE	BAKOU
Huiles légères	10 — 20 0/0	3 — 6 0/0	4 — 0/0	— 0/0	5 — 10 0/0
— de lampe	60 — 75 0/0	55 — 65 0/0	60 — 70 0/0	35 — 40 0/0	32 — 53,5 0/0
Résidus	5 — 10 0/0	30 — 40 0/0	25 — 35 0/0	55 — 60 0/0	36 — 60 0/0

GAZ D'ÉCLAIRAGE

Philippe Lebon, ingénieur français, a fabriqué le premier, en 1785, en distillant la houille, un gaz pouvant servir à l'éclairage.

Plus tard, l'ingénieur anglais *Murdoch* (1792) indiqua les moyens de purifier ce gaz, de lui enlever son odeur désagréable, et s'en servit pour éclairer plusieurs usines (ateliers de Watt).

En 1813, le professeur *Windsor* forma la première société pour l'éclairage des rues de Londres. Ce n'est qu'en 1820 que Paris a commencé à être éclairé au gaz.

On peut préparer de plusieurs manières un gaz pouvant servir à l'éclairage.

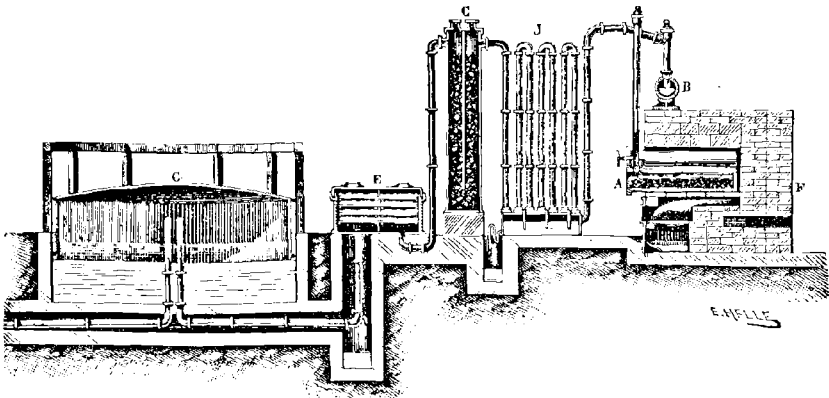


FIG. 237. — Fabrication du gaz d'éclairage.

1° En faisant passer un courant d'air à travers la gazoline, on obtient un gaz qui, en brûlant, possède une intensité lumineuse assez grande ;

2° En calcinant les résidus de la distillation du pétrole dans un cylindre de fer, on obtient encore un gaz doué d'un grand pouvoir éclairant et qui a l'avantage de ne pas donner SO_2 en brûlant. Ce gaz est fort bon marché ;

3° On réserve habituellement le nom de *gaz de l'éclairage* à celui que l'on obtient par la distillation de la houille dans des cornues en terre réfractaire A (fig. 237).

Les produits volatils qui se dégagent pendant la distillation se rendent par un tube vertical dans un gros tube B à moitié rempli d'eau,

dans lequel viennent aboutir les tubes à dégagement de toutes les cornues, et qu'on nomme le *barillet*.

Le gaz au sortir des cornues est impropre à l'éclairage : il contient des substances peu volatiles qui brûlent avec une flamme fuligineuse, et qui d'ailleurs obstrueraient les conduites ; il contient en outre des produits sulfurés qui lui communiquent une odeur infecte.

Aussi lui fait-on subir une double épuration, physique et chimique.

L'*épuration physique* commence dans le barillet où se déposent, sous forme de goudrons, les produits les moins volatils : puis le gaz passe par une série de tubes en U qui débouchent dans une caisse inférieure à compartiments, et qui constituent le *jeu d'orgue* J. Dans la caisse se condensent les goudrons, les phénols et les eaux ammoniacales ; enfin l'épuration physique s'achève dans une colonne en fonte C, divisée en deux compartiments, et remplie de coke.

Au sortir de ces appareils, le gaz contient encore principalement H^2S qui en brûlant donnerait SO^2 et SO^4H^2 ; il contient aussi CO^2 qui diminue son pouvoir éclairant.

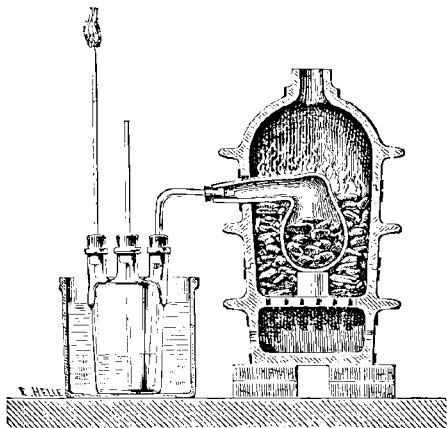


FIG. 238. — Distillation de la houille.

L'*épuration chimique* a pour but de le débarrasser de ces deux gaz ; dans ce but, on le fait passer dans une caisse E contenant des claies superposées sur lesquelles on a répandu un mélange d'hydrate ferrique et de sulfate de calcium (mélange de Laming) rendu poreux par de la sciure de bois. L'hydrogène sulfuré est retenu par l'hydrate ferrique et forme du sulfure de fer. CO^2 est retenu par le sulfate de Ca. En cet endroit il se

dépote encore du naphène qui, étant très volatil, échappe en partie à l'épuration physique. Enfin le gaz se rend dans le gazomètre G.

On peut représenter en petit la fabrication du gaz de l'éclairage en distillant de la houille dans une cornue en terre ou même en verre (*fig. 238*).

Le gaz d'éclairage est un mélange complexe renfermant les corps suivants :

Méthane	CH^4	33 0/0	Benzène	C^6H^6	traces
Ethane	C^2H^2	traces	Hydrogène		46 0/0
Ethène	C^2H^4	4 0/0	CO		7 0/0
Propène	C^3H^6	traces	Az.		1 0/0
Butène	C^4H^8	2 0/0	H^2S		traces
Hexène	C^6H^{12}	traces	CO^2		traces

Les eaux ammoniacales contiennent :

Bicarbonate d'ammonium.	$C^2O^3(AzH^4)^2$
Sulfure d'ammonium	$(AzH^4)^2S$
Chlorure d'ammonium	AzH^4Cl
Cyanure d'ammonium	$CAz.AzH^4$
Thiocyanate(sulfocyanate)d'ammonium.	$CAzS.AzH^4$

Les goudrons contiennent :

Hydrocarbures	
solides	liquides
Naphtène $C^{10}H^8$	Hexène normal. C^6H^{12}
Acénaphtène. $C^{12}H^{10}$	Octène C^8H^{16}
Fluorène. $C^{13}H^{10}$	Benzène C^6H^6
Anthracène $C^{14}H^{10}$	Méthylbenzène (toluène). C^7H^8
Phénanthrène »	Diméthylbenzène 1.3. (xylène, méta). C^8H^{10}
Méthylantracène $C^{15}H^{12}$	Triméthylbenzène (cumène) $(_{1,2,4}^{1,2,4})$. C^9H^{12}
Rétène. $C^{16}H^{12}$	Propylméthylbenzène 1.4. (cymène). $C^{10}H^{14}$
Chrysène $C^{18}H^{12}$	

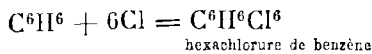
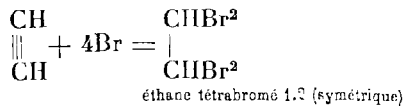
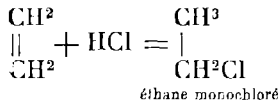
En dehors de ces hydrocarbures on y trouve encore le phénol C^6H^5OH avec ses homologues, ainsi que de l'aniline, de la pyridine, etc.

Combinaisons des hydrocarbures avec Fl, Cl, Br et I

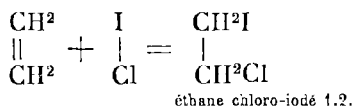
Les composés que les hydrocarbures forment avec Cl, Br et I présentent une grande importance en chimie organique, parce que, par l'intermédiaire de ces dérivés, on a pu réaliser de nombreuses synthèses.

Ils se forment de deux manières: par *addition* et par *substitution*.

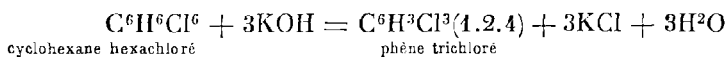
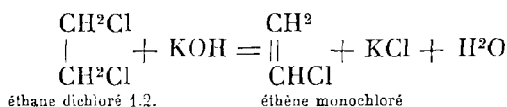
Les dérivés par *addition* peuvent être obtenus en traitant les hydrocarbures non saturés par les halogènes ou par les hydracides correspondants :



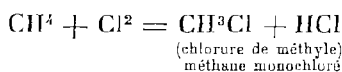
Ces dérivés peuvent contenir deux halogènes différents de la manière suivante :



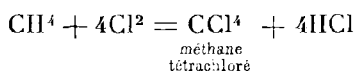
Au moyen de ces dérivés, on peut obtenir des dérivés chlorés, bromés, iodés des carbures non saturés :



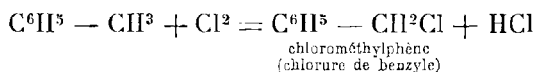
Les dérivés par *substitution* s'obtiennent par les méthodes suivantes :
1° En faisant agir les halogènes sur les hydrocarbures saturés, principalement sous l'influence des rayons solaires :



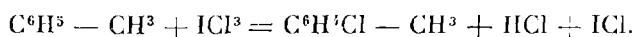
La substitution peut porter sur plusieurs atomes d'H jusqu'à remplacement complet de l'hydrogène :



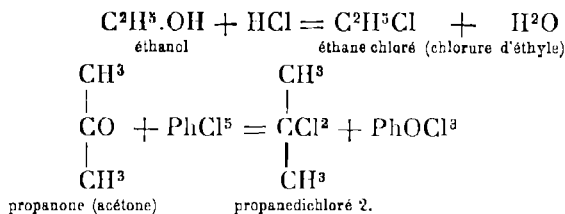
2° En faisant agir le chlore sur les vapeurs des hydrocarbures homologues du benzène :



3° En faisant agir le chlore sur les hydrocarbures cycliques de la série $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ et des séries suivantes, en présence de l'iode, de l'antimoine, de l'étain ou du chlorure d'aluminium: la substitution de chlore porte seulement sur l'hydrogène de la chaîne fermée. Cette réaction est basée sur la production des corps : ICl^3 , SnCl^4 , SbCl^5 , etc., qui, se décomposant facilement en ICl , SnCl^2 , SbCl^3 , mettent en liberté chacun une molécule de chlore qui, se trouvant à l'état naissant, se substitue à l'hydrogène :

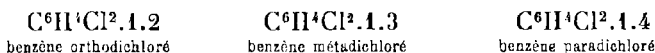


4° On obtient encore les produits de substitution en traitant certains dérivés oxygénés des hydrocarbures par HCl ou PhClO :

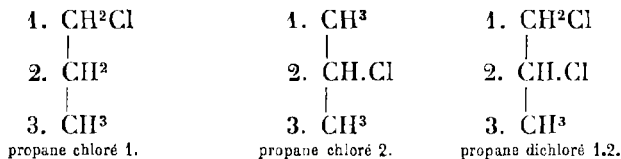


Quel que soit le moyen de chloruration employé, il en résulte souvent des isomères que l'on distingue de la manière suivante :

Pour les carbures cycliques, on conserve les préfixes ortho, méta, para, qui caractérisent les dérivés disubstitués isomères par position. Ainsi l'on appellera :



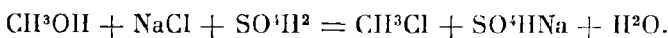
Quant aux carbures acycliques, on les désigne par des chiffres indiquant le rang de l'atome de charbon auquel est soudé l'élément halogène. Exemples :



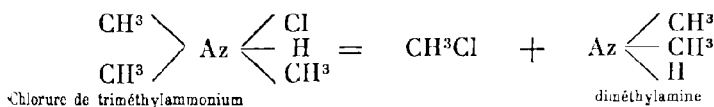
Les dérivés monosubstitués, comme CH^3Cl , $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$, etc., se nomment encore *éthers simples* ou *éthers haloïdes*, parce qu'ils se forment quand on traite les hydrates des hydrocarbures (alcools et phénols) par les hydracides.

Parmi ces corps, les plus employés sont les suivants.

Le *méthane monochloré* ou chlorure de méthyle, CH^3Cl ; ce corps a été préparé par *Dumas et Peligot*. On peut l'obtenir en traitant le méthanol par l'acide sulfurique en présence du chlorure de sodium :



On le prépare en grande quantité en décomposant par la chaleur le chlorure de triméthylammonium, que l'on obtient comme produit accessoire dans la préparation du salin de betterave :



Le méthane chloré est, à la température ordinaire, un gaz d'une odeur étherée. Liquéfié, il bout à $-23^{\circ},7$. Quand on l'évapore, sa température tombe au-dessous de -40° . Cette évaporation permet de solidifier le mercure. Pour cela on emploie la disposition décrite à propos de la solidification du mercure par SO^2 liquide (*fig. 91*).

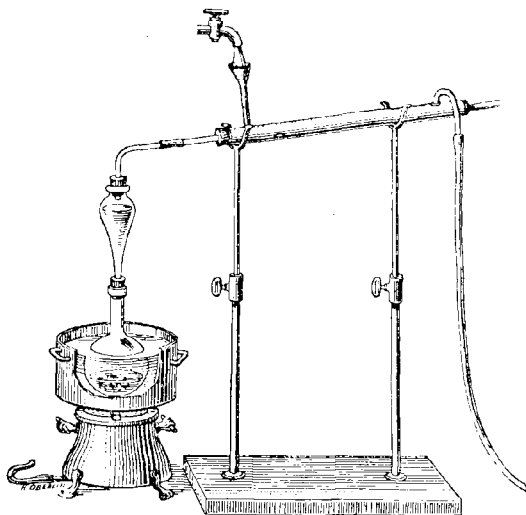


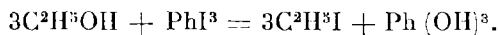
FIG. 239. — Préparation de l'éthane iodé.

Le méthane chloré s'emploie comme réfrigérant dans les laboratoires de chimie et en médecine comme anesthésique.

L'éthane iodé ou iodure d'éthyle, $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, se prépare en traitant l'éthanol par l'acide iodhydrique.

Pour cela on chauffe dans un ballon de verre (*fig. 239*) de l'éthanol avec de l'iode et du phosphore rouge. A la suite du ballon on dispose une allonge et un réfrigérant ascendant ; de cette façon, les vapeurs d'éthanol et d'éthane iodé sont condensées et retournent dans le ballon.

La réaction se passe de la manière suivante :

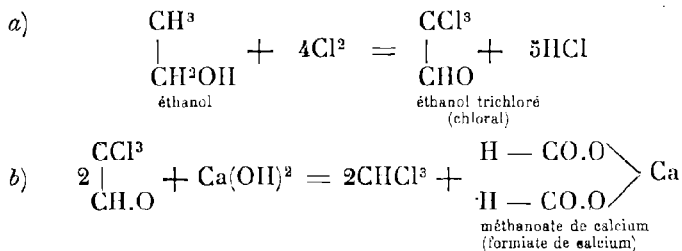


L'éthane iodé est un liquide qui bout à 72° . Il est environ deux fois plus dense que l'eau.

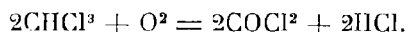
Le méthane trichloré ou chloroforme, CHCl^3 , a été préparé en 1832 par Soubeiran en France, Liebig en Allemagne et Guthrie en Amérique.

On le prépare en grand en traitant l'éthanol par le chlorhydrate de calcium, $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{OH}$ (chlorure de chaux), et l'hydrate de calcium

à 80°. La réaction se passe de la manière suivante :



Le chloroforme est un corps liquide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité est 1,5. Il fond à $-83^{\circ},5$ (Pictet, 1892) et bout à $61^{\circ},2$. Il se dissout très peu dans l'eau, se dissout mieux dans l'éthanol et l'éther. Il s'emploie en médecine comme anesthésique et en chimie comme dissolvant. Sous l'action de la lumière, le chloroforme se décompose ainsi :



Le *méthane triiodé* ou *iodoforme*, CHI^3 , a été préparé par *Serullas* en 1824.

On le prépare en chauffant l'éthanol avec de l'iode et du carbonate de sodium à 80°. La réaction est la même que pour le chloroforme.

C'est un corps solide, cristallisé en tablettes hexagonales, jaune citron, d'une odeur pénétrante de safran. Il fond à 119° et se volatilise avec facilité.

On l'emploie en médecine comme antiseptique.

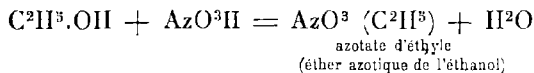
Le *méthane chloro-iodé* CCl^2I est un corps solide, de densité 2,36, qui fond à -19° , bout à 142° . On le prépare en faisant réagir Al^2I^6 sur CCl^3 .

On connaît encore CI^4 , CCl^3 et CCl^2I^2 .

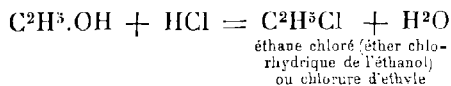
Éthers haloïdes. — Les produits obtenus par substitution d'un atome de F1, Cl, Br, I à l'H dans un hydrocarbure, s'appellent encore *éthers simples* ou *éthers haloïdes*.

Cette dénomination a été conservée pour la commodité du langage, parce que ces corps résultent de l'éthérisation des alcools par les hydracides, de même que les éthers proprement dits sont produits par l'action des acides oxygénés sur les alcools.

Exemple :



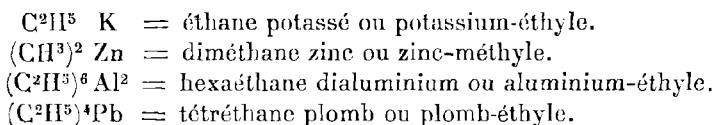
de même :



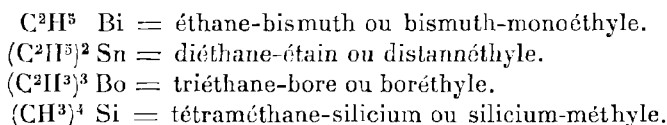
Composés organo-métalliques

On connaît de nombreuses combinaisons des radicaux monovalents avec les éléments du III^e groupe; on les appelle composés *organo-métalliques*.

Tels sont :



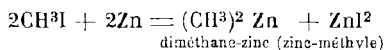
Dans ce groupe, on a l'habitude de placer les combinaisons analogues des métalloïdes avec les mêmes radicaux, telles que :



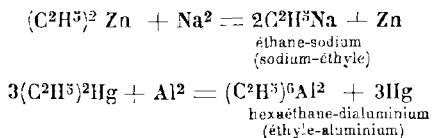
Ces corps ont été étudiés spécialement par *Cahours* en France et *Frankland* en Angleterre en 1849.

Préparation. — Ils se préparent par les méthodes suivantes :

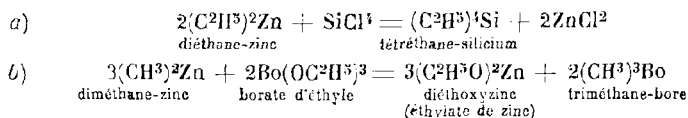
1^o En traitant les éthers halogénés par les métaux comme Zn, Pb, Hg, Sn, etc. :



2^o Les combinaisons avec Na, K, Al s'obtiennent en traitant les composés organo-métalliques des métaux de la première catégorie (Zn, Pb, Hg, Sn) par ces métaux :

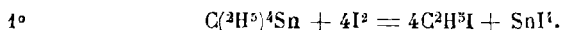


3^o Les composés avec Bo et Si s'obtiennent en traitant les composés des métaux de la première section de la façon suivante :

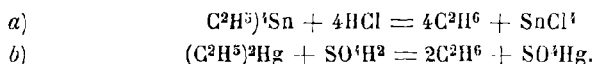


Toutes ces synthèses se font en tubes scellés, à des températures qui varient entre 120 et 200°.

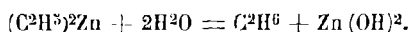
Propriétés. — Les composés organo-métalliques sont, en général, liquides et très instables. Ils s'altèrent au contact de l'air et de l'humidité, aussi doit-on les conserver dans des tubes fermés. Certains d'entre eux s'oxydent si rapidement qu'ils s'allument au contact de l'air. Leurs principales propriétés chimiques sont les suivantes :



2° Les hydracides et les acides oxygénés les décomposent, en donnant des hydrocarbures :



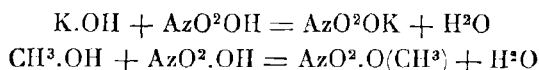
3° L'eau les décompose de la même manière :



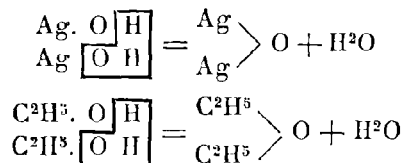
Hydrates des hydrocarbures (alcools et phénols)

Les radicaux mono ou polyvalents des hydrocarbures peuvent être saturés par un ou plusieurs oxhydriles de façon à donner naissance à des hydrates qui, considérés au point de vue de leurs fonctions, sont comparables aux hydrates des métaux.

Ainsi :



Comme les hydrates métalliques, ils peuvent fournir des oxydes par déshydratation, par exemple :



Les hydrates des radicaux hydrocarbonés se divisent en deux groupes :

1° Les alcools, qui se rattachent aux hydrocarbures acycliques ;

2° Les phénols, qui se rattachent aux hydrocarbures cycliques.

ALCOOLS

Historique. — Cette fonction a été instituée, en 1827, par *Dumas et Bolley*. *Würtz*, dès 1860, distingua les alcools proprement dits des isoalcools et des pseudoalcools. *Berthelot*, de 1857 à 1860, établit les différences entre les alcools et les phénols. *Kolbe* divisa les alcools monoacides en *primaires, secondaires et tertiaires*. *Buttlerow* contribua à cette classification en découvrant un alcool *tertiaire*.

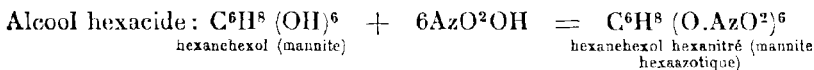
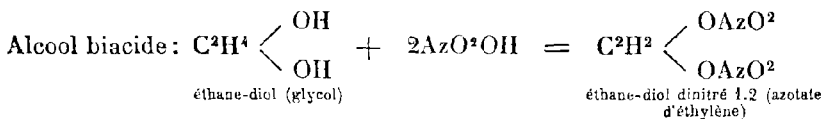
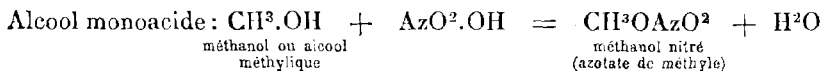
Berthelot, et surtout *Würtz* et *Friedel*, contribuèrent à l'étude des alcools polyacides.

Classification des alcools. — Les alcools se divisent en différents groupes d'après le nombre d'oxhydriles contenus dans leur molécule et d'après la place qu'ils y occupent.

Le nombre des oxhydriles contenus dans la molécule d'un alcool est variable; ainsi, nous avons :

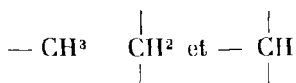


On désigne ces alcools de la même façon que les bases. Quand l'alcool contient un seul oxhydrile, il est dit *monoacide*, *biacide* quand il en contient deux, *triacide* avec trois oxhydriles, etc.. Cette dénomination est basée sur la propriété qu'ils possèdent de pouvoir former avec les acides monobasiques des composés dans lesquels le radical de l'acide se trouve répété autant de fois que l'alcool contient d'oxhydriles, par exemple :

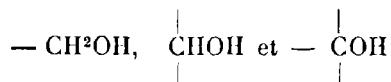


Il est très important, au point de vue des isomères et des dérivés qu'ils peuvent fournir, de connaître la place que l'oxhydrile occupe dans la molécule.

Quelque compliquée que soit la molécule de l'hydrocarbure, l'oxhydrile ne peut occuper que trois positions. Il peut remplacer un atome d'H de l'un des trois groupes suivants, qui forment les hydrocarbures:



en donnant naissance aux substitutions suivantes :



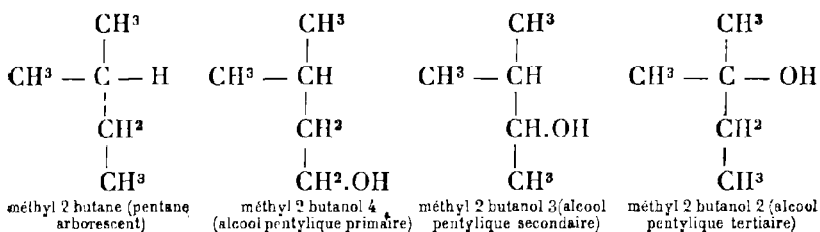
La présence de ces groupes dans la molécule permet donc de caractériser trois sortes d'alcools :

Ceux qui contiennent le groupe $-CH^2.OH$, et qu'on appelle *alcools primaires* ;

Ceux qui contiennent le groupe $=CH.OH$, ou *alcools secondaires* ;

Ceux qui contiennent le groupe $\equiv C.OH$, ou *alcools tertiaires*.

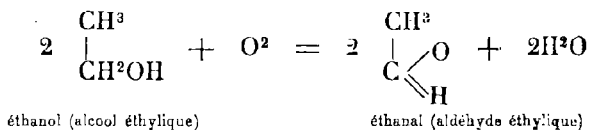
Les alcools secondaires se nomment encore *isoalcools*. Considérons, par exemple, le pentane arborescent : ce carbure présente, dans sa molécule, les trois groupes CH^3 , CH^2 et CH , et pourra, par conséquent, fournir un alcool de chacune des trois espèces :



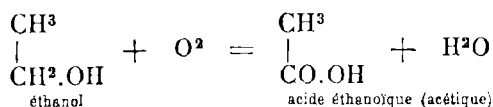
Ces trois variétés d'alcools diffèrent non seulement par leurs constantes physiques (températures de fusion et d'ébullition, solubilité, densité, etc.), mais aussi par leurs propriétés chimiques.

1° Les *alcools primaires* donnent, par oxydation, deux espèces de corps.

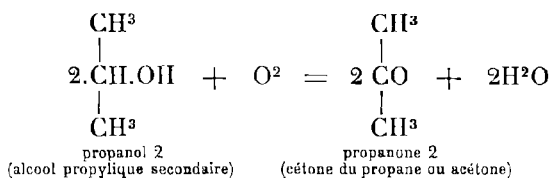
Quand on leur enlève de l'hydrogène, on obtient des *aldéhydes* (alcools *déshydrogénés*), qui constituent le premier degré d'oxydation de ces alcools :



Si l'oxydation est poussée plus loin, de façon que 2H soient remplacés par O, on obtient des acides :



2° Les *alcools secondaires* donnent, en se déshydrogénant, une seule espèce de corps, nommés *cétones* ou aldéhydes secondaires :

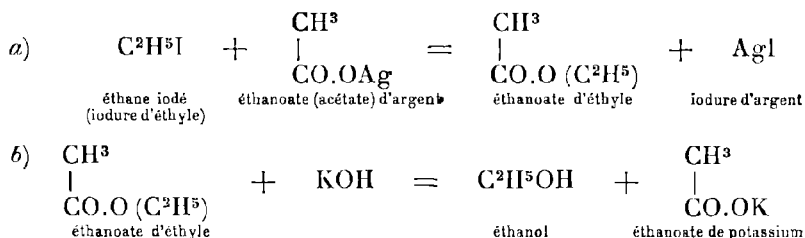


3° Les *alcools tertiaires* ne donnent ni aldéhydes, ni acides, ni *cétones* : leur molécule se détruit quand on les soumet aux agents oxydants.

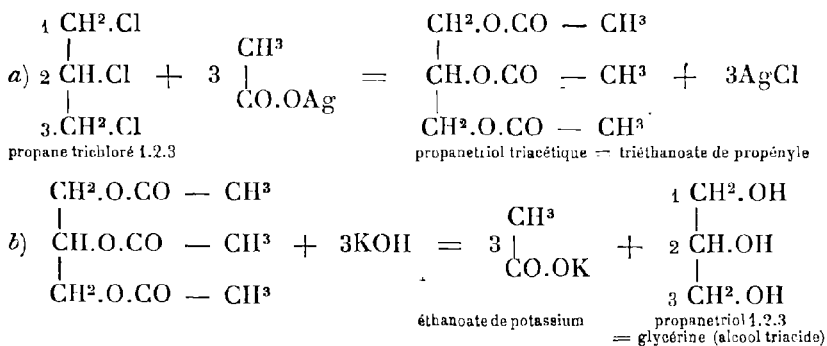
Synthèse des alcools. — Les procédés au moyen desquels on peut faire la synthèse des alcools sont nombreux. Les principaux sont les suivants :

1° On part des dérivés chlorés ou iodés des hydrocarbures correspondants, et on remplace dans leur molécule l'élément halogène par l'oxyhydrile (*Berthelot et Wurtz 1854-1856*).

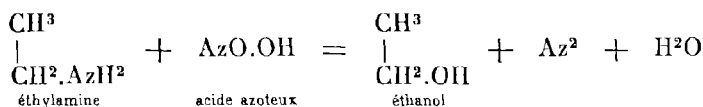
La réaction s'opère de la manière suivante :



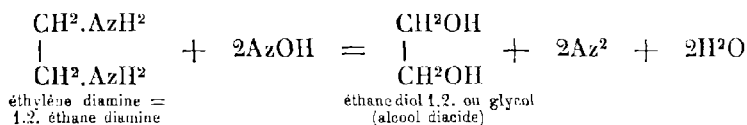
Cette réaction permet de préparer des alcools d'une basicité plus grande :



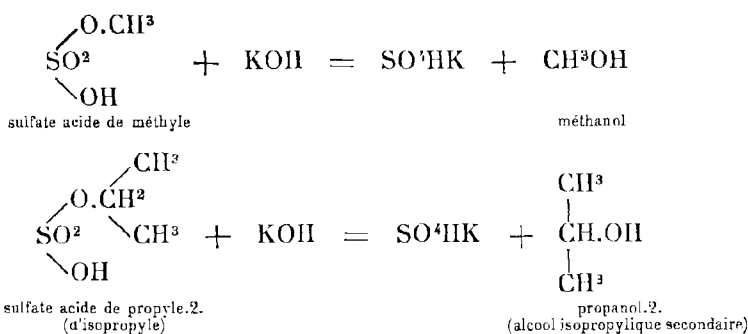
2° En remplaçant le groupe AzH² des amines par OH (Linneman) :



Ou encore :

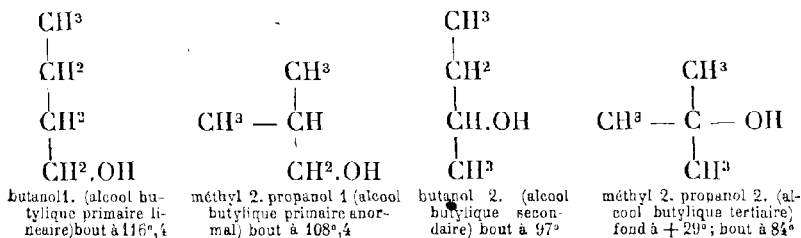


3° En décomposant les sulfates des radicaux hydro carbonés par KOH



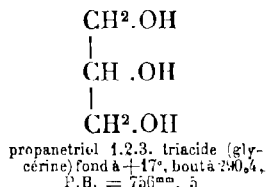
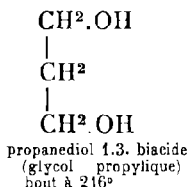
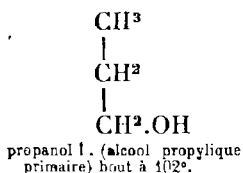
Propriétés générales. — Les alcools primaires possèdent un point d'ébullition plus élevé que des alcools secondaires correspondants, qui, à leur tour, l'ont plus élevé que les alcools tertiaires.

Les alcools primaires et secondaires, peu riches en carbone, sont liquides à la température ordinaire, tandis que les alcools tertiaires sont solides, ainsi qu'il résulte des exemples suivants :



En général, les points de fusion et d'ébullition des alcools polyacides

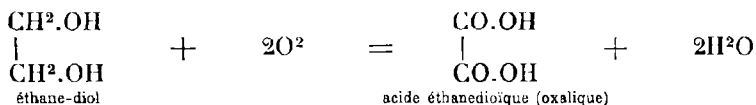
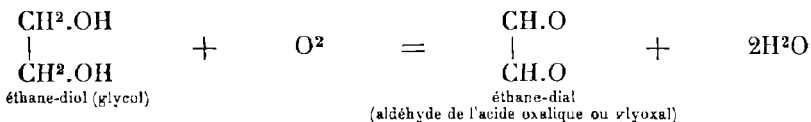
s'élèvent quand le nombre des oxhydriles augmente. Voici un exemple :



Les propriétés chimiques principales sont les suivantes :

1° Par oxydation, les groupes alcooliques, quel que soit leur nombre dans une molécule, donnent naissance aux composés suivants :

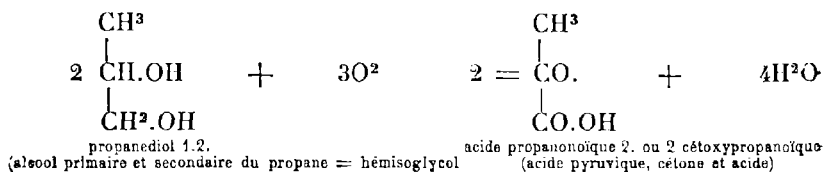
a) Les groupes primaires donnent des aldéhydes et des acides, d'après les réactions suivantes :



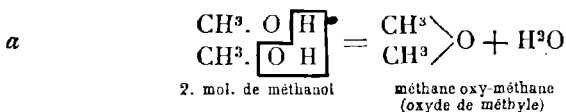
b) Les groupes secondaires donnent des cétones, comme on l'a vu plus haut;

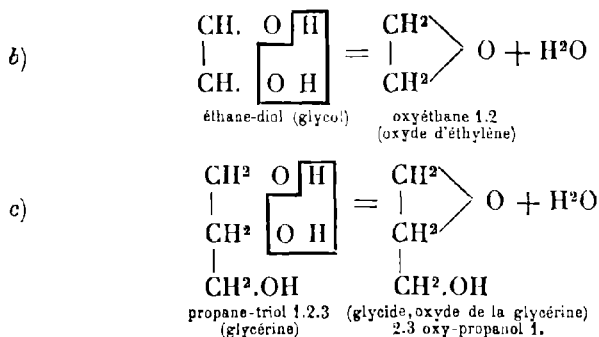
c) Les molécules qui contiennent les groupes tertiaires se décomposent.

Une molécule qui contient plusieurs groupes alcooliques différents donne par oxydation des composés mixtes, par exemple :

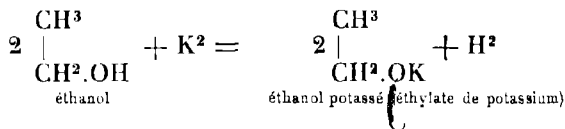


2° Par déshydratation, les alcools donnent des oxydes :

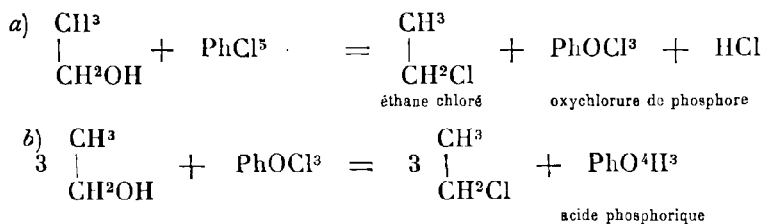




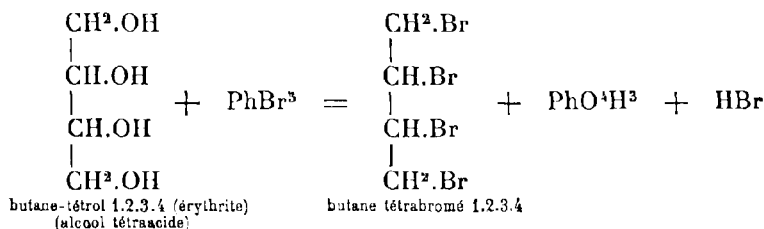
3° L'hydrogène de l'oxhydride alcoolique peut être remplacé par un métal :



4° L'oxhydride alcoolique, quel que soit le groupe dont il fait partie, peut être remplacé par Cl, Br ou I, par l'intermédiaire des dérivés chlorés, bromés ou iodés, du phosphore. La réaction se passe en deux phases :

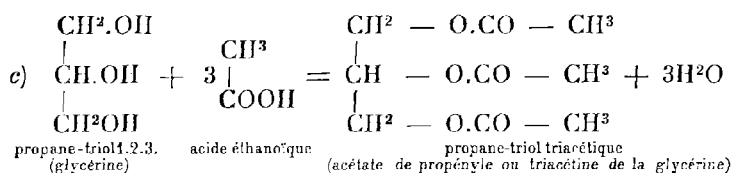
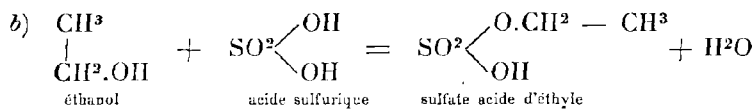
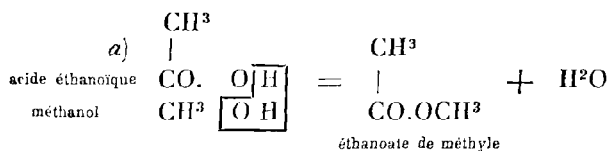


La même réaction a lieu avec les alcools polyacides :

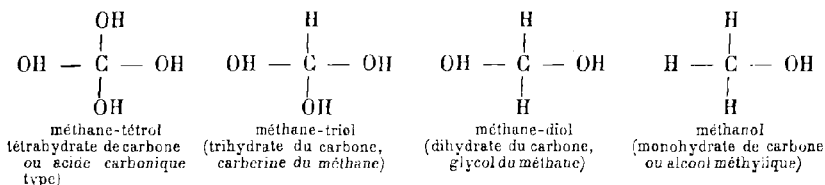


5° Les acides organiques et les acides inorganiques oxygénés donnent avec les alcools des composés appelés *éthers composés*, qui sont compa-

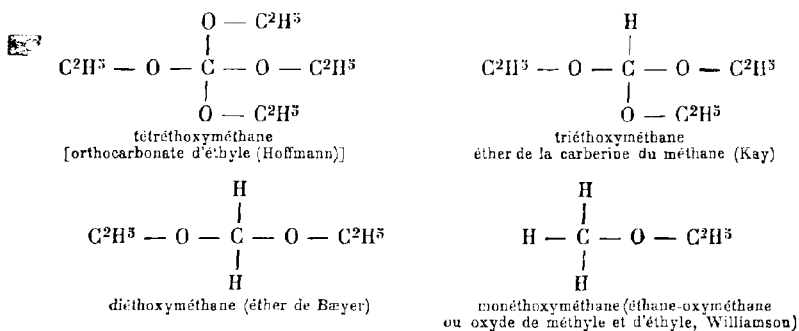
rables aux sels minéraux :



En dehors des alcools polyacides indiqués plus haut, on conçoit l'existence possible d'alcools dans lesquels plusieurs oxhydriles seraient soudés à un même atome de carbone. Ces alcools n'ont pas été isolés, mais on en connaît de nombreux dérivés. Ils appartiennent aux groupes suivants :

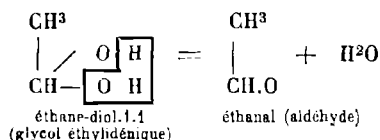


Voici quelques-uns de leurs dérivés :

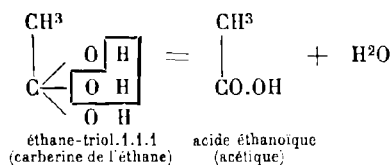


Les corps contenant 2 (OH) peuvent être considérés comme des glycols par-

ticuliers dont les aldéhydes seraient les produits de déshydratation :



Les corps contenant 3 (OH) se nomment *carberines*. Ils ont été étudiés par Grimaux en 1872. Les acides monobasiques peuvent être considérés comme les produits de leur déshydratation ; par exemple :



ALCOOLS MONOACIDES

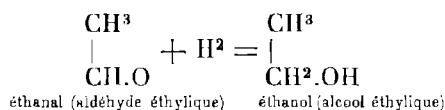
Alcools primaires.

État naturel. — Les nombreux alcools qui dérivent des premiers homologues des hydrocarbures saturés, jusqu'à l'octane inclusivement, existent dans les végétaux et parmi les produits de la fermentation des substances sucrées et de la glycérine.

De même, l'alcool cétylique ($\text{C}^{16}\text{H}^{33}.\text{OH}$), l'alcool cérylique ($\text{C}^{27}\text{H}^{55}.\text{OH}$) et l'alcool myricique ($\text{C}^{30}\text{H}^{61}.\text{OH}$) ont été trouvés : le premier, dans la graisse du cachalot (spermaceti), et les autres dans la cire d'abeilles.

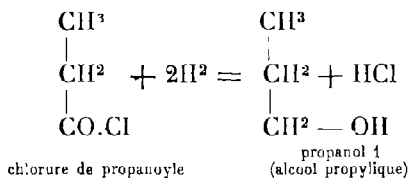
Préparation. — Outre les méthodes générales d'après lesquelles on prépare les alcools, on peut citer les suivantes :

1° L'hydrogénation des aldéhydes (*Wurtz*):



Cette hydrogénation se fait en présence de l'eau par le sodium ou mieux l'amalgame de sodium.

2° On réduit par l'hydrogène les chlorures des radicaux acides :



Propriétés. — Les alcools monoacides présentent relativement aux points d'ébullition des degrés d'accroissement analogues à ceux que nous avons constatés chez les hydrocarbures. Ainsi, pour les alcools linéaires, le tableau ci-dessous montre que la température croît à partir du premier terme (66°) jusqu'au huitième (191°). De plus, on peut remarquer que les alcools monoacides anormaux possèdent des points d'ébullition inférieurs à ceux des alcools à chaîne linéaire.

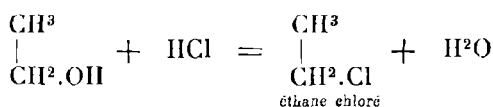
Alcools monoacides.

Linéaires	{	Méthanol (alcool méthylique) C H ³ OH	bout à 66°
		Éthanol » éthylique) C ² H ⁵ OH	» » 78°,4
		Propanol » propylique) C ³ H ⁷ OH	» » 97°,4
		Butanol » butylique) C ⁴ H ⁹ OH	» » 116°,4
		Pentanol » amylique) C ⁵ H ¹¹ OH	» » 137°,4
		Hexanol » hexylique) C ⁶ H ¹³ OH	» » 157°
		Heptanol » heptylique) C ⁷ H ¹⁵ OH	» » 176°
		Octanol » octylique) C ⁸ H ¹⁷ OH	» » 191°
Prob' linéaire	{	Nonanol » nonylique) C ⁹ H ¹⁹ OH	» » 200°
		Décanol » décylque) C ¹⁰ H ²¹ OH	» » 210°
		Hexadécanol » cétylique) C ¹⁶ H ³³ OH	fond à + 50° se décom.
		Heptadécanol » cérylique) C ²⁷ H ⁵⁵ OH	» + 79° » »
		Triacontanol » myricique) C ³⁰ H ⁶¹ OH	» + 88° » »
Arborescents	{	Méthyl 2. propanol 3. (alcool butylique arborescent): (CH ³) ₂ = CH — CH ² .OH	bout à 108°,4
		Méthyl 2. butanol 4. (Alcool amylique arborescent): (CH ³) ₂ = CH — CH ² — CH ² OH	bout à 129°
Non saturés	{	Propénol 3. (alcool allylique): CH ² = CH — CH ² OH,	bout à 97°
		Propinol 3. (alcool propargylique): CH ≡ C — CH ² OH,	bout à 114°

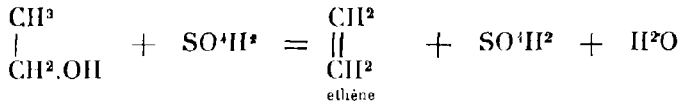
Les alcools monoacides non saturés présentent ce caractère que leur point d'ébullition est plus élevé que celui des alcools saturés correspondants, et cette élévation de température est d'autant plus grande que l'hydrogène resté dans la molécule est en quantité plus petite. Ainsi, le propanol (alcool propylique) bout à 97°, alors que le propinol 3 (alcool propargylique) bout à 114°.

Outre les propriétés chimiques générales décrites plus haut, on peut encore citer les réactions suivantes :

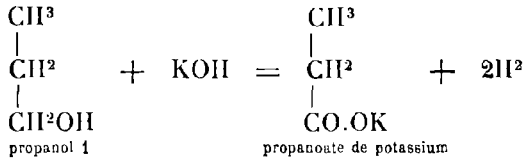
1° Par l'action des hydracides, on peut remplacer dans ces alcools l'oxhydrile alcoolique par Cl, Br ou I :



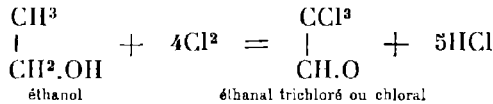
2° La déshydratation de ces alcools fournit non seulement des oxydes, mais encore les hydrocarbures de la série C^nH^{2n} :



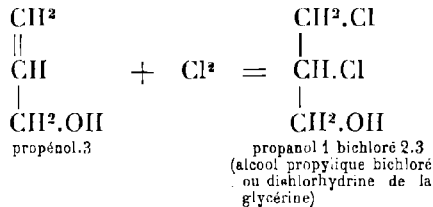
3° L'hydrate de potassium fondu les oxyde en mettant de l'hydrogène en liberté :



4° Le chlore ou le brome non seulement leur enlève de l'hydrogène, mais encore se substitue à une partie de l'hydrogène restant, en donnant des aldéhydes trichlorés ou tribromés :



Si le chlore agit sur un alcool non saturé, il donne des produits d'addition :



MÉTHANOL (alcool méthylique)

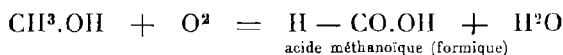
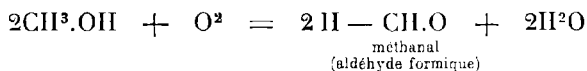


A été découvert par *Ph. Taylor*, en 1812. Il se trouve, dans la nature, dans les feuilles des graminées, de l'ortie, du maïs, etc. On le prépare par la distillation du bois en vase clos (*V. Acide pyroligneux*). Les produits de la distillation contiennent de 0,5 à 1,5 p. 100 de méthanol.

Le *méthanol* est un corps liquide, incolore, d'une odeur alcoolique et empyreumatique. Sa densité est 0,814. Il bout à 66°, est très soluble

dans l'eau et brûle au contact d'un corps enflammé avec une flamme bleuâtre, peu éclairante.

Il donne, par oxydation, d'abord du méthanal (aldéhyde formique), puis de l'acide méthanoïque (acide formique) :



ÉTHANOL (alcool éthylique)



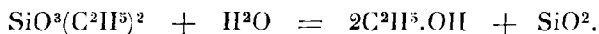
Historique. — La découverte de l'alcool éthylique est attribuée à *Abu-Kasis*, chimiste arabe, à qui on doit l'invention de l'alambic. Il lui donna le nom de *al-ka-hal*, c'est-à-dire « esprit léger ». Il a été décrit au XIII^e siècle par *Arnault de Villeneuve*, professeur à Montpellier, sous le nom d'*esprit-de-vin*. *Th. de Saussure* démontra que l'alcool pouvait être considéré comme composé d'éthène et d'eau, ce qui a été prouvé ensuite (1827) par *Hennel* et *Faraday*, qui ont obtenu avec l'éthène et SO^4H^2 du sulfate acide d'éthyle avec lequel Berthelot obtint ensuite l'éthanol.

Etat naturel. — *Béchamp* a trouvé ce corps dans le corps des animaux, et même des hommes qui ne boivent pas d'alcool.

On le trouve en quantité plus grande dans le lait des herbivores. *Müntz*, en 1881, en a trouvé dans le sol, dans les eaux de pluie et dans la neige. L'eau de Seine contient 1 gramme d'éthanol par mètre cube. Les fruits sucrés, prunes, raisins, etc., en contiennent quand ils commencent à se décomposer.

Préparation. — En dehors des préparations synthétiques décrites plus haut, l'éthanol se prépare dans l'industrie en grande quantité par la fermentation alcoolique de différentes substances qui contiennent du glucose (Voir *Fermentation*).

Pour obtenir l'éthanol anhydre, on le distille sur l'oxyde de calcium (chaux vive), ou mieux sur du silicate d'éthyle, qui se décompose sous l'influence de l'eau, SiO^2 et éthanol anhydre (Friedel) :



Propriétés. — L'éthanol est un liquide très mobile, incolore, d'une odeur agréable, de densité 0,792 à 20°. Il a été solidifié à — 130°,5 et bout à 78°,4. L'eau le dissout en toutes proportions. Son rôle comme dissolvant est extrêmement important : il dissout en général les sels haloïdes, chlorures, bromures, iodures, ainsi que les azotates alcalins et alcalino-terreux, tandis qu'il ne dissout pas les sels des acides oxygénés. Il permet de séparer BaCl^2 , qui est insoluble, de SrCl^2 , qui se

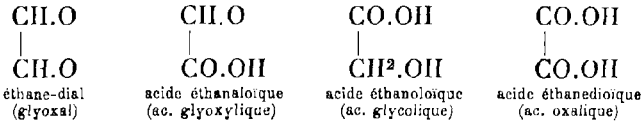
dissout dans l'éthanol. Il dissout encore Br, I, $\text{Bo}(\text{OH})^3$, HgCl^2 , ainsi que la potasse et la soude et les matières grasses. Enfin, les gaz sont en général plus solubles dans l'éthanol que dans l'eau.

Il fournit les réactions décrites aux propriétés générales des alcools monoacides ; en particulier, il donne sous l'action des corps oxydants d'abord de l'éthanal (aldéhyde éthylique), puis de l'acide éthanoïque (acétique).

L'oxydation de l'éthanol peut être réalisée de la façon suivante : on saupoudre d'anhydride chromique la mèche non allumée d'une lampe à alcool ; la chaleur dégagée par l'oxydation est suffisante pour allumer la mèche.

On peut encore réaliser l'oxydation de l'éthanol au moyen du noir de platine.

Quand on l'oxyde au moyen de l'acide azotique fumant, il fournit les composés suivants :



Emploi. — L'éthanol est un des corps les plus employés dans l'industrie et dans les laboratoires. On l'utilise pour extraire un grand nombre d'alkaloïdes, d'acides organiques, etc. Il sert à préparer les matières colorantes, à fabriquer les peintures, les vernis, etc. Les hommes en consomment une grande quantité sous forme de vin, de bière, d'eau-de-vie, de liqueurs, etc. On l'emploie également en pharmacie pour la préparation des alcoolats. L'abus de l'alcool produit des désordres digestifs et circulatoires, et conduit fatalement à la stérilité et à la folie. En général, les criminels et les idiots sont fils d'alcooliques.

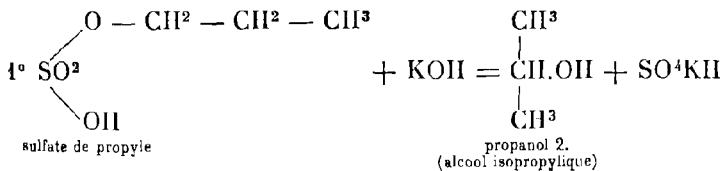
Alcools secondaires. — Le premier alcool secondaire, le propanol 2 (alcool isopropylique), a été préparé par Friedel, en 1863.

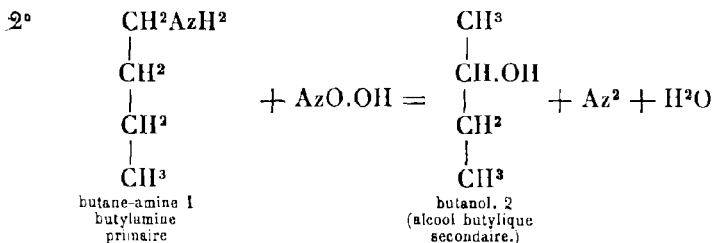
Préparation. — Parmi les procédés généraux indiqués pour la préparation des alcools, il y en a deux qui produisent toujours des alcools secondaires, quand l'alcool que l'on se propose d'obtenir contient plus de deux atomes de C. Ils consistent :

1° A traiter par la potasse les dérivés que l'on obtient, en faisant agir l'acide sulfurique sur les hydrocarbures de la série C^nH^{2n} ;

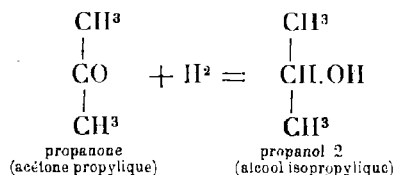
2° A décomposer par l'acide azoteux les amines des alcools primaires.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :



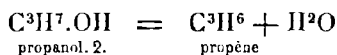


La synthèse spéciale de ces alcools s'obtient par l'hydrogénation des cétones :

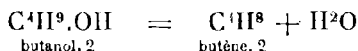


Propriétés. — Ces alcools, outre les réactions générales décrites plus haut, possèdent encore les propriétés suivantes :

1° Les substances déshydratantes les décomposent en formant des hydrocarbures de la série C^nH^{2n} :

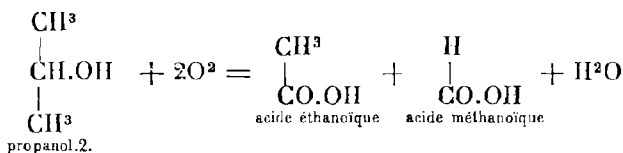


Cette décomposition peut s'effectuer sous l'action de la chaleur seule :



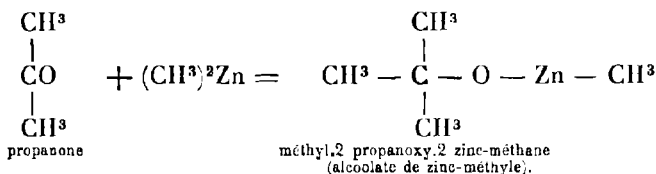
Dans ces conditions, on n'obtient jamais d'éthers proprement dits (oxydes) comme avec les alcools primaires.

2° Par oxydation, ils donnent des cétones et non pas des aldéhydes ou des acides contenant le même nombre d'atomes de C. Mais, si l'action oxydante est puissante, la molécule se divise en deux, et l'on obtient des acides contenant moins d'atomes de C que l'alcool oxydé :

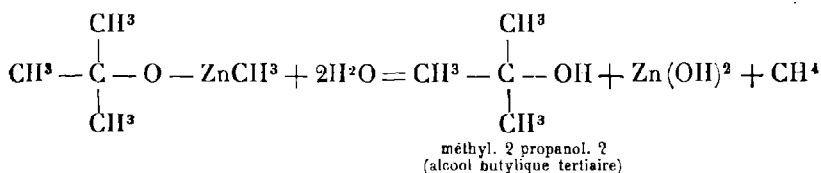


Alcools tertiaires. — Le premier alcool tertiaire, le *méthyl. 2 propanol. 2* (alcool butylique tertiaire), a été préparé par *Buttlerow* en 1864.

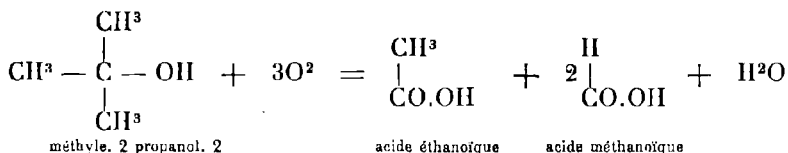
Préparation. — Ces alcools se préparent en traitant les cétones par le méthane-zinc (zinc-méthyle) :



Ce corps est décomposé par l'eau de la manière suivante :



L'alcool butylique tertiaire est un corps solide, qui fond à 29° et bout à 82°. Il a une odeur particulière, qui ressemble à celle du camphre. Les alcools tertiaires ne donnent par oxydation ni aldéhydes, ni cétones, ni acides contenant le même nombre d'atomes de C. Ils sont décomposés par les oxydants puissants en acides plus simples, par exemple :



ALCOOLS DIACIDES ou GLYCOLS

Historique. — Les glycols ont été préparés par *Wurtz*, qui, en 1856, fit la synthèse du glycol ordinaire et présenta, en 1859, à l'Académie des sciences une étude sur cette série, dont il avait déjà découvert trois termes : le glycol ordinaire, le glycol du propane 1. 2. et celui du butane 1. 3.

Etat naturel. — On a trouvé l'éthane-diol et quelques-uns de ses homologues parmi les produits de la fermentation des matières sucrées et de la glycérine.

Nomenclature des glycols. — Les glycols étant des alcools biacides, leurs deux oxhydriles peuvent appartenir à l'un des trois groupes primaire, secondaire ou tertiaire. On peut donc prévoir six variétés différentes de glycols.

Dossios, en 1867, proposa pour les glycols la nomenclature suivante.

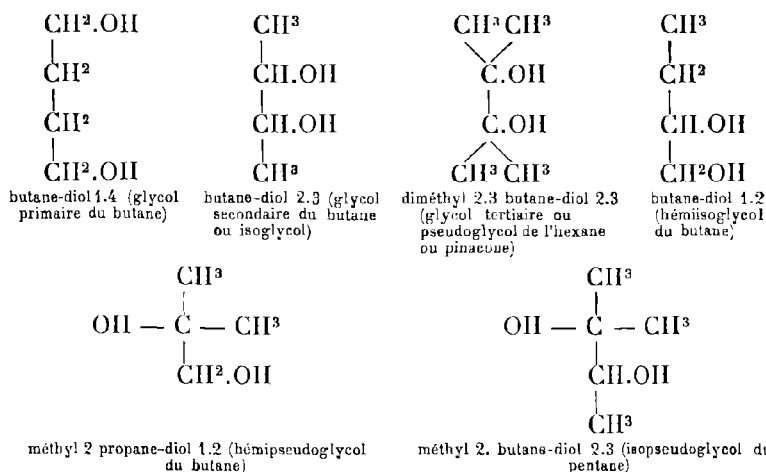
Quand les deux groupes alcooliques sont primaires, le glycol est dit *primaire* ; quand ils sont tous deux secondaires, on a un *glycol secon-*

daire ou *isoglycol*. S'ils sont tous deux tertiaires, on a un *glycol tertiaire* ou *pseudoglycol*.

Quand un groupe est primaire et l'autre secondaire, on a un *hémisoglycol*; si un groupe est primaire et l'autre tertiaire, on a un *hémipseudoglycol*; enfin, quand un groupe est secondaire et l'autre tertiaire, on a un *isopseudoglycol*.

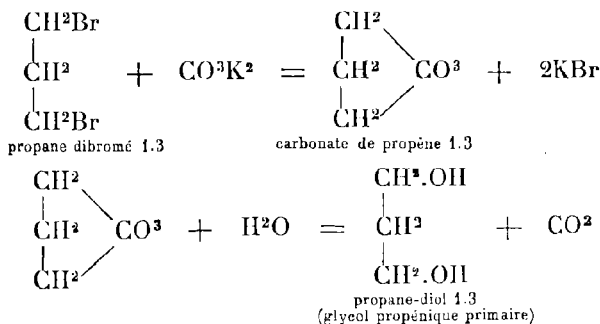
Dans la nouvelle nomenclature proposée par le Congrès de Genève, on représente un glycol par le nom de l'hydrocarbure fondamental suivi du suffixe diol, et à la suite du nom ainsi formé on place des chiffres indiquant le rang des atomes de carbone auxquels sont liées les fonctions alcooliques.

On aura ainsi les divers glycols suivants :



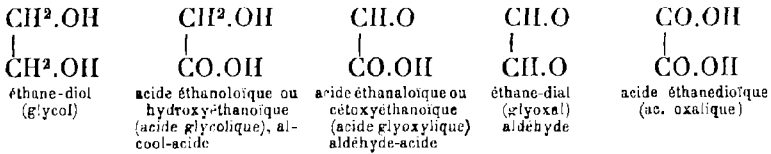
Préparation. — En dehors des préparations générales, on peut encore citer les suivantes :

1° En faisant bouillir les dérivés dibromés des hydrocarbures saturés avec le carbonate de potassium :

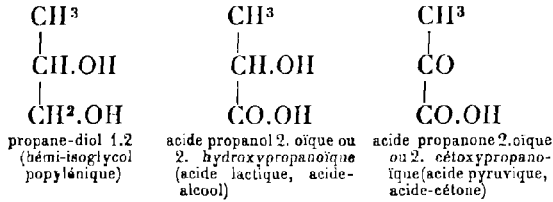


Propriétés. — Les glycols sont, en général, des corps liquides ayant un point d'ébullition plus élevé et une densité plus grande que les alcools monoacides correspondants. Ainsi l'éthanol, C^2H^5OH , a pour densité 0,8002 à 0° ; il fond à -130° et bout à 78° . L'éthane-diol (glycol éthénique), $C^2H^4.(OH)^2$, a pour densité 1,125 à 0° ; il fond à $11,5^\circ$ et bout à $197,5^\circ$.

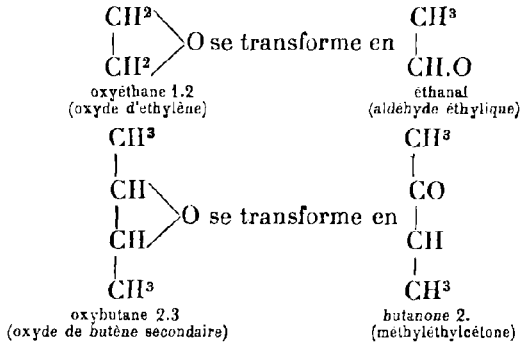
1° En dehors des propriétés chimiques communes à tous les alcools, les glycols fournissent par oxydation les dérivés suivants :



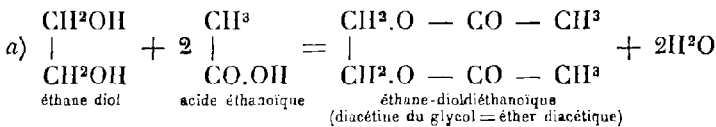
Il en est de même des héli-isoglycols :

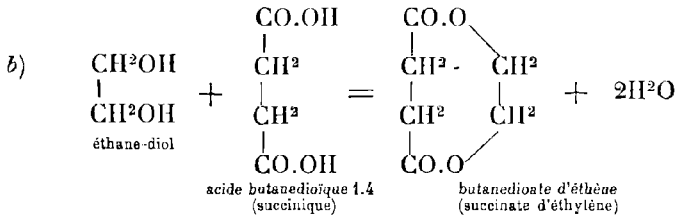


2° Les oxydes formes par la déshydratation des glycols se transforment facilement en aldéhydes et en cétones (par transposition) :

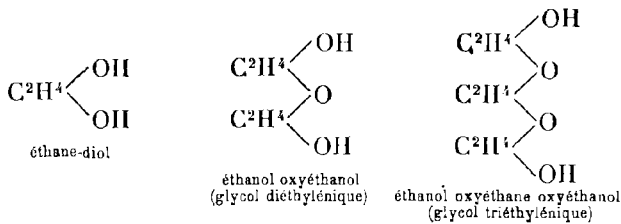


3° Outre les éthers que l'on peut obtenir avec les acides monobasiques, les glycols forment encore avec eux des combinaisons telles que :





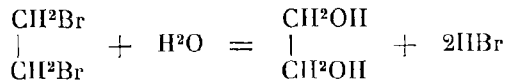
4° Par déshydratation de deux ou plusieurs molécules de glycol, on obtient les glycols condensés comme :



Dans la série $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ on connaît les glycols suivants :

le *diméthylbenzène-diol* (*tolylène-glycol*) $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{cases}$ préparé par *Grimaux* en 1872, et le *triméthylbenzène-diol* (*glycol mésithylénique*) $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{cases}$; l'*éthane-diol 1.2* (*glycol éthylénique*) se pré-

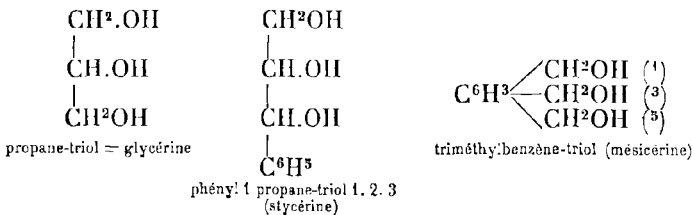
pare très facilement en faisant bouillir l'éthane dibromé 1.2. avec de l'eau ; on obtient ainsi 60 p. 100 de la quantité théorique :



Il a été trouvé dans le vin par *Henninger*.

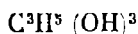
ALCOOLS TRIACIDES

On connaît jusqu'à présent peu d'alcools de ce groupe. Les seuls qui soient bien caractérisés sont les trois suivants :



Le plus important est la glycérine, qui forme la tête d'un groupe entier.

PROPANE-TRIOL 1.2.3 = GLYCÉRINE

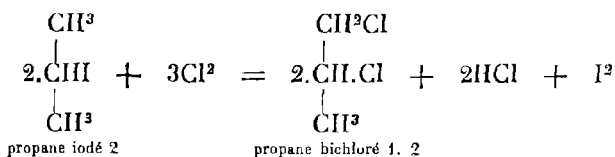


Historique. — La glycérine a été extraite pour la première fois des matières grasses, en 1779, par Scheele, qui l'a appelée *principe doux des graisses*. En 1815, *Chevreul* le premier considéra la glycérine comme un alcool et prouva, dans son travail de 1823, que la glycérine se trouve dans tous les corps gras naturels.

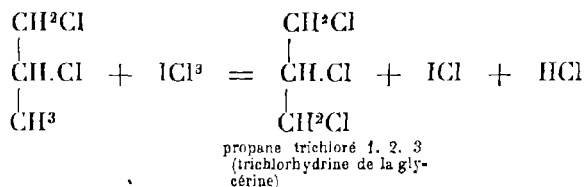
En 1855, *Berthelot* a prouvé que la glycérine est un alcool triacide. *Würtlz* en a fait la synthèse (1856) au moyen du propane tribromé 1.2.3 (tribromure d'allyle). La synthèse totale de la glycérine a été réalisée par *Friedel* et *Silva*.

État naturel. — La *glycérine* (*propane-triol 1.2.3*) se trouve assez fréquemment dans les tissus animaux et végétaux. Elle existe à l'état libre dans l'huile de palme, dans le vin, 4-7 grammes par litre (*Pasteur*), et dans les produits de la fermentation alcoolique des betteraves. Toutes les matières grasses végétales ou animales ne sont autre chose que des éthers de la glycérine, c'est-à-dire les résultats de sa combinaison avec les divers acides qui dérivent de la série C^nH^{2n+2} et de la série C^nH^{2n} .

Préparation. — La synthèse totale de la glycérine a été réalisée par *Friedel* et *Silva* en partant du propène obtenu par voie synthétique. Ce carbure, traité par HI , donne du propane iodé 2 (iodure d'isopropyle), que l'on traite ensuite par le chlore :

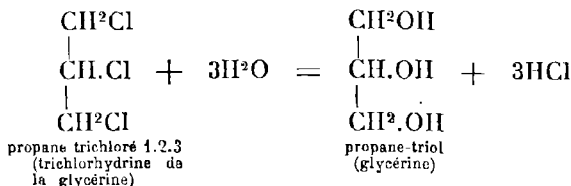


Pour obtenir le dérivé trichloré, on traite le dérivé bichloré précédent par ICl^3 en tube scellé :



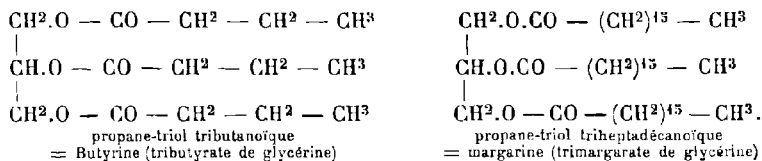
Le dérivé trichloré, bouilli avec de l'eau sous pression, donne enfin

la glycérine:

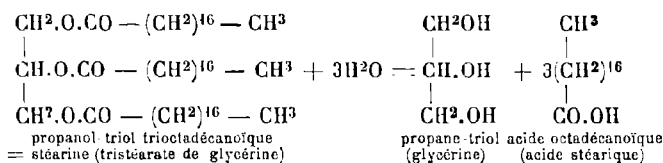


Dans l'industrie, on prépare la glycérine en traitant les matières grasses par KOH, ou simplement par l'eau à 105° sous pression. Cette décomposition porte le nom de *saponification*.

Les matières grasses naturelles sont des mélanges de divers éthers de la glycérine. Ainsi, le suif contient principalement de la stéarine (propane-triol trioctadécanoïque ou tristéarate de glycérine), la graisse de porc contient de la margarine (propane-triol triheptadécanoïque ou trimargarate de glycérine), le beurre contient de la margarine et de la butyrine (propane-triol tributanoïque ou tributyrate de glycérine) et l'huile contient de l'oléine (propane-triol trioléique ou trioléate de glycérine). Les formules de ces éthers sont les suivantes :



Leur saponification se fait de la manière suivante :



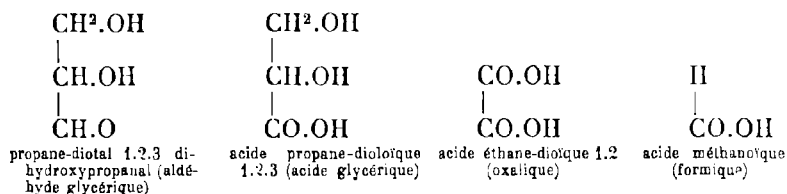
Après refroidissement, l'eau contient de la glycérine, et l'acide stéarique flotte à la surface à l'état solide.

Le mot *saponification* vient de ce fait que la décomposition des matières grasses se fait ordinairement au moyen de la soude ou de la potasse, de sorte que l'eau contient de la glycérine et de l'octadécanoate de sodium ou de potassium (stéarate de sodium ou de potassium). On précipite le stéarate de sodium de sa solution aqueuse au moyen du chlorure de sodium.

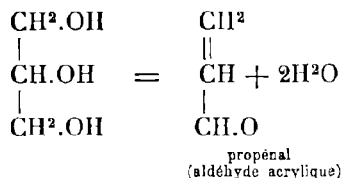
On donne le nom de *savons* aux sels que les acides gras forment avec les hydrates de sodium, de potassium et de quelques autres métaux. En particulier, le stéarate de plomb porte le nom d'emplâtre simple; on l'emploie en pharmacie comme véhicule de certains médicaments; L'acide stéarique sert à faire les bougies.

Propriétés. — La glycérine est un liquide peu mobile, même visqueux, incolore, d'une saveur douce. Elle cristallise en prismes clinorhombiques, fond à 17° et bout à 290°, en se décomposant en partie. Dans le vide à 15 millimètres elle distille sans se décomposer à 180°. Pour la solidifier il faut la maintenir quelque temps à une température inférieure à — 30°.

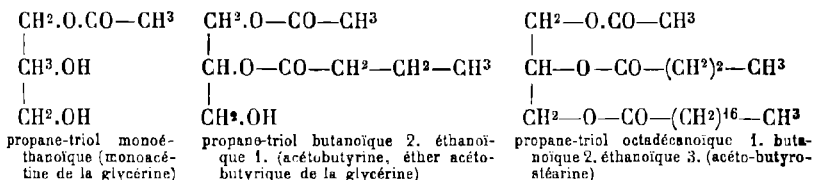
1° Par oxydation, elle fournit les corps suivants :



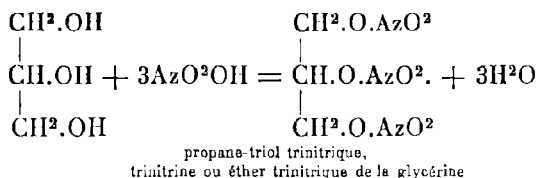
2° Par déshydratation, la glycérine perd 2H²O et donne le *propénal* (acroléine ou aldéhyde acrylique) :



3° En raison de sa triple fonction alcoolique, la glycérine peut donner trois sortes d'éthers, formés soit avec le même acide, soit avec deux ou trois acides différents :



Une réaction analogue se passe avec les acides minéraux. Ainsi nous avons :

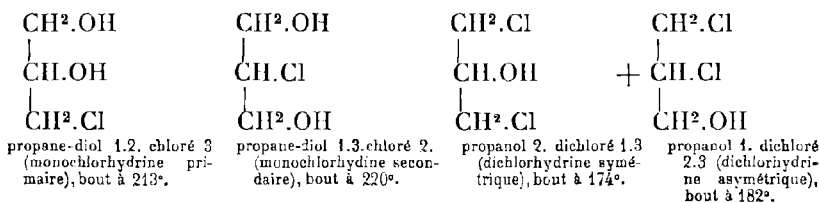


Le propane-triol trinitrique ou *trinitroglycérine* a été préparé par *Sobrero* en 1847. C'est un corps liquide, extrêmement explosible. C'est

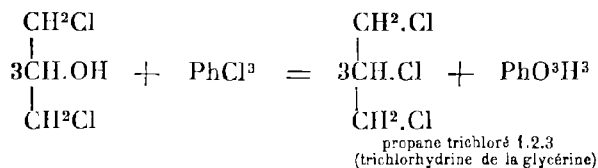
avec cette substance que le Suédois *Nobel* prépara la *dynamite* (1862) en la mélangeant avec une poudre inerte comme : du laitier de haut fourneau, des scories (*Kieselguhr*) ou encore de la sciure de bois, ce qui donne un mélange explosif appelé la *dualine*.

Une cartouche de dynamite de 50 grammes à 25 0/0 de silice dévloppe, en détonant, une température de 2940°.

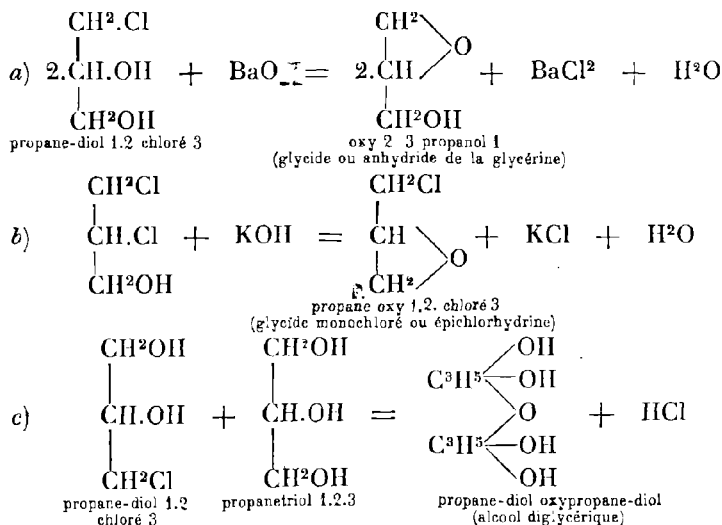
Les hydracides comme l'acide chlorhydrique ne peuvent remplacer que 2(OH), en donnant les corps suivants :



Pour remplacer le troisième hydroxyle par le chlore, il faut traiter le propanol 2 dichloré 1.3 par PhCl^3 :



4° Les dérivés chlorés de la glycérine donnent encore par l'action des oxydants la *glycide* et l'*épichlorhydrine* et, par l'action de la glycérine, les glycérines condensées :



Emploi. — La glycérine s'emploie en médecine, en parfumerie, et pour la préparation des matières explosibles. La dynamite est faite ordinairement de 25 0/0 de sable fin et de 75 0/0 de nitroglycérine.

ALCOOLS TÉTRACIDES

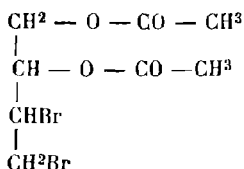
On ne connaît qu'un seul alcool tétracide : le *butanetétrol 1.2.3.4* ou *érythrite*, $C^4H^6(OH)^4$, qui a été extrait, en 1848, par *Stenhouse*, du *rocella montagnei*. On le trouve également dans l'algue *protococcus vulgaris*.

La synthèse de l'érythrite a été réalisée en 1893 par M. Griner, en partant d'un carbure non saturé, que l'on trouve parmi les produits de condensation du gaz de l'éclairage comprimé, le *butadiène 1.3* ou *divinyle* :

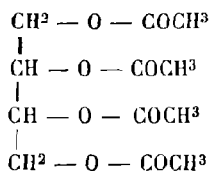


Ce carbure, dilué dans une grande quantité de chloroforme refroidi à -21° , et traité par Br, donne un dibromure $C^4H^6Br^2$ qui bout à 76° sous la pression de 26 millimètres.

Le bromure est ensuite traité par l'éthanoate d'argent, ce qui donne une diacétine non saturée, $C^4H^6(C^2H^3O^2)^2$, qui fixe facilement 2 Br, pour donner :



lequel, traité par l'éthanoate d'Ag, donne le butane-tétrol tétréthanoïque :

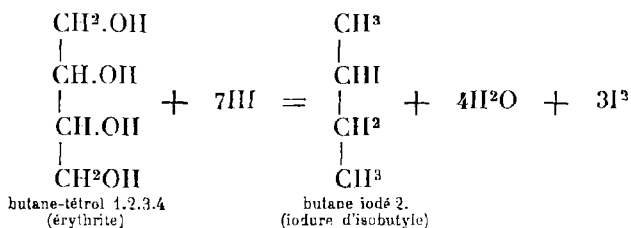


Ce dernier corps, traité par l'hydrate de Ba, donne l'érythrite.

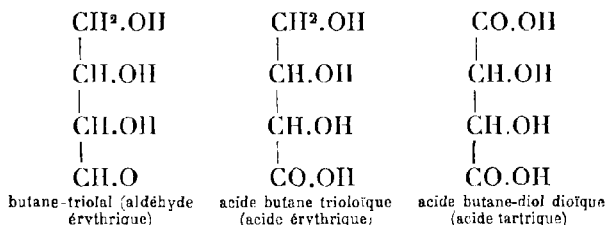
L'*érythrite* est un corps solide, de densité de 1,45. Elle cristallise en prismes carrés incolores qui fondent à 120° , elle bout à 300° en se décomposant. L'*érythrite* ne fermente pas et n'a aucune action sur la lumière polarisée.

1° L'acide iodhydrique la réduit en donnant le *butane iodé 2* (de

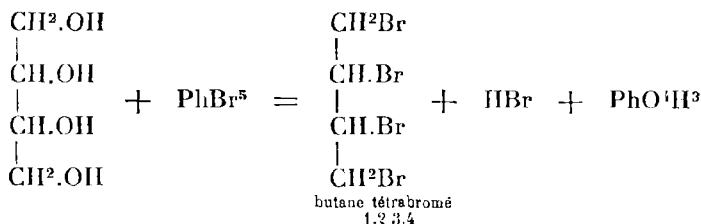
Luynes) :



2° Par oxydation elle fournit les dérivés suivants :

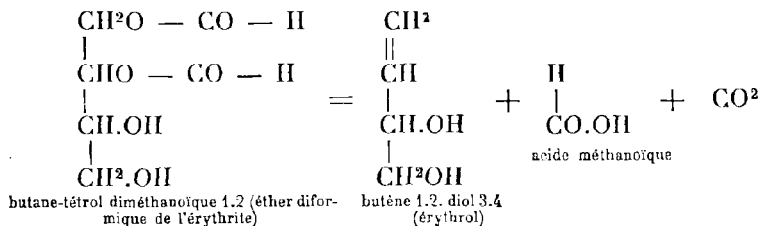


3° Avec PhBr^5 elle donne les réactions suivantes :



4° Avec l'acide azotique l'érythrite donne le *butane-tétrol tétrani-trique* (éther tétrazotique) : $\text{C}^4\text{H}^6 (\text{O}.\text{AzO}^2)^4$, qui est une substance explosible.

L'acide méthanoïque bouilli avec de l'érythrite donne du *butane-tétrol diméthanoïque* 1.2 (éther diformique), corps instable qui, en se décomposant, donne un glycol non saturé, le *butène 1.2 diol 3.4*, ou *érythrol* (Henninger) :



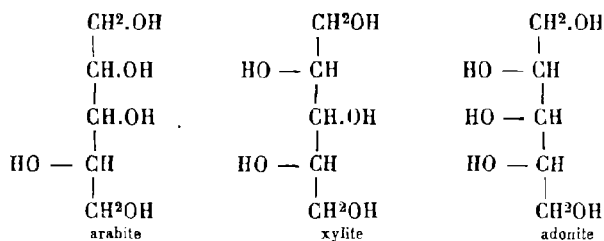
ALCOOLS PENTACIDES

On ne connaît bien qu'un seul alcool pentacide, le pentane-pentol ou *arabite*, $C^5H^7(OH)^5$, et un de ses isomères, le *xylose*.

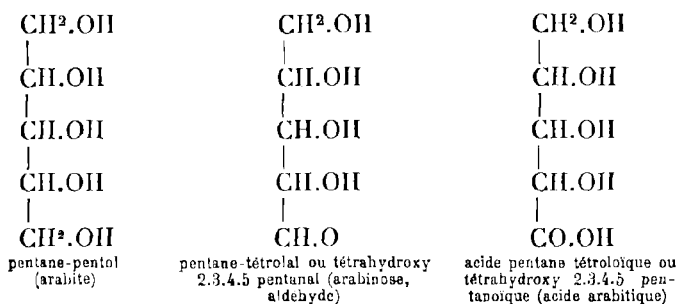
Il s'obtient par l'hydrogénation de l'*arabino*se, qui est son aldéhyde, et qui se trouve dans la gomme arabique et dans les autres gommexsudées par les arbres.

En 1893, M. Merck a trouvé dans l'*adonis vernalis* un alcool pentacide qu'il a appelé *adonite* et qui est isomère des deux premiers.

Les trois alcools pentacides connus sont isomères par position; on leur attribue les formules suivantes :



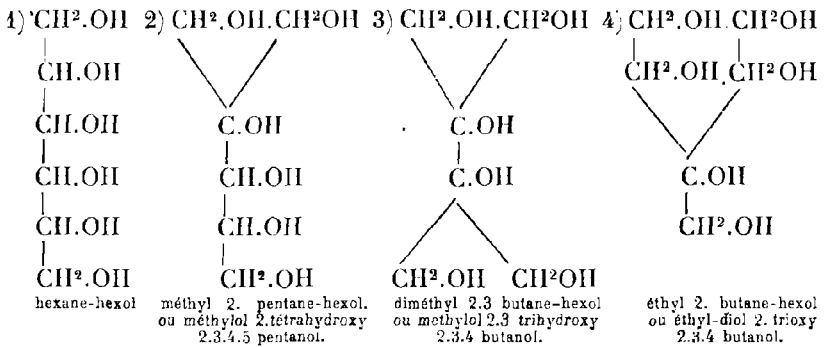
L'oxydation de l'*arabite* fournit les corps suivants :



L'*arabite* cristallise dans l'alcool et fond à 102°.

ALCOOLS HEXACIDES

Les hexanes C^6H^{14} peuvent, d'après la théorie, donner naissance à 4 alcools hexacides :

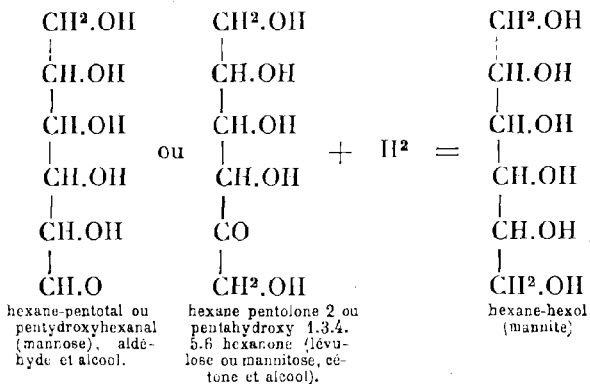


On connaît jusqu'à présent trois corps qui correspondent à la formule $\text{C}^6\text{H}^8 (\text{OH})^6$: la *mannite*, la *dulcité* et la *sorbite*. La formule de constitution n'est bien connue jusqu'à présent que pour la mannite, qui correspond à l'hexane linéaire et qui a la formule 1.

La *mannite* a été extraite, en 1806, par *Proust* de la substance que l'on désigne dans le commerce sous le nom de *manne*, c'est-à-dire de la substance sucrée qui s'écoule des incisions faites dans l'écorce d'un frêne, *fraxinus saccharifera* de Sicile. Elle contient 52 p. 100 de mannite, le reste est du sucre, du glucose et de la dextrine. La mannite se trouve encore dans le céleri, les olives, le moût de pommes et d'oignons et dans quelques champignons comme l'*agaricus integer*, qui contient 20 p. 100 de mannite.

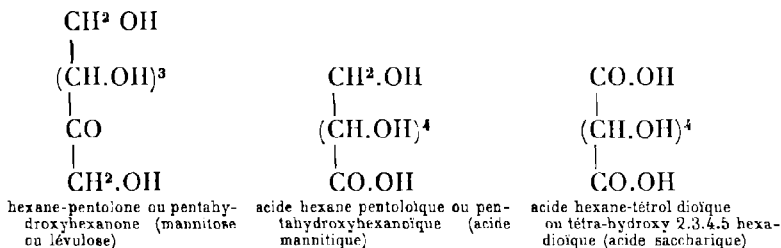
Préparation. — On dissout la manne dans l'eau bouillante et la solution est décolorée par le noir animal.

On filtre et on concentre : la mannite se dépose par refroidissement. On la purifie en la dissolvant dans l'éthanol, d'où elle cristallise en petits prismes carrés, d'un aspect soyeux. Elle a été obtenue synthétiquement par l'hydrogénation du mannose ou de son isomère le lévulose :



Propriétés. — La mannite est solide, sans action sur la lumière polarisée. Elle fond à 60° et bout à 200°. 1 gramme de mannite se dissout dans 6 gr. 5 d'eau.

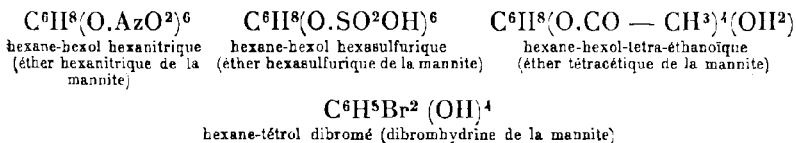
1° Par oxydation la mannite fournit les corps suivants :



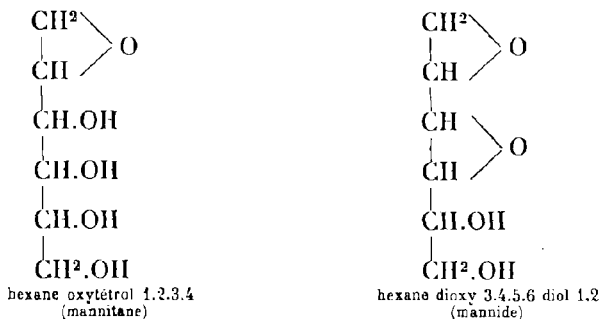
2° L'acide iodhydrique donne avec la mannite de l'*hexane monoiodé* 2 (iodure d'hexyle):



3° Les acides oxygénés inorganiques ou organiques, ainsi que HCl et HBr, peuvent donner des corps mono, bi, tri et même hexasubstitués, tels que :



4° La mannite chauffée à 200° peut perdre H²O en donnant un composé nommé le *mannitane*, et, à une température plus élevée, elle perd encore une molécule d'eau et donne la *mannide* :



Le mannitane est un corps liquide, sirupeux, qui absorbe facilement l'eau en se transformant en mannite.

Il peut être éthérifié quatre fois en donnant des composés plus stables que la mannite, car les combinaisons hexaéthérées de la mannite se décomposent par la chaleur en dérivés tétraéthérés du mannitane.

La mannite est un liquide sirupeux, que l'on peut obtenir cristallisé. Elle peut être éthérifiée par deux molécules d'acide.

La *dulcité*, $C^6H^8(OH)^6$, paraît avoir la formule de constitution n° 2, p 426. Elle a été trouvée par *Laurent* (1848) dans une substance sucrée apportée de Madagascar. On la trouve dans le *melampyrum nemorosum*, dans le *rhinanthus christagalli*, etc. La dulcité se prépare encore par l'hydrogénation du galactose.

Elle cristallise en prismes clinorhombiques, fond à 188° et bout à 275°.

Par oxydation elle donne de l'*acide mucique*, isomère de l'acide saccharique. Avec l'acide iodhydrique et avec les acides oxygénés la dulcité donne des composés analogues à ceux de la mannite.

La dulcité se déshydrate par la chaleur comme la mannite, en donnant le *dulcitane*. La mannite et la dulcité ne fermentent pas sous l'influence de la levure de bière; mais, sous l'influence de la fermentation spéciale que provoquent les substances azotées comme le fromage, le blanc d'œuf, etc., elles donnent CO_2 , de l'éthanol et des acides butanoïque et propanoïque (lactique).

La *sorbite*, $C^6H^8(OH)^6$, se trouve dans les fruits du sorbier, *sorbus aucuparia*. Elle cristallise en prismes orthorhombiques très durs qui fondent à 110°. La *sorbine* et le *dextrose* jouent vis-à-vis d'elle le même rôle que le mannose et le lévulose vis-à-vis de la mannite.

ALCOOLS HEPTACIDES

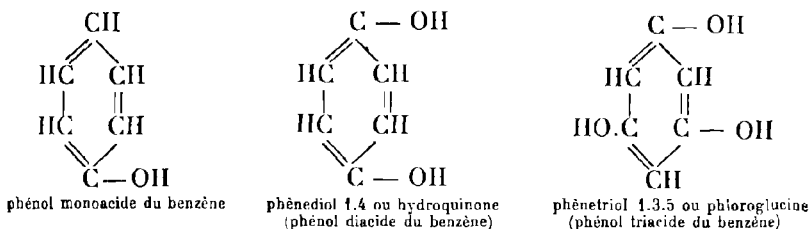
On connaît dans ce groupe un seul corps à structure linéaire, nommé *perséite* (*heptane-heptol* 1.2.3.4.5.6.7.), $C^7H^{10}(OH)^7$, qui a été extrait des fruits du *laurus persea*.

MM. Fischer et Passmora, depuis peu de temps, ont obtenu synthétiquement la *perséite* et un alcool supérieur, le *mannocitite*, ou octane-octol $C^8H^{10}(OH)^8$.

PHÉNOLS

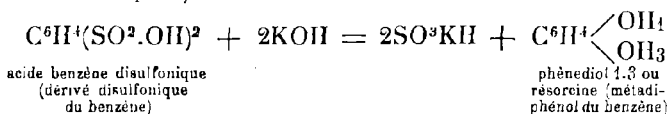
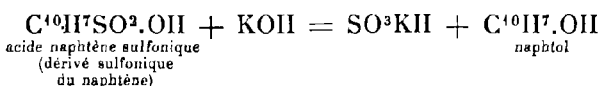
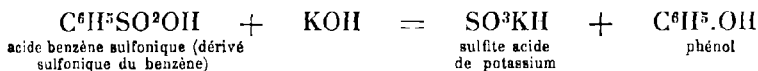
On donne le nom de phénols à des corps qui résultent de la substitution d'un ou de plusieurs oxhydriles à l'hydrogène d'un hydrocarbure à chaîne fermée. Ce sont donc les hydrates des hydrocarbures cycliques. Ils peuvent être *monoacides*, *biacides*, *triacides*, etc., suivant le nombre d'oxhydriles qu'ils contiennent dans leur molécule,

par exemple :



Préparation. — Parmi les procédés généraux employés pour préparer les phénols, les principaux sont les suivants :

1° On décompose par KOH les dérivés sulfoniques des hydrocarbures :



Cette méthode a été indiquée, en 1867, en même temps par *Wurtz*, *Kékulé* et *Dusart*. Le dérivé sulfonique ou son sel de potassium est mélangé avec KOH dans une capsule d'argent et calciné.

2° Les phénols polyacides peuvent être préparés en décomposant de la même façon les dérivés sulfoniques des hydrocarbures, qui contiennent dans leur molécule un ou plusieurs atomes de Cl, Br ou I, comme :

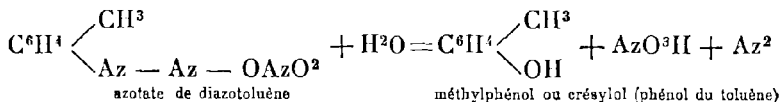


Si le groupe SO^2OH ne se trouve pas dans la molécule, Cl, Br ou I ne peuvent être enlevés par KOH;

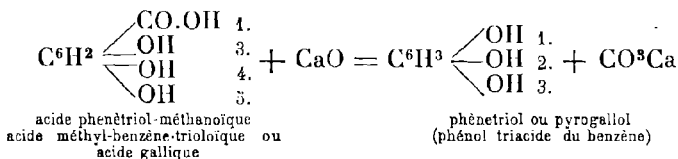
3° On décompose les amines des hydrocarbures cycliques par l'acide azoteux, comme pour les alcools (P. Griess, 1862) :



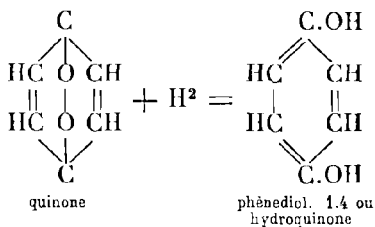
4° On décompose par l'eau les dérivés diazoïques :



5° On calcine les acides du phénol avec l'oxyde de calcium :

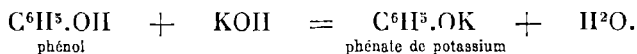


6° Les phénols biacides peuvent être obtenus aussi par l'hydrogénation des quinones :

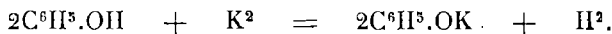


Propriétés. — Les phénols sont en général solides, doués d'une odeur pénétrante particulière. Ils s'altèrent à la lumière et rougissent le papier de tournesol. Ils participent à la fois aux propriétés des alcools et à celles des acides, ainsi qu'il résulte des exemples suivants :

1° Avec les hydrates des métaux ils donnent des corps cristallisables, comparables aux sels minéraux:

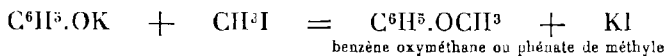


2° Les métaux alcalins se substituent à l'hydrogène phénolique en donnant des phénates alcalins avec dégagement d'hydrogène :

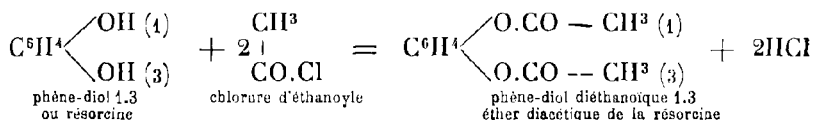


3° Les phénols s'éthérifient plus difficilement que les alcools, mais les éthers formés sont plus stables que ceux des alcools. Leur éthérification se fait par les méthodes suivantes :

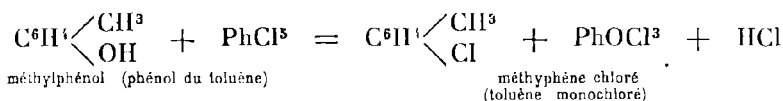
a. En traitant les phénates alcalins par les iodures alcooliques :



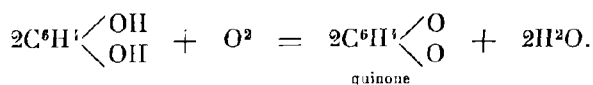
b. En traitant les phénols par les chlorures des radicaux acides :



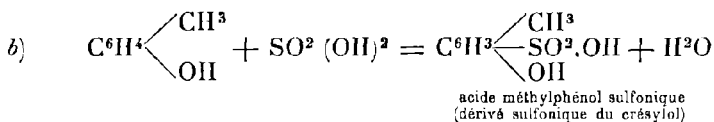
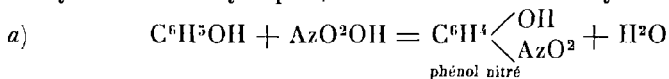
4° Les oxhydriles du phénol peuvent être remplacés par le chlore ou le brome par l'intermédiaire de PhCl^3 ou PhBr^3 , comme pour les alcools :



5° Les phénols monoacides ne peuvent donner aucun dérivé par oxydation, leur molécule se décompose sous l'action des oxydants énergiques comme celle des alcool tertiaires. Les phénols biacides se déshydrogènent par oxydation en donnant des quinones :



6° L'acide azotique et l'acide sulfurique donnent avec les phénols des produits de substitution nommés *dérivés nitrés* et *sulfonés*, comme avec les hydrocarbures cycliques, en laissant intact l'oxhydrile phénolique :



Phénols monoacides. — On connaît de nombreux phénols monoacides, parmi lesquels quelques-uns existent dans la nature. On les extrait des goudrons de houille et surtout des goudrons épais qui résultent de la distillation du bois en vase clos.

Les principaux phénols monoacides connus jusqu'à présent sont les suivants :

	fond à	bout à
Le phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5.\text{OH}$	42°	183°
Le méthylphénol 1.2. (crésylol-ortho) $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \text{ (1)} \\ \text{OH} \text{ (2)} \end{array}$	31°	188°
Le méthylphénol 1.3 (crésylol-méta) $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \text{ (1)} \\ \text{OH} \text{ (3)} \end{array}$	5°	204°

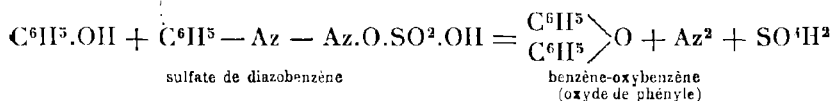
		fond à	bout à
<i>Le méthylphénol 1.4</i> (crésylol-para)	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle CH^3 (1) \\ \backslash OH (4) \end{matrix}$	36°	198°
<i>L'éthylphénol para</i>	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle C^2H^5 (1) \\ \backslash OH (4) \end{matrix}$	47°	214°
<i>Le propylphénol para</i>	$C^6H^4 \begin{matrix} \langle C^3H^7 (1) \\ \backslash OH (4) \end{matrix}$	»	232°
<i>Le diméthylphénol</i> (xylénol-para)	$C^6H^3 \begin{matrix} \langle CH^3 (1) \\ \langle CH^3 (2) \\ \backslash OH (4) \end{matrix}$	62°	225°
<i>Le propylméthylphénol</i> (thymol)	$C^6H^3 \begin{matrix} \langle CH^3 (1) \\ \langle C^3H^7 (4) \\ \backslash OH (3) \end{matrix}$	44°	230°
<i>Le naphтол</i> (1)	$C^{10}H^7.OH (1)$	94°	278°.-280°
»	(2) $C^{10}H^7.OH (2)$	122°	285°.-290°

Phénol ordinaire $C^6H^5.OH$. — Ce corps a été découvert en 1834 par *Runge* dans les produits de la distillation des goudrons de houille. Les portions qui passent entre 180° et 220° sont traitées par KOH. Il se forme ainsi des sels de potassium qui, traités par SO^4H^2 , donnent des phénols. Ceux-ci sont ensuite séparés par distillation et cristallisation.

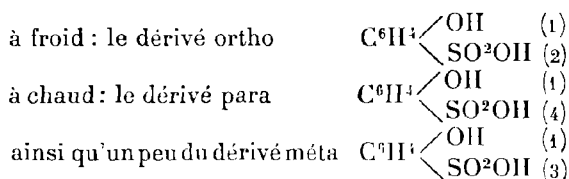
Le phénol s'obtient encore par la distillation de la myrrhe et d'autres résines végétales. On le trouve dans l'urine des animaux, dans le castoréum et dans les eaux stagnantes, où il se forme par la décomposition des substances organiques.

Propriétés. — Le phénol est un corps solide, de densité 1,084, cristallisé en longs prismes incolores; fond à 42° et bout à 183°. Il est soluble dans 15 fois son volume d'eau à 20° et très soluble dans l'éthanol et dans l'éther.

1° Le phénol peut donner un éther comparable à l'oxyde d'éthyle, par la réaction suivante :

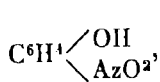


2° Avec SO^4H^2 le phénol donne trois dérivés sulfoniques :

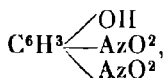


Le dérivé *ortho* s'appelle *aseptol* ou *acide sozotique*, il possède un pouvoir antiseptique très marqué.

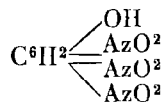
3° Avec l'acide azotique on obtient les trois dérivés nitrés suivants :



mononitrophénol



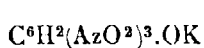
dinitrophénol



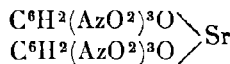
trinitrophénol ou acide picrique

Le *trinitrophénol* est un corps solide, cristallisé en lamelles jaunes, qui fond à 122° et se décompose avec explosion par la chaleur.

Avec les bases, il donne des sels explosibles :



picrate de potassium

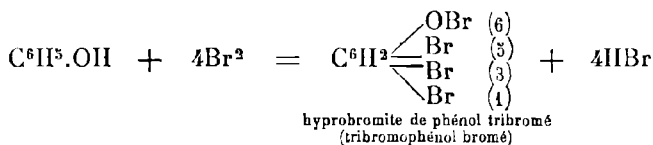


picrate de strontium

Ces deux sels sont employés en pyrotechnie pour préparer des fulminates explosibles et des feux d'artifice.

L'acide picrique est vénéneux, il présente une saveur amère. Son pouvoir colorant est considérable.

4° Une réaction caractéristique du phénol est la suivante :



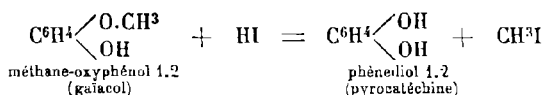
C'est un corps blanc que l'on obtient en traitant le phénol dissous dans l'eau par le brome.

Emploi. — Le phénol est un antiseptique puissant, aussi est-il très employé en médecine ; il est vénéneux. On l'emploie en grande quantité dans l'industrie des matières colorantes.

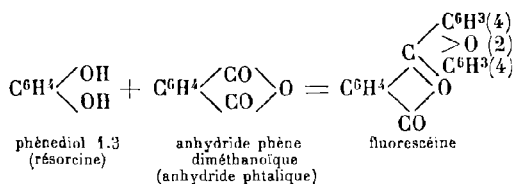
Phénols biacides. — On connaît de nombreux phénols biacides, parmi lesquels les principaux sont les suivants :

<i>Phène-diol 1.2</i> (Pyrocatechine)	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (2)} \end{matrix}$	fond à 104°	bout à 243°
<i>Phène-diol 1.3</i> (Résercine)	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (3)} \end{matrix}$	» 118°	» 276°
<i>Phène-diol 1.4</i> (Hydroquinone)	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (4)} \end{matrix}$	» 169°	se sublime
<i>Méthylphène-diol</i> (Orcine)	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (3)} \\ \diagdown \text{OH} \text{ (5)} \end{matrix}$	» 107°	» 290°
<i>Naphtène-diol</i> (Oxyaphtol)	$\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$	» 186°	» —
<i>Diphényl-diol</i> (Diphénol)	$\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4.\text{OH} \\ \\ \text{C}^6\text{H}^4.\text{OH} \end{matrix}$	» 272°	» 369°

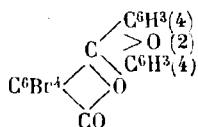
Le *phénediol* 1.2 ou *pyrocatechine* existe sous forme de *galacol* (éther monométhyllique) dans la *créosote*, que l'on obtient par la distillation du bois. On l'en extrait de la manière suivante :



Le *phénediol* 1.4 ou *résercine* se trouve dans certaines résines telles que le *galbanum*, l'*assa fœtida*, etc. Avec l'acide azotique, il donne de la trinitro-résercine; chauffé avec l'anhydride phtalique, il donne naissance à des matières colorantes nommées *fluorescéines* :



Le dérivé tétrabromé de la fluorescéine est une matière colorante nommée *éosine*, qui répond à la formule suivante :

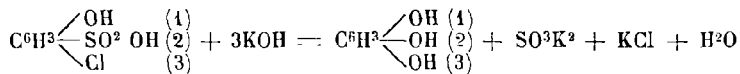


Le *phénediol* 1.4 ou *hydroquinone* s'obtient par l'hydrogénation du quinone. C'est une substance dimorphe, elle cristallise en prismes hexagonaux et en lamelles clinorhombiques.

Phénols triacides. — On connaît les suivants :

Le *phène-triol* 1.2.3 ou *pyrogallol* $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} (1) \\ \diagdown \text{OH} (2) \\ \diagdown \text{OH} (3) \end{array}$, découvert par *Scheele* en 1786.

Outre la préparation par l'acide gallique indiquée plus haut, on l'obtient encore en décomposant par KOH le dérivé chlorosulfonique du phénol :



Il fond à 115° et s'emploie en photographie pour développer l'image négative.

Le *phénetriol* 1.3.5 ou *phloroglucine* $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} (1) \\ \diagdown \text{OH} (3) \\ \diagdown \text{OH} (5) \end{array}$ se trouve dans un grand nombre de gommes-résines et de glucosides. Il cristallise en prismes volumineux et fond à 218°.

Phénols supérieurs. — On connaît encore les phénols suivants :

Le *phène-tétrol* ou *tétraoxybenzène*, $C^6H^2(OH)^4$, fusible à 148° ;

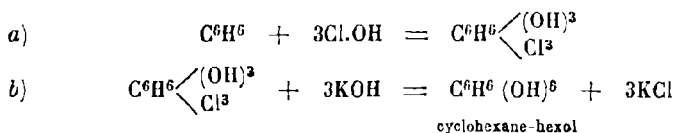
Le *phène-hexol* ou *hexaoxybenzène*, $C^6(OH)^6$, cristallise en prismes fins, d'un blanc cendré, et se décompose à 200° sans entrer en fusion.

Tout le groupe des phénols doit être rapproché des corps qui appartiennent à la série C^nH^{2n} par une chaîne fermée ; ainsi, nous avons :

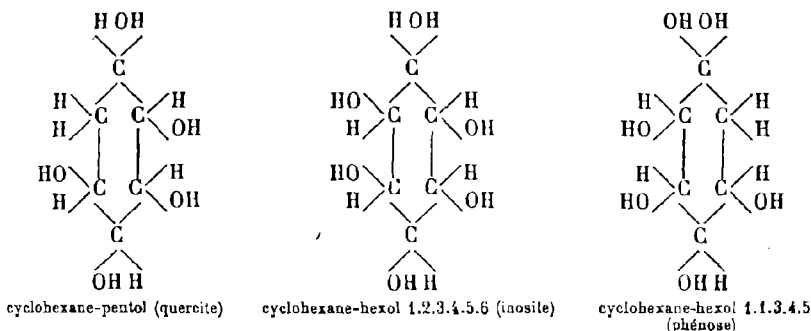
Le *cyclohexane-pentol* ou *quercite*, $C^6H^7(OH)^5$, que l'on trouve dans le gland du chêne ; il cristallise en prismes clinorhombiques et fond à 235° . On a obtenu son éther pentaéthanoïque $C^6H^7(O.CO - CH_3)^5$.

Le *cyclohexane-hexol* ou *inosite* (*Dambose*), $C^6H^6(OH)^6$, se trouve dans les feuilles de noyer, dans certaines mousses et lichens, etc.

Le *cyclohexane-hexol* ou *phénose*, $C^6H^6(OH)^6$, isomère de l'inosite, a été obtenu par voie synthétique de la manière suivante :

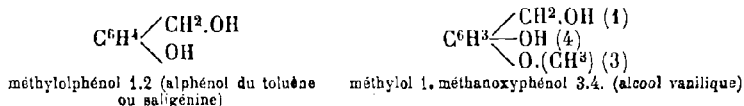


Les formules de constitution de ces corps sont les suivantes :



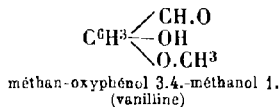
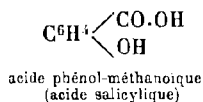
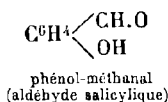
ALPHÉNOLS (Alcools-phénols)

Grimaux a désigné sous le nom d'alphénols des hydrates des hydrocarbures qui contiennent dans leur molécule à la fois des oxhydriles alcooliques et phénoliques. Les principaux sont les suivants :



Ces corps peuvent en s'oxydant donner des aldéhydes, des cétones et des acides, qui contiennent, eux aussi, dans leur molécule, un oxhydrile phénolique,

par exemple :



La vanilline se trouve dans les gousses de vanille dans la proportion de 2 p. 100 ; elle a été obtenue aussi par voie synthétique. Elle possède une odeur aromatique agréable, fond à 80°, se sublime facilement et se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

ALDÉHYDES

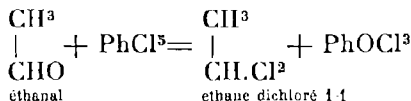
Les aldéhydes sont des corps qui dérivent des alcools primaires par déshydrogénation.

On les désigne par le nom de l'hydrocarbure correspondant, terminé par le suffixe *al*. Quand la fonction aldéhyde se trouve répétée deux ou plusieurs fois, on ajoute le suffixe *dial*, *trial*, etc.

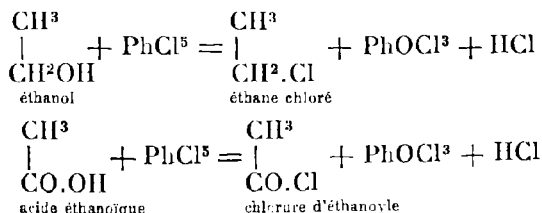
La déshydrogénation porte sur deux atomes d'hydrogène du groupe alcoolique : — CH²OH.

Or, on conçoit que cette déshydrogénation puisse avoir lieu de deux façons différentes : ou bien le groupe CH²OH perd les deux atomes d'H qui sont directement soudés au carbone, et il subsisterait alors un groupe, — COH ; ou bien le groupe CH²OH perd seulement l'un de ses deux atomes d'H et celui qui est soudé au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène, c'est-à-dire celui de l'oxhydrile, et il resterait alors le groupe O = CH.

C'est cette seconde hypothèse qu'il faut admettre. En effet, Kékulé a montré que, sous l'action du perchlorure de phosphore, les aldéhydes ne perdent pas d'hydrogène, mais que le chlore se substitue purement et simplement à l'oxygène sans que la molécule se détruise :

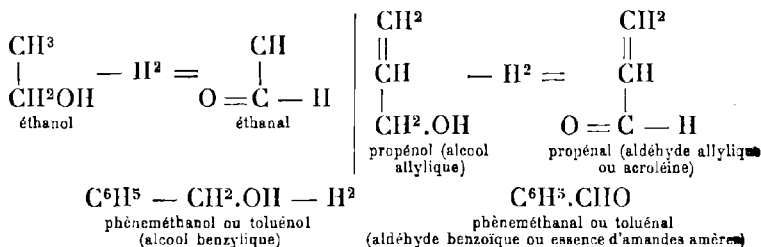


Au contraire, un corps qui contiendrait l'oxhydrile OH présenterait la réaction suivante :



Les aldéhydes contiennent donc le groupe $O = C - H$ ou COH , qui peut servir à les caractériser.

Exemple :

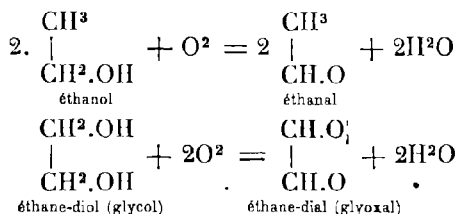


Historique. — Le premier aldéhyde connu est l'éthanal (aldéhyde éthylique) préparé par *Dœbereiner*, en 1821, par oxydation de l'éthanol. *Liebig*, en 1825, prouva que les aldéhydes sont des alcools déshydrogénés et créa la dénomination d'*aldéhyde*, c'est-à-dire *alcool déshydrogéné*.

État naturel. — Quelques aldéhydes existent dans la nature à l'état libre sous forme d'huiles essentielles ou en combinaisons sous forme de *glucosides*. Ainsi le phénométhanal (aldéhyde benzoïque) peut être extrait du glucoside, nommé *amygdaline*, qui se trouve dans les amandes amères.

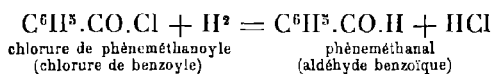
Préparation. — On connaît plusieurs méthodes générales pour la préparation des aldéhydes ; les principales sont les suivantes :

1° Par oxydation des alcools correspondants :

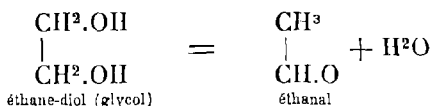


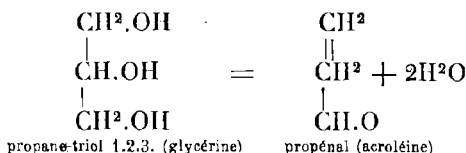
L'oxydation se fait par les moyens indiqués à la page 357 auxquels on peut ajouter encore le noir de platine et l'acide azotique.

2° Par l'hydrogénation des chlorures acides :

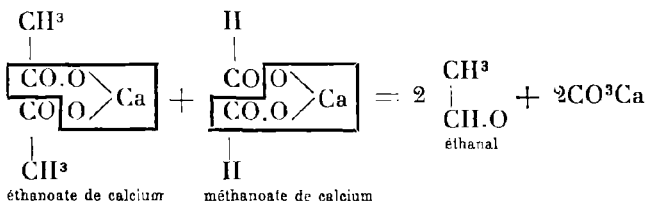


3° Par déshydratation des alcools polyacides ; dans ce cas, l'aldéhyde s'obtient par transposition moléculaire :





4° Par calcination des sels de calcium des acides organiques en présence du méthanoate de calcium :



Propriétés générales. — Les aldéhydes sont, en général, des corps liquides ; ceux qui présentent une chaîne linéaire ont un point d'ébullition plus élevé que ceux qui présentent une chaîne arborescente. Chez les aldéhydes, comme chez les alcools, on observe que ceux qui correspondent aux hydrocarbures non saturés possèdent un point d'ébullition plus élevé que ceux qui sont saturés. Les aldéhydes des corps biacides sont des corps solides et ne peuvent être distillés que dans le vide.

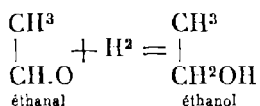
Le tableau suivant nous montre la variation du point d'ébullition des principaux corps de ce groupe :

			fond à	bout à
Méthanal	(aldéhyde formique)	H.CH.O		gaz
Éthanal	(» acétique)	CH ³ .CH.O		21°
Propanal	(» propionique)	C ² H ⁵ .CH.O		49°
Butanal	(» butyrique)	C ³ H ⁷ .CH.O		75°
Pentanal	(» valérique)	C ⁴ H ⁹ .CH.O		102°
Hexanal	(» caproïque)	C ⁵ H ¹¹ .CH.O		128°
Heptanal	(» œnanthylique)	C ⁶ H ¹³ .CH.O		154°
Hexadécanal	(» palmitique)	C ¹⁵ H ³¹ .CH.O	58°, 5	192°
				(à 22 ^{mm})
Méthyl2butanal	(» isobutyrique)	(CH ³) ² =CH—CH ² —CH.O . . .		63°
Méthyl2propanal	(» isovalérianique)	(CH ³) ² =CH—CH.O		92°
Propénal	(» acrylique)	CH ² =CH—CH.O		52°
Buténal	(» crotonique)	CH ² =CH—CH ² —CH.O		104°
Toluénal	(» benzoïque)	C ⁹ H ⁹ .CH.O		179°
Éthanedial	(» oxalique ou glyoxal)	O.H.C—CH.O	160°	se décompose
Diméthylbenzène-diol	(» phtalique)	C ⁶ H ⁴ < CH.O(2) CH.O(1)	63°	se sublime
»	»	C ⁶ H ⁴ < CHO (1) CHO (3)	90°	
»	»	C ⁶ H ⁴ < CHO (1) CHO (4)	114-115°	

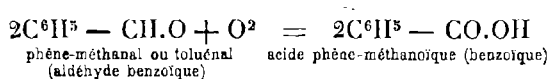
Ce tableau montre que la différence entre les points d'ébullition des véritables homologues est sensiblement constante d'un terme à l'autre. Le même fait a été observé déjà chez les hydrocarbures.

Les principales propriétés chimiques des aldéhydes sont les suivantes :

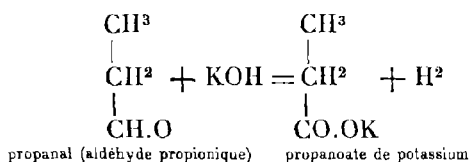
1° Les aldéhydes donnent des alcools par hydrogénation :



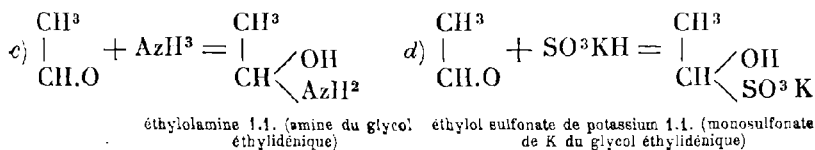
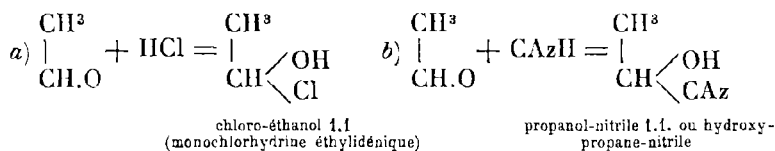
2° Les aldéhydes donnent des acides par oxydation :



3° La même chose se produit sous l'action des hydrates alcalins :



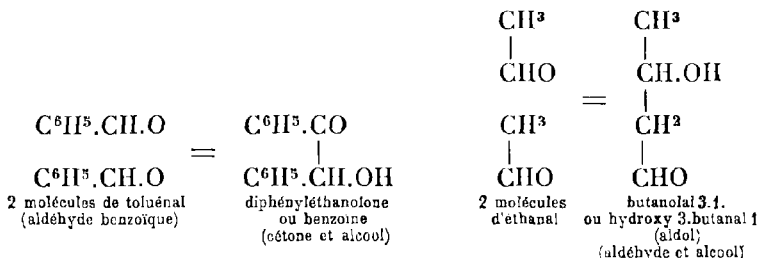
4° Les aldéhydes peuvent donner des produits d'addition :



La réaction (d) est caractéristique des aldéhydes. Tous ces corps se combinent, en effet, aux bisulfites alcalins pour former des combinaisons solides, cristallisées, ce qui permet de séparer les aldéhydes des corps avec lesquels ils peuvent être mélangés. Ces combinaisons sont décomposées par les acides et les alcalis qui mettent l'aldéhyde en liberté.

5° Les aldéhydes se polymérisent facilement en donnant des com-

posés qui peuvent être des aldéhydes et des alcools :



6° Les aldéhydes réduisent les sels métalliques, comme l'azotate d'argent, le sulfate de cuivre, etc., en mettant le métal en liberté.

ÉTHANAL (Aldéhyde acétique)



On le prépare en grandes quantités en oxydant l'éthanol par $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et SO^4H^2 . On introduit le mélange d'éthanol, d'eau et d'acide sulfurique dans un flacon (Fig. 240), d'où il coule goutte à goutte dans une cornue tubulée, dans laquelle se trouve une solution concentrée de bichromate de potassium dans l'eau chaude.

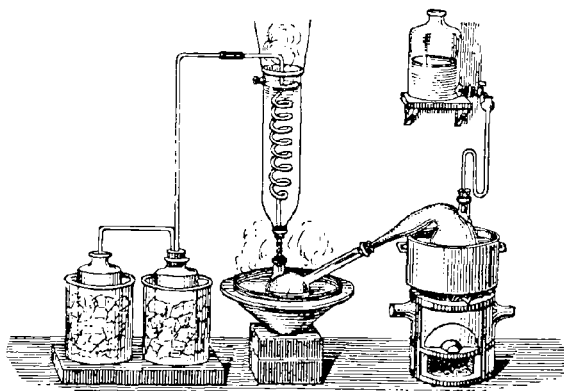


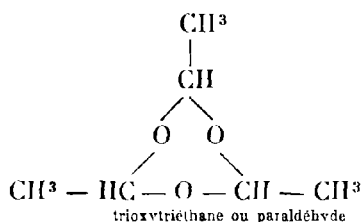
FIG. 240. — Préparation de l'éthanal.

L'éthanal distille avec de l'éthanol, de l'eau et diverses substances qui se forment en même temps. Toutes ces vapeurs traversent un ballon tubulé, puis un réfrigérant dans lequel se condensent les substances moins volatiles que l'éthanal, et en particulier l'éthanoate d'éthyle; l'éthanal se condense finalement dans deux flacons refroidis par un mélange de glace et de sel.

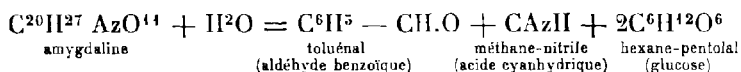
Propriétés. — L'éthanal est un liquide très mobile, de densité 0,807 à 0°. Il bout à 21° et se dissout dans l'eau, l'éthanol et l'éthane-oxy-éthane.

Quand on le maintient longtemps à basse température, il dépose un corps cristallisé dont la formule est $(C^2H^4O)^3$ et que l'on appelle *métaldéhyde*. Ce corps se sublime à 113° et donne par distillation de l'éthanal pur.

Sous l'influence de certaines substances comme SO^2H^2 , HCl , $ZnCl^2$, etc., l'éthanal fournit un autre polymère nommé *paraldéhyde*, dont la formule est $(C^2H^4O)^3$. C'est un corps liquide, fusible à 10°, qui bout à 124°. La constitution du paraldéhyde est la suivante :



Le *phène-méthanal* ou *toluénal* (*aldéhyde benzoïque* ou *essence d'amandes amères*) $C^6H^5 - CH.O$ se prépare en décomposant l'amygdaline par l'eau :

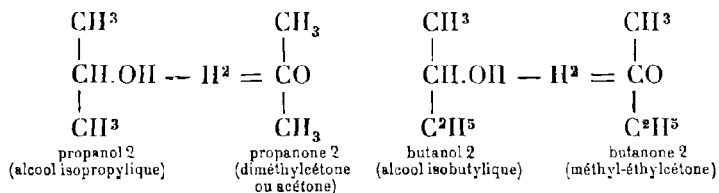


On peut encore le préparer par la distillation du toluénoate (benzoate) et du méthanoate (formiate) de calcium. C'est un corps huileux, d'une odeur agréable d'amandes amères ; il bout à 180° et se dissout dans l'eau, l'éthanol et l'éthane oxy-éthane.

CÉTONES

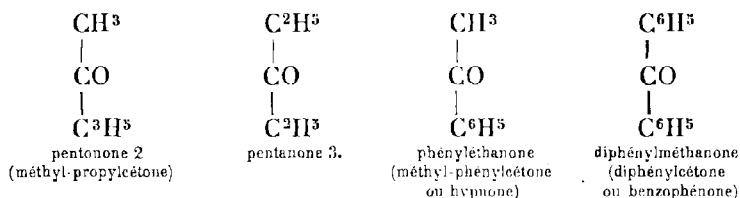
Les cétones sont des corps qui se forment par déshydrogénation des alcools secondaires.

Cette déshydrogénation se fait en enlevant 2H au groupe $= CH.OH$; exemple :



La fonction cétonique peut se répéter dans une molécule autant de fois qu'elle contient la fonction alcoolique secondaire.

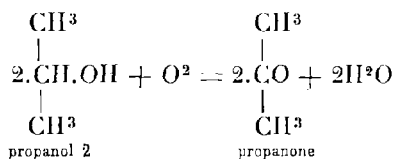
Les cétones peuvent donc être considérés comme résultant de l'union du groupe = CO (nommé *carbonyle*) avec divers radicaux hydrocarbonés monovalents, par exemple :



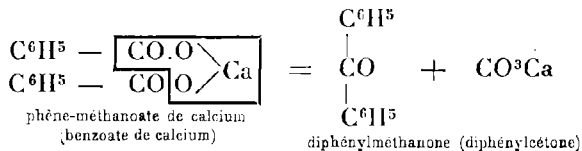
La place qu'occupe le groupe CO s'indique, comme pour les alcools secondaires, par un numéro d'ordre.

Préparation. — Les cétones se préparent :

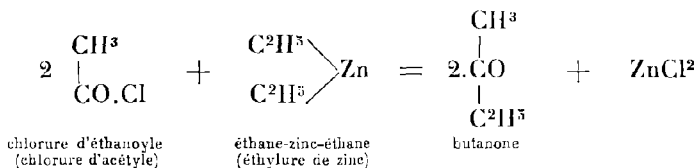
1° Par oxydation des alcools secondaires (*Friedel*, 1858) :



2° Par la distillation sèche des sels de calcium des acides organiques :



3° En remplaçant le chlore des chlorures des radicaux acides par un radical monovalent, ce qui se fait par l'intermédiaire des composés organo-métalliques :



Propriétés générales. — Les cétones sont des corps liquides ou solides, chez lesquels on observe l'accroissement régulier du point d'ébullition, comme chez les aldéhydes, les alcools et les hydrocarbures.

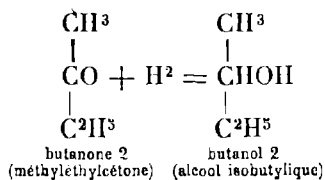
Les dicétones ont des points d'ébullition plus élevés que les cétones; ainsi, le *pentanedione 2.4* (*acétonylcétone*), $C^5H^8O^2$, bout à 136° , tandis que le *pentanone 2* (*méthylpropylcétone*), $C^5H^{10}O$, bout à 103° .

Le tableau suivant nous montre les points de fusion et d'ébullition des principaux cétones :

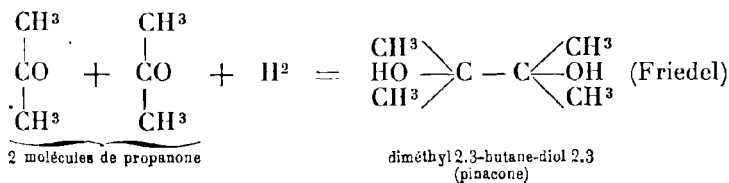
		Température	
		de fusion	d'ébullition
<i>Propanone</i>	(diméthylcétone ou acétone)	$(CH^3)^2.CO$	$56^\circ,5$
<i>Butanone</i>	(méthyléthylcétone)	$CH^3.CO.C^2H^5$	81°
<i>Pentanone 2</i>	(méthylpropylcétone)	$CH^3.CO.C^3H^7$	103°
<i>Hexanone 2</i>	(méthylbutylcétone)	$CH^3.CO.C^4H^9$	127°
<i>Pentanone 3</i>	(diéthylcétone)	$(C^2H^5)^2.CO$	104°
<i>Heptanone 4</i>	(dipropylcétone)	$(C^3H^7)^2.CO$	144°
<i>Ennatriacontanone 16</i>	(dipalmitylcétone)	$(C^{15}H^{31})^2.CO$	83° —
<i>Pentatriacontanone 18</i>	(distéarylcétone)	$(C^{17}H^{35})^2.CO$	83° —
<i>Phényléthanone</i>	(méthylphénylcétone)	$CH^3.CO.C^6H^5$	$20^\circ,5$ 202°
<i>Diphénylméthanone</i>	(diphénylcétone)	$(C^6H^5)^2.CO$	$48^\circ-49^\circ$ 225°
<i>Pentanedione 2.4</i>	(acétonylcétone)	$CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$	136°
<i>Octanedione 4.5</i>	(dibutylrile)	$C^3H^7.CO - CO.C^3H^7$	— 250°

Parmi les réactions des cétones, les principales sont les suivantes :

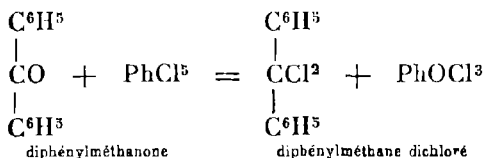
1° Par hydrogénation, ils régénèrent les alcools secondaires :



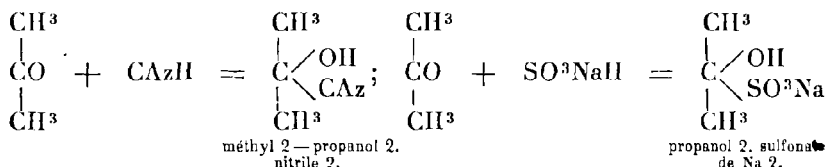
Quand l'hydrogénation est insuffisante, les cétones donnent des alcools tertiaires :



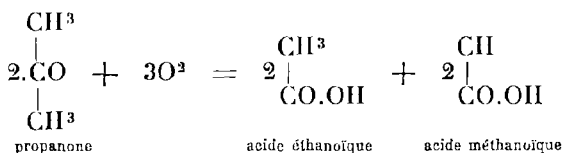
2° Par l'action de $PhCl^5$, l'oxygène des cétones est remplacé par le chlore, comme dans les aldéhydes :



3° Les cétones, comme les aldéhydes, se combinent directement avec CAzH, SO³NaH, etc. :



4° Par oxydation, les cétones se décomposent en deux molécules acides, comme :

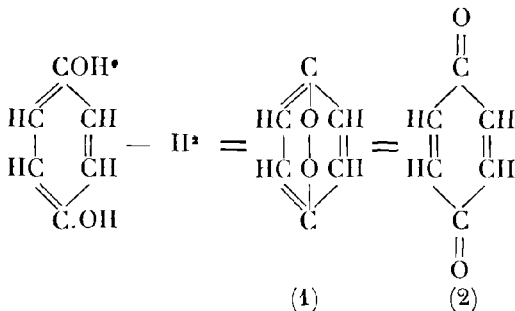


Le *propanone* ou *acétone*, (CH³)₂CO, a été préparé par *Courtenvaux* (1754) par la distillation de l'éthanoate de calcium. On le trouve dans les urines des diabétiques.

Le propanone est un liquide incolore, d'une odeur agréable, qui bout à 56°,5 et se dissout dans l'eau, l'éthanol et l'éthane-oxy-éthane.

QUINONES

On désigne sous le nom de quinones des corps qui se forment par la déshydrogénation des paraphénols, comme :

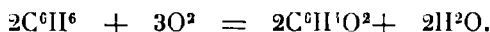


Le plus important de ces corps est le *quinone du benzène*.

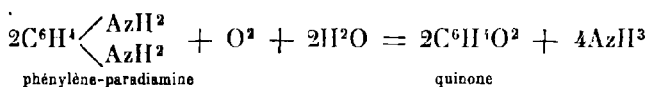
Historique. — Le quinone du benzène a été préparé par *Woskrezensky* (1838) par l'oxydation de l'acide quinique, qui se trouve dans l'écorce du quinquina, du chêne, de l'orme et du frêne. La formule de constitution des quinones a été donnée par *Graebe*, formule 1. Des travaux plus récents font croire que la formule 2 est plus exacte.

Préparation. — Outre le procédé qui consiste à déshydrogéner le paradiphénol, on a encore obtenu le quinone de la manière suivante :

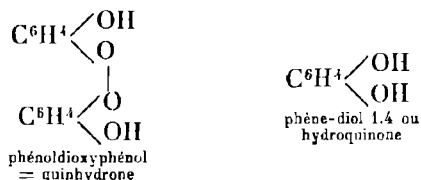
1° En oxydant le benzène par CrO^2Cl^2 :



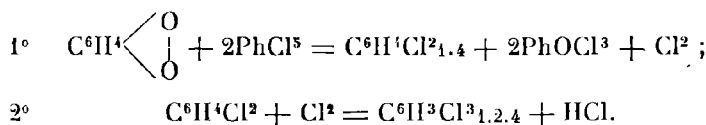
2° En oxydant la phénylène-paradiamine par $\text{MnO}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$:



Propriétés. — Sous l'influence de l'hydrogène naissant, le quinone donne les corps suivants :



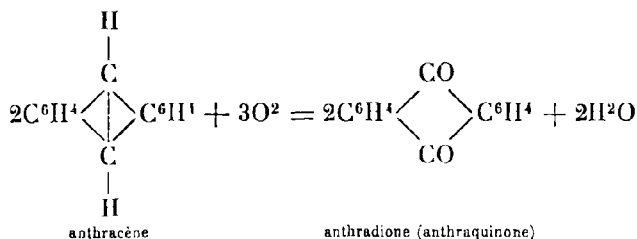
Avec PhCl^3 , le quinone donne un benzène trichloré ; la réaction se passe de la manière suivante :



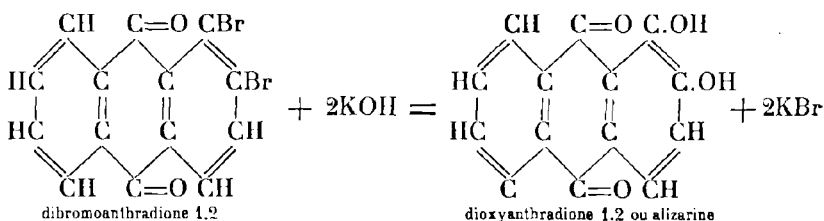
Le quinone est un corps solide, jaunâtre, qui fond à 116° , et se sublime en cristaux prismatiques, semblables à des aiguilles.

Le chlore et le brome donnent avec le quinone des produits de substitution ; on a obtenu, de cette façon, le *quinone tétrachloré*, appelé aussi *chloranyle*, $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2$.

Anthradione (anthraquinone). — L'anthracène donne par oxydation un composé nommé improprement *anthraquinone*, qui est un dicétone cyclique :



L'anthraquinone est un corps solide, cristallisé en aiguilles jaunes, il fond à 273°. Traité par Br ou SO⁴H², elle donne des dérivés bisubstitués dans les positions 1.2. Ces dérivés, traités par la potasse, donnent le *dioxyanthradione* 1.2 nommé *alizarine*, qui contient dans sa molécule 2 groupes cétoniques et 2 groupes phénoliques :

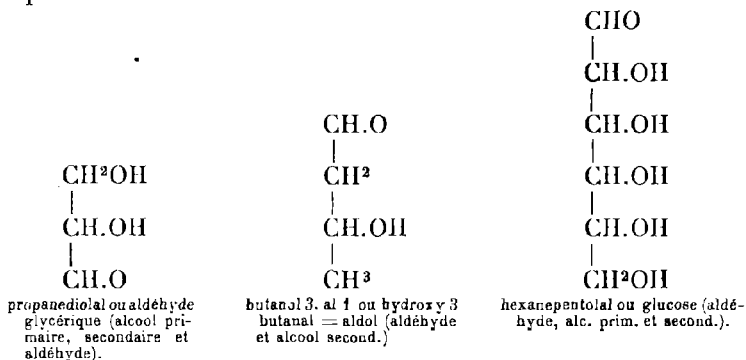


Cette synthèse a été faite, en 1868, par *Graebe* et *Liebermann*. L'alizarine existe dans les racines de la garance, d'où on l'extrayait bien longtemps avant sa préparation synthétique. C'est une matière colorante très recherchée, cristallisée en aiguilles rouge orangé; elle fond à 276°, se sublime sans se décomposer et se dissout dans l'éthanol et l'eau bouillante. On s'en sert aussi pour obtenir les nuances violettes et noires.

Corps à fonction mixte

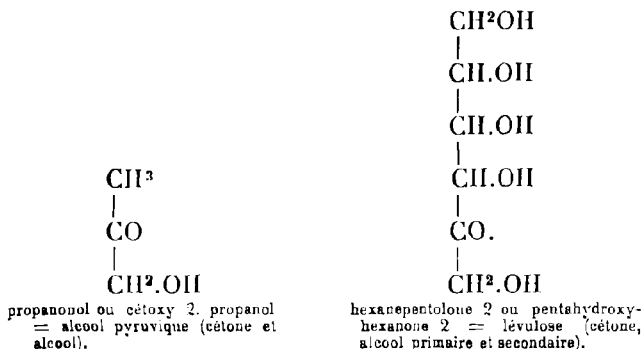
Aldéhydes-alcools. — On trouve dans la nature des corps qui contiennent dans leur molécule, à la fois, les groupes alcooliques et celui qui caractérise les aldéhydes; quelques-uns même ont été obtenus par voie synthétique.

On peut citer :



On appelle *cétones-alcools* des corps qui contiennent dans leur molécule les groupes alcooliques et cétoniques. Certains d'entre eux

existent dans la nature, d'autres ont été préparés par synthèse, par exemple :



Les aldéhydes-alcools, qui se trouvent dans la nature, sont presque toujours contenus dans les fruits sucrés. Nous étudierons les principaux.

GLUCOSE

Le glucose a été préparé pour la première fois par *Loewig* et *Proust*. Il est très répandu dans la nature. Presque tous les fruits sucrés, (les raisins, les prunes, les oranges, etc.), ainsi que la manne et le miel, contiennent du glucose. On le trouve encore dans le corps des animaux ainsi que dans l'urine des diabétiques.

Le glucose se forme dans un grand nombre de circonstances : par dédoublement du saccharose, du suc de lait, des glucosides, ainsi que par l'action des acides minéraux étendus sur l'amidon, le glycogène (amidon animal sécrété par le foie), la cellulose, etc.

Préparation. — On extrait le glucose du jus de raisin de la manière suivante :

On filtre le jus de raisin, on le décolore avec du charbon animal, on le concentre par évaporation, et le glucose se dépose en masses compactes cristallines. Ces cristaux sont enfin traités par l'éthanol froid, qui les débarrasse des traces de lévulose qu'ils contiennent.

On peut encore préparer le glucose au moyen du sucre ; en effet, le sucre de canne ou de betterave bouilli avec HCl ou SO^4H^2 étendu se transforme en un mélange de glucose et de lévulose (sucre interverti). C'est du mélange de ces corps que l'on retire le glucose : pour cela on sature l'acide sulfurique par le carbonate de calcium, puis on ajoute de l'hydrate de Ca. Il se forme du glucosate de Ca soluble dans l'eau et du lévulosate insoluble. Enfin on décompose le glucosate par l'acide éthane-dioïque.

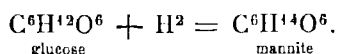
Dans l'industrie, le glucose se prépare au moyen de l'amidon ou de

la fécule que l'on fait bouillir avec l'acide sulfurique étendu. La cellulose, traitée de la même manière, donne également du glucose.

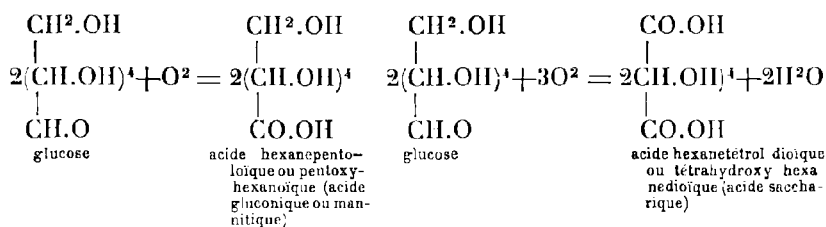
Propriétés. — Le glucose est une substance solide, incolore, d'une saveur sucrée environ deux fois et demi moins prononcée que celle du sucre de canne. Il cristallise avec une molécule d'eau, se ramollit à 60°, fond à 86° et perd son eau de cristallisation à 110°. Cristallisé par dissolution dans le méthanol, il se dépose en petits prismes anhydres qui fondent à 146°. Il dévie le plan de polarisation à droite ($\alpha = +56^\circ$).

Le glucose, contenant dans sa molécule non seulement la fonction aldéhyde, mais encore un groupe d'alcool primaire et 4 groupes d'alcool secondaire, peut donner naissance à de nombreux dérivés. Ainsi :

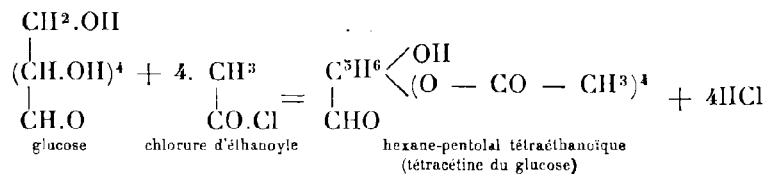
1° Par hydrogénation il donne un alcool hexacide :



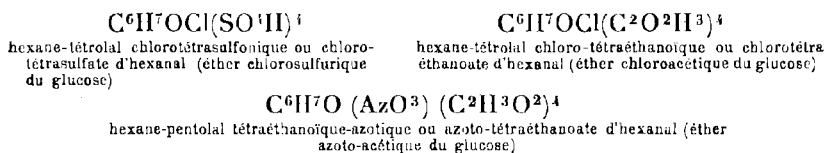
2° Par oxydation le glucose fournit des acides :



3° Avec les chlorures acides ou avec les acides, le glucose peut donner des éthers tétrasubstitués :



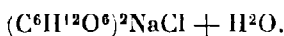
Le 5° oxydant du glucose n'a pu être remplacé que dans les éthers mixtes, tels que :



4° Le glucose peut se combiner avec certains oxydes métalliques pour former des composés appelés *glucosates*. Ainsi, l'on connaît les composés suivants :



Le glucose mis en contact avec NaCl dépose un composé cristallisé dont la formule est :



Le glucose décompose un grand nombre de sels métalliques à l'ébullition, surtout en présence des alcalis ; il réduit le chlorure d'or, le nitrate d'argent, le nitrate de bismuth, etc. Parmi ces réactions, l'une des plus sensibles est la réduction des sels de cuivre en présence des alcalis ; elle est employée pour reconnaître le glucose. On emploie dans ce but une solution de tartrate double de Cu et de K (liqueur de Bareswill), ou de tartrate double de Cu et Na (liqueur de Fehling). Ces liqueurs donnent, à l'ébullition, avec le glucose un précipité jaune rouge d'oxyde cuivreux.

Le glucose est décomposé par un grand nombre de ferments organisés (*V. Fermentations*). Mis en présence des différents saccharomyces, et en particulier du *S. cerevisiae* (levure de bière), il éprouve la fermentation alcoolique, sans transformation préalable. En présence de la caséine, il éprouve la fermentation lactique ; le *bacillus amylobacter* le transforme en acide butanoïque ; sous l'action du *mycoderma aceti*, le glucose, fonctionnant comme aldéhyde, s'oxyde et donne l'acide hexanepentoloïque (gluconique).

A 170° le glucose perd une molécule d'eau en se transformant en *glucosane*, qui est analogue au *mannitane* et au *dulcitane* :



A une température plus élevée, il donne du *caramel* (sucre brûlé), puis il se décompose.

Emploi. — Le glucose est très employé dans l'industrie pour remplacer le sucre. On s'en sert pour faire des sirops, des liqueurs, et pour bonifier le vin. On prépare de grandes quantités d'éthanol par la fermentation de glucose.

LÉVULOSE

Le lévulose se trouve toujours uni au glucose. Il se prépare de la manière suivante : le miel ou le sucre interverti, traité par l'hydrate de calcium, donne naissance à un mélange de glucosate et de lévulosate de calcium. Ce dernier, étant insoluble dans l'eau, se sépare du premier

par filtration. Le lévulosate de calcium, mis en suspension dans l'eau dans laquelle on fait passer un courant de CO_2 , donne du lévulose et du carbonate de calcium.

Le lévulose se prépare encore en faisant fermenter une solution aqueuse de miel, ce qui détruit le glucose plus rapidement que le lévulose. Après que tout le glucose est détruit, on concentre la solution et on obtient le lévulose.

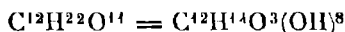
Propriétés. — Le lévulose est ordinairement liquide : on l'a obtenu cependant cristallisé en fines aiguilles soyeuses. Il se dissout dans l'eau et dans l'éthanol dilué ; sa saveur est plus sucrée que celle du glucose.

Le lévulose dévie le plan de polarisation à gauche ($\alpha = -106^\circ$ à 15°). Le pouvoir rotatoire diminue à mesure que la température s'élève : ainsi, à 90° il n'est plus que -5° .

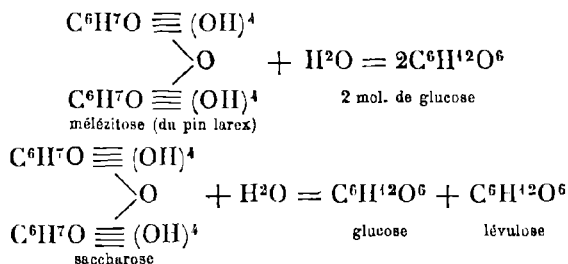
Le lévulose fournit des réactions analogues à celles du glucose ; par oxydation il donne de l'acide *mucique*, isomère de l'acide saccharique.

Outre le glucose et le lévulose on connaît encore dans ce groupe : le *galactose*, le *gentianose*, le *formose*, l'*eucaline* et la *sorbine*.

BIOSSES ou DIGLUCOSES (SACCHAROSES)



On nomme saccharoses certaines substances dont la propriété commune est de se décomposer par hydratation en deux molécules appartenant au groupe des glucoses et des lévuloses, dont elles peuvent être considérées comme les anhydrides :



C'est pour cela qu'on les appelle aussi *bioses*.

On connaît, jusqu'à présent, parmi les corps principaux de ce groupe : le *saccharose*, le *lactose*, le *maltose*, le *mélitose*, le *tréhalose* et le *synanthrose*. On les extrait des plantes ou du corps des animaux.

SACCHAROSE ou SUCRE DE CANNE

Historique. — Le sucre était connu dès la plus haute antiquité. *Alexandre le Grand* l'a importé des Indes en Europe. La culture de la

canne à sucre a été introduite en Amérique au xv^e siècle. En 1745, *Margraf* découvrit le saccharose dans la betterave, et peu après on commença à fabriquer le sucre en Europe.

État naturel. — Le saccharose se trouve dans la canne à sucre, la betterave, le maïs, la carotte, dans un grand nombre de fruits (abricots, pêches, prunes, framboises), dans la sève du bouleau, du tilleul, de la vigne, etc. La manne du *Sinai* (Égypte) est une plante nommée *tamarix mannifera*, qui contient 52 p. 100 de sucre.

Le saccharose ne se trouve pas dans le corps des animaux.

Préparation. — Le saccharose s'extrait soit de la canne à sucre, soit des betteraves.

a) Dans le premier cas, la canne à sucre, *saccharum officinarum*, qui contient de 18 à 20 p. 100 de sucre, est écrasée pour en exprimer le suc ; pour cela, on la fait passer entre deux cylindres métalliques, qui tournent en sens inverse. Le résidu solide (bagasse), qui retient environ 1/3 du poids du jus sucré, est ordinairement employé comme combustible, après qu'on l'a desséché. Quant au liquide sucré (vesou), on le porte aussi rapidement que possible à l'ébullition, après l'avoir additionné de quelques millièmes d'hydrate de calcium. Puis on le filtre sur du noir animal et enfin on l'évapore.

(b) C'est à Achard, de Berlin, que l'on doit les premières tentatives faites pour extraire le sucre de la betterave, mais c'est surtout aux efforts des chimistes et industriels français que l'industrie sucrière est redevable des immenses progrès qu'elle a faits depuis le commencement du siècle.

Parmi les nombreuses variétés de betteraves (*beta vulgaris*), la plus estimée est celle de Silésie, dite à collet rose et surtout celle à collet vert.

Pendant longtemps on extrayait le jus sucré, en soumettant les betteraves rapées à l'action de la presse. Ce procédé présente l'inconvénient d'introduire dans le jus une grande quantité de matières solides en suspension et de laisser une forte proportion de sucre dans la pulpe.

Actuellement, la plupart des sucreries emploient le procédé dit de *diffusion*, dont l'idée première revient à Mathieu de Domhasle. Ce procédé consiste à soumettre les betteraves découpées en lanières (cossettes) à l'action de l'eau, de façon à les épuiser méthodiquement, c'est-à-dire que l'eau passe d'abord sur des cossettes déjà épuisées, de là sur des cossettes de moins en moins épuisées, et arrive enfin sur des cossettes fraîches. Cette opération se fait dans de grands cylindres pouvant communiquer entre eux (batterie de diffuseurs), au nombre de 10 ou 12. Le procédé est d'ailleurs continu et permet d'employer la plus petite quantité d'eau possible. On enlève ainsi à la betterave le sucre, les sels solubles et une certaine quantité de substances albuminoïdes.

Le jus sucré est soumis ensuite à l'opération de la *défécation*, qui consiste à le traiter par 2 à 3 p. 100 d'hydrate de calcium qui, en précipitant les matières albuminoïdes, rend le jus moins altérable ; en même temps une partie du sucre passe à l'état de sucrate de calcium. Pour

débarrasser le jus de la chaux qu'il contient, on y fait passer un courant de CO_2 (*carbonatation*). Enfin on filtre le jus dans des filtres-presses et on l'évapore dans des chaudières dans lesquelles on fait un vide partiel; de cette façon l'évaporation se fait plus facilement et le saccharose ne se transforme pas en glucose. L'évaporation se fait d'ordinaire dans trois chaudières identiques communiquant ensemble et chauffées par la vapeur (*appareil à triple effet*); de cette façon, l'opération est continue. Au sortir de ces chaudières, on recueille un sirop épais, que l'on décolore au noir animal. Enfin, on procède à la *cuite en grains*, qui consiste en une nouvelle évaporation de ce sirop et dont le but est de provoquer la formation de petits cristaux de sucre.

On sépare ces cristaux de la mélasse au moyen de turbines-essoreuses et l'on soumet les mélasses au même traitement deux fois de suite, ce qui donne du sucre de deuxième et troisième jet.

Quant aux mélasses provenant du troisième traitement, on les fait fermenter, puis on les distille, ce qui donne de l'éthanol; le résidu (vinasses) contient tous les sels solubles de la betterave et en particulier des sels de potassium.

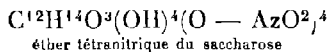
Le sucre de premier jet obtenu par ce procédé est très pur, il contient de 92 à 96 p. 100 de saccharose. Les sucres de second et de troisième jet sont plus ou moins colorés en jaune, ils doivent être raffinés. Le sucre de premier jet lui-même n'est pas ordinairement livré au commerce sous cette forme; on le soumet également au raffinage, qui le fournit en cristaux agglomérés.

Le raffinage du sucre consiste à le dissoudre à chaud dans $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau; on ajoute du noir animal fin, puis du sang de bœuf. Le sirop est ensuite filtré, puis versé dans des moules coniques, où il se solidifie en pains.

Propriétés. — Le saccharose est un corps solide, cristallisé en prismes clinorhombiques, de densité 1,6. Il fond à 160° , fait dévier le plan de polarisation à droite ($\alpha = + 64^\circ, 1$, à 20°), il est très soluble dans l'eau.

Chauffé à 200° il se transforme en un corps brun nommé *caramel*, avec lequel on colore les liqueurs. A une température plus élevée, le saccharose se décompose en donnant un charbon très pur.

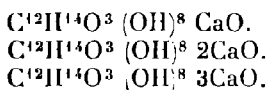
Le saccharose peut fonctionner comme alcool octacide; ainsi, avec AzO^3H il donne l'éther tétranitrique, qui est une substance fort explosive; avec le chlorure d'éthanoyle il donne l'éther octoacétique, qui est une substance blanche, insoluble dans l'eau:



Le saccharose ne réduit pas la liqueur cupropotassique. Sous l'action du globule levure de bière (*saccharomyces cerevisia*), il ne fermente que difficilement, et encore cette fermentation ne se produit-elle qu'après que le saccharose a été transformé en un mélange à poids

égaux de glucose et de lévulose (sucre inverti). L'interversion du saccharose peut être produite soit par un ferment soluble (invertine) contenu dans la levure de bière (Dubrunfaut, 1832), soit par l'action des acides minéraux étendus (Biot, 1833).

Avec l'oxyde de calcium, le saccharose donne des composés appelés saccharates de calcium, dont les formules sont les suivantes :



LACTOSE

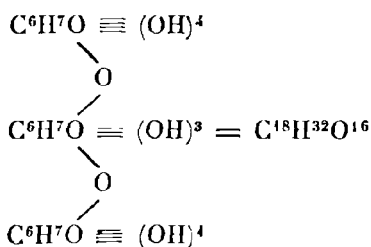
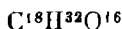
Il se trouve en petite quantité dans les fruits des arbres qui produisent le caoutchouc, dans les haricots et surtout dans le lait.

Préparation. — On l'extrait du petit-lait que l'on obtient dans la fabrication du fromage. Dans ce but, le lait est traité par la présure, puis bouilli; on précipite ainsi la caséine et l'albumine, et il reste un liquide (petit-lait) qui ne contient plus que le lactose et des sels minéraux. Ce liquide, évaporé, donne par refroidissement de petits cristaux durs et colorés. On les redissout dans l'eau, on décolore la solution par le charbon animal, et on obtient par une nouvelle cristallisation le lactose pur.

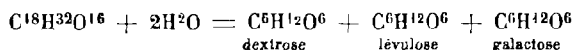
Le lactose cristallise en prismes rhomboïdaux droits avec une molécule d'eau. A 140° il perd son eau de cristallisation, devient brun et fond à 203°. Il a une saveur faiblement sucrée, se dissout dans six parties d'eau; il est insoluble dans l'éthanol.

Le lactose donne un éther octoéthanoïque comme le saccharose, et un éther pentaazotique $C^{12}H^{14}O^3(OAzO^2)^5$, qui fond à 139° et fait explosion à 155°.

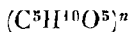
Le lactose donne par hydrogénation de la dulcité et de la mannité. Il réduit la liqueur de Barreswill, mais moins bien que le glucose. Il peut par fermentation donner de l'éthanol et CO^2 . Les Tartares fabriquent une boisson alcoolique avec du lait de jument. Il subit aussi la fermentation lactique.

TRIOSES ou TRIGLUCOSES

Dans ce groupe on connaît jusqu'à présent le *raffinose* et le *mélézitose*. Ils se décomposent par hydratation de la manière suivante :



D'après Maquenne, la *dextrine* est un triose.

ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES

On trouve dans la nature des substances qui, d'après l'ensemble de leurs réactions, peuvent être considérées comme résultant de la déshydratation de plusieurs molécules de glucose. Dans ce groupe rentrent les différentes variétés d'*amidon*, les *gommes* et la *cellulose*.

Sous le nom d'*amidon* ou *matière amylicée* on comprend un grand nombre de substances contenues dans les végétaux et qui présentent des caractères communs ; tels sont : l'*amidon*, très répandu sous des formes variées ; la *tichénine*, que l'on trouve dans la mousse d'Islande (*cestraria Islandica*) ; l'*inuline*, dans les topinambours, dans l'aunée (*inula helenium*) ; le *glycogène*, qui est sécrété par le foie.

AMIDON

L'*amidon* ou *amyle* se trouve dans une foule de plantes, sous la forme de cellules elliptiques, dont le diamètre varie de 0^{mm},002 jusqu'à 0^{mm},185 (*fig.* 241).

On le trouve particulièrement dans les racines, les rhizomes, les tubercules, ainsi que dans les semences du blé, du maïs, du seigle, dans la racine du manioc, etc. On donne le nom d'*amidon* à la matière amylicée extraite des céréales, et le nom de *fécule* à l'amidon extrait de la pomme de terre.

L'amidon se prépare avec les céréales de deux manières :

a) Un procédé ancien consiste à faire fermenter les graines moulues avec des eaux sûres. Les matières azotées (gluten) sont détruites par la fermentation, et l'amidon reste intact. On l'isole ensuite de la manière suivante : le blé pourri est mis dans des sacs et broyé sous l'eau. Le son (cellulose) reste dans le sac et l'amidon traverse les mailles, puis se dépose en poudre fine au fond de l'eau dans laquelle on le reçoit.

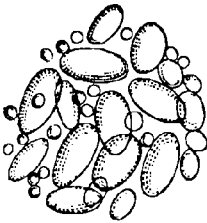


FIG. 241. — Grains d'amidon.

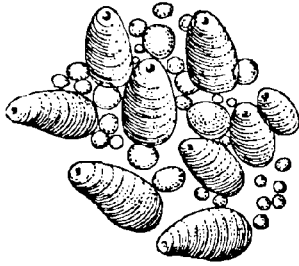


FIG. 242. — Grains de fécule.



FIG. 243. — Grains d'amidon gonflés par l'eau.

b) On fait une pâte avec de la farine et de l'eau et l'on malaxe cette pâte sous un filet d'eau (fig. 244). L'amidon est entraîné, tandis que le gluten s'agglomère et reste dans la main. Ce procédé est préférable au premier, car il ne dégage pas de gaz putrides qui infectent l'atmo-

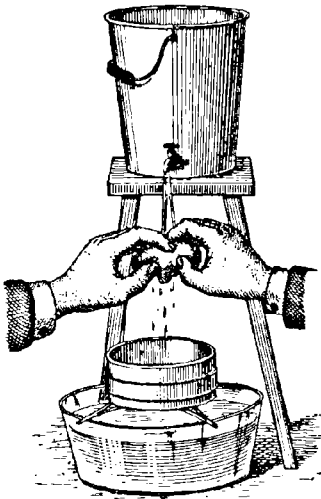


FIG. 244. — Extraction de l'amidon de la farine.

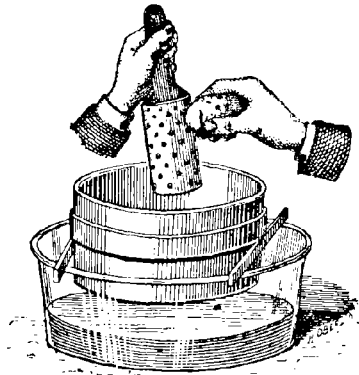


FIG. 245. — Extraction de l'amidon de la pomme de terre.

sphère ; de plus, il permet de recueillir le gluten, qui sert à faire du pain pour les diabétiques et que l'on emploie mélangé à la farine pour faire des pâtes (macaroni, vermicelle, etc.).

c) L'amidon des pommes de terre (féculé) se prépare en râpant les pommes de terre (*fig.* 245) au-dessus d'un tamis sur lequel on le broie avec de l'eau. La féculé passe à travers le tamis et se dépose dans le vase extérieur.

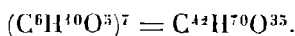
Propriétés. — L'amidon est insoluble dans l'eau et dans l'éthanol. Quand on le chauffe en présence de l'eau à 50°, une partie devient soluble, et les grains d'amidon non dissous, en se gonflant énormément, s'agglomèrent et forment une masse collante, appelée *empois* ou *colle de pâte*.

Cette masse filtrée donne un liquide qui, traité par l'éthanol fort, dépose une poudre blanche, collante, soluble dans l'eau et dans l'éthanol dilué : c'est le *granulose*. L'amidon chauffé à 160° se transforme en une substance soluble, nommée *dextrine*.

Les acides minéraux dilués transforment l'amidon en glucose.

L'acide sulfurique concentré, en agissant sur l'amidon, donne des éthers fort complexes.

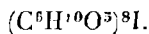
On a isolé l'éther suivant, $C^{42}H^{65}O^{30}(SO^4H)^3$, qui correspond à la formule suivante de l'amidon :



On connaît également l'éther monoazotique $(C^6H^9(AzO^3)O^4)^2$, nommé *xyloïdine*.

La diastase végétale, c'est-à-dire le ferment soluble que l'on extrait de l'orge germée, mise en contact avec l'amidon, le transforme d'abord en dextrine, qui elle-même se transforme peu à peu en glucose. C'est ainsi que, pendant la germination des semences des céréales, l'amidon insoluble des cotylédons se transforme en glucose dont se nourrit la jeune plante au début de son développement.

L'empois d'amidon est coloré en bleu par une petite quantité d'iode. Cette couleur disparaît par l'action de la chaleur, et reparait à froid. Le corps qui se forme (iodure d'amidon) paraît avoir la formule suivante (Bouvier et Mylius, 1892) :



Les *gommes*, substances solubles dans l'eau, comprennent l'*ara'ine*, qui se trouve dans la gomme arabique, la *bassorine*, qui se trouve dans les *astragales*, et la *dextrine*.

La dextrine se prépare au moyen de l'amidon ; on mélange 1,000 kilogrammes de féculé avec 300 kilogrammes d'eau et 2 kilogrammes d'acide azotique. La pâte obtenue est séchée à l'air, puis maintenue pendant une heure à 120°. C'est la dextrine commerciale, elle contient du glucose. Pour en extraire la dextrine, on la traite par l'eau et on précipite la dextrine par l'éthanol concentré.

La dextrine se forme encore quand on traite l'amidon par les acides sulfurique, chlorhydrique ou éthanedioïque, dilués à 80°, ou encore en soumettant l'amidon à l'action de la chaleur entre 170° et 200°.

C'est une substance solide, qui se dissout dans l'eau en donnant une solution collante.

La dextrine ne fermente pas et ne réduit pas les sels métalliques. Bouillie avec les acides dilués, elle donne du glucose.

CELLULOSE

La *cellulose* est la substance qui forme le squelette des végétaux. On la trouve sous le nom de *tunicine*, dans le règne animal, chez les *tuniciers* et les *ascidies*.

La cellulose se trouve à l'état presque pur dans la moelle du sureau, dans le coton, le vieux linge, etc. Elle se prépare en faisant bouillir des copeaux de bois avec une solution concentrée de sulfite et de carbonate de sodium. La cellulose, qui reste inaltérée, est lavée avec de l'eau distillée (procédé *Alexeyeff*). Le papier suédois à filtrer est de la cellulose pure.

La cellulose est une substance blanche, insoluble dans tous les dissolvants, sauf dans la liqueur de Schweizer (solution d'hydrate de cuivre dans l'ammoniaque). Sa densité est 1,5.

Une solution de $ZnCl_2$ transforme la cellulose en une matière analogue à l'amidon qui se colore, comme lui, en bleu par l'iode, et se transforme en glucose par l'action de la chaleur.

L'acide sulfurique concentré dissout la cellulose et la transforme, après une ébullition de plusieurs heures, en glucose.

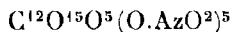
La cellulose trempée dans l'acide sulfurique concentré, puis lavée aussitôt après à l'eau, donne l'*hydrocellulose*, $(C^6H^{10}O^5)^2H^2O$, ou *parchemin végétal*.

C'est une substance translucide plus tenace que le papier, que l'on emploie pour faire des membranes de dialyseurs.

L'acide azotique concentré transforme la cellulose en un éther hexanitrique, nommé *pyroxyle*, dont la formule est $C^{12}H^{14}O^4(O.AzO^2)^6$.

Cette substance est insoluble dans l'éthanol et dans l'éther ; elle est très explosive.

Si l'on traite la cellulose (le coton) par l'azotate de potassium et l'acide sulfurique, on obtient une substance très explosive, soluble dans un mélange d'éthanol et d'éthane-oxy-éthane. C'est un mélange de cellulose tétranitrée, $C^{12}H^{16}O^6(O.AzO^2)^4$, et de cellulose pentanitrée,



La solution de cette substance dans l'éthanol éthéré s'appelle *collodion* et s'emploie en médecine pour recouvrir les plaies, et en photographie pour recouvrir les plaques de verre d'une pellicule que l'on rend sensible à la lumière en y incorporant du chlorure ou du bromure d'argent.

Le collodion mélangé avec une solution alcoolique de camphre, puis séché et comprimé fortement, donne une masse compacte que l'on peut colorer et travailler avec facilité : c'est le *celluloid*. Avec cette substance, on imite l'ivoire et l'écaille ; elle brûle sans faire explosion.

FERMENTATIONS

On a observé depuis fort longtemps que le jus obtenu en écrasant les fruits (raisins, prunes, pommes, etc.), abandonné au contact de l'air, ne tarde pas, à une température de 12 à 15°, à se recouvrir d'une mousse abondante due au développement de gaz CO^2 ; en même temps, la liqueur contient, au lieu du glucose qui a disparu, de l'éthanol.

C'est d'après cette remarque que l'on prépare le vin et les eaux-de-vie, le cidre et le poiré.

On sait également que le vin abandonné au contact de l'air se change en vinaigre, par suite de la transformation de l'éthanol en acide éthanoinique. Le lait abandonné dans les mêmes conditions devient aigre, et l'on a vu que, dans ce cas, le sucre de lait (lactose) disparaît et est remplacé par l'acide propanoloïque (lactique).

Le même acide lactique se produit quand on prépare la *borche* ⁽¹⁾ de son, ou quand on laisse aigrir les concombres et les choux. L'acide lactique résulte dans ce cas de la décomposition du glucose, qui s'est formé lui-même par l'hydratation de l'amidon.

De même toutes les substances organiques, cadavres des animaux et des végétaux, se décomposent en dégageant de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, CO^2 et H^2O . Toutes ces transformations portent le nom de *fermentations*.

L'explication de ces fermentations est relativement récente. *Pasteur* a prouvé, dès 1859, que toutes ces transformations sont corrélatives de phénomènes vitaux, et que, dans chacun de ces cas, il existe une plante monocellulaire, microscopique, qui, apportée par l'air, se développe, vit et se multiplie avec une grande rapidité. Ces organismes ont reçu le nom de *ferments*; ils sont extrêmement nombreux et peuvent donner naissance à une foule de fermentations dont les principales sont les suivantes.

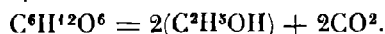
Fermentation alcoolique. — Cette fermentation est produite par un certain nombre de champignons microscopiques, appartenant à la famille des saccharomycètes, et dont le plus commun est le *saccharomyces cerevisiae* ou globule levure de bière. Cet organisme se développe aux dépens du glucose et excrète de l'éthanol et CO^2 . C'est lui qui provoque la fermentation par laquelle on obtient le vin, la bière, les eaux-de-vie et toutes les boissons spiritueuses fermentées. Pendant le développement de ces ferments, il se produit en outre un principe azoté, soluble dans l'eau, qui rentre dans la catégorie des ferments inorganisés ou ferments solubles, c'est l'*invertine*; elle possède la propriété d'hydrater le saccharose ou l'amidon et de les transformer en glucose.

Dans la fabrication du pain, quand la pâte lève, il se produit également une fermentation alcoolique. La levure introduite dans la pâte transforme, grâce à l'*invertine*, une partie de l'amidon en glucose, qui se transforme à son tour en CO^2 et en éthanol. Ces corps, en se

(1) Liquide avec lequel on prépare la soupe aigre, rassa ou rumaïne.

dégageant sous l'action de la chaleur, gonflent la pâte et la rendent poreuse.

La transformation du glucose en éthanol se représente par la formule suivante :



Pasteur a montré que, dans la fermentation alcoolique, il se forme, en outre, d'autres substances, telles que le propanetriol 1.2.3 (glycérine), l'acide butanodioïque (succinique), le propanol (alcool propylique), le butanol 1 (alcool butylique), et surtout du méthyl 3 butanol (alcool amylique).

Fermentation acétique. — Cette fermentation est produite par un ferment organisé, nommé *mycoderma aceti*, qui se développe aux dépens de l'éthanol contenu dans le vin et dans les liqueurs alcooliques ne contenant que 10 à 20 p. 100 d'éthanol. Ce ferment fixe l'oxygène de l'air sur l'éthanol, le transforme en acide éthanoïque, et fournit ainsi le vinaigre.

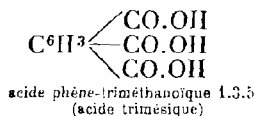
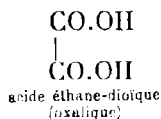
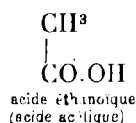
Fermentation lactique. — Cette fermentation est produite par un ferment spécial, *mycoderma lactis*, qui commence par décomposer le lactose en galactose et en glucose, puis ceux-ci en acide lactique. En même temps que l'acide lactique se forme, le lait aigrit et la caséine se coagule.

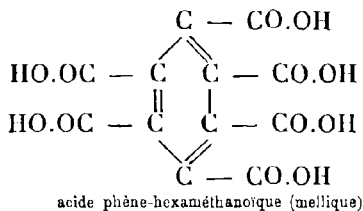
Fermentation putride. — Cette fermentation, par laquelle se décomposent les substances azotées en donnant comme produits ultimes AzH^3 , H^2S , CO^2 et H^2O , est due à certains végétaux microscopiques nommés *bactéries*, qui détruisent les substances azotées et les transforment en corps de plus en plus simples, dont les derniers sont les corps cités plus haut.

ACIDES

On désigne sous le nom d'acides des corps qui se forment par l'oxydation des alcools primaires ou des aldéhydes. Cette oxydation consiste dans la substitution de O à H^2 dans le groupe alcoolique CH^2OH qui se transforme en $CO.OH$, ou dans la substitution de OH à H dans le groupe aldéhydique $CO.H$ qui se transforme en $COOH$.

Le groupe $CO.OH$ caractérise la fonction acide et s'appelle *carboxyle*. Il peut être substitué une ou plusieurs fois à l'hydrogène dans les hydrocarbures cycliques ou acycliques, de façon à donner des acides *mono*, *di*, *tribasiques*, etc., par exemple :

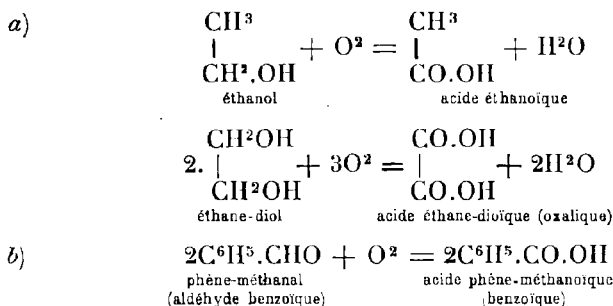




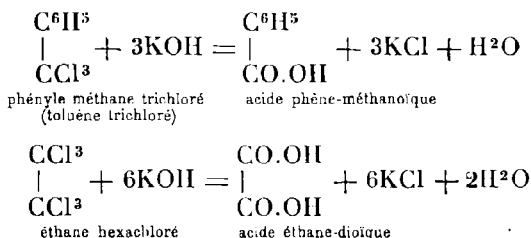
La basicité des acides dépend du nombre de carboxyles qu'ils contiennent dans leur molécule ; ainsi l'acide éthanóique, qui contient un groupe CO.OH, est *monobasique* ; l'acide éthanedioïque, qui contient 2CO.OH, est *bibasique*, l'acide phène-triméthanoïque (acide trimésique) est *tribasique*, l'acide phène-hexaméthanoïque (mellique) est *hexabasique*.

Préparation. — Les méthodes générales de préparation des acides sont très nombreuses ; les principales sont les suivantes :

1° Par oxydation des groupes alcooliques primaires et des groupes aldéhydiques :

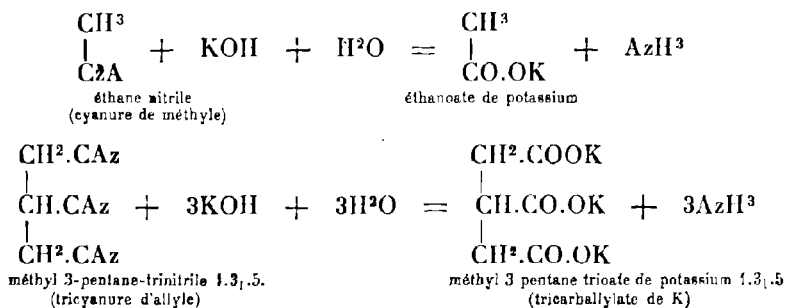


2° En traitant par l'hydrate de potassium les dérivés trichlorés des hydrocarbures, dans lesquels les 3 atomes de chlore sont soudés au même atome de carbone :

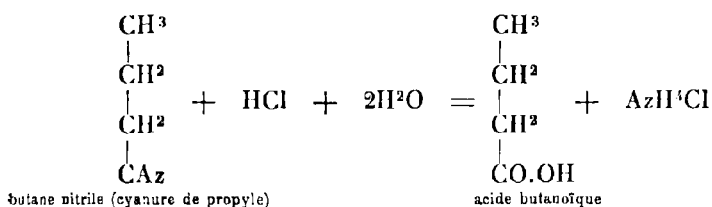


3° En traitant par KOH les cyanures des radicaux hydrocarbonés

(réaction de *Peligot*) :

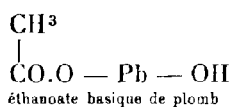
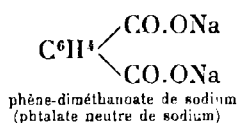
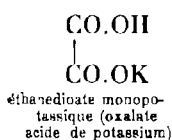


Cette réaction peut être produite aussi par HCl.

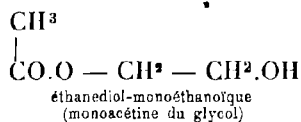
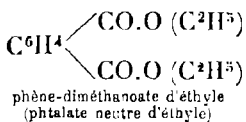
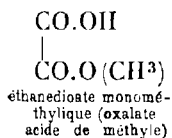


Propriétés. — Parmi les réactions des acides, les principales sont les suivantes :

1° Avec les bases ils peuvent donner des sels acides, neutres ou basiques :

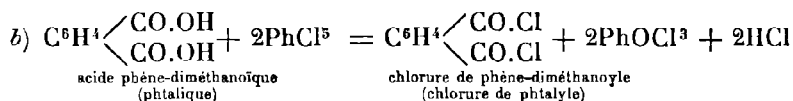
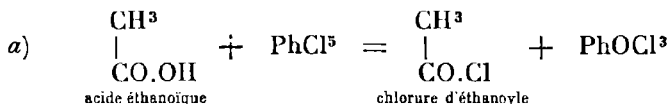


Avec les alcools ils donnent des éthers acides, neutres ou alcooliques, par exemple :

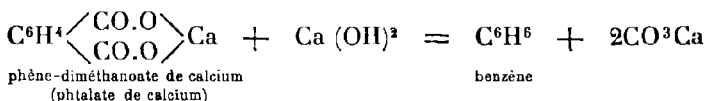
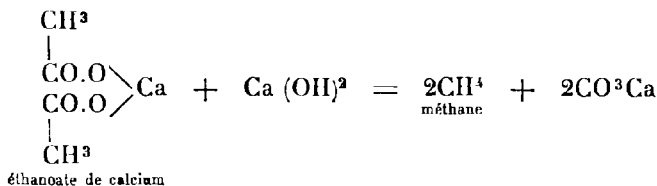


2° L'action du pentachlorure de phosphore remplace OH par le chlore

dans la molécule d'un acide :

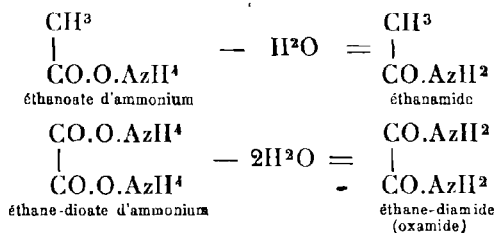


3° Les acides (ou leurs sels), calcinés avec de l'oxyde ou de l'hydrate de calcium, perdent CO^2 du groupe carboxyle et donnent des hydrocarbures moins riches en-carbone que l'acide :

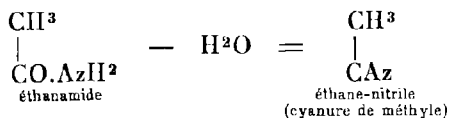


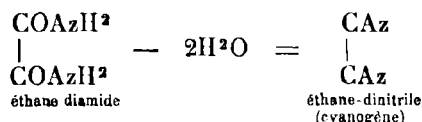
Les sels d'ammonium, lorsqu'on les calcine, perdent de l'eau et donnent lieu aux réactions suivantes :

a) En perdant une molécule d'eau, ils donnent des amides, par exemple :



b) En perdant une deuxième molécule d'eau, ils fournissent des nitriles :



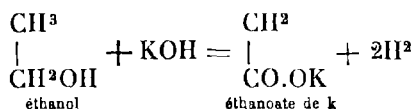


ACIDES MONOBASIQUES

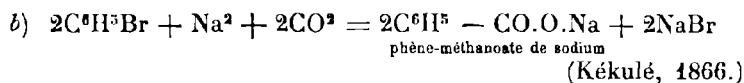
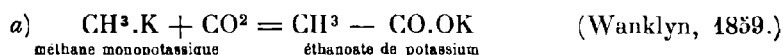
État naturel. — Ces acides sont très répandus dans la nature, tant chez les végétaux que chez les animaux. On les trouve à l'état libre, sous forme de sels ou en combinaison avec la glycérine et d'autres alcools. Ainsi l'acide méthanoïque est sécrété par les fourmis et se trouve dans le suc d'orties, dans la sueur, etc. L'acide éthanoïque et plusieurs de ses homologues, ainsi que l'acide octodécénoïque (oléique) et l'acide toluénoïque (benzoïque), ont été trouvés dans les eaux de lavage des toisons des moutons (Buisine, 1886). Les matières grasses sont des éthers formés par la combinaison de la glycérine avec presque tous les acides gras, et spécialement avec les acides hexadécanoïque (palmitique), heptadécanoïque (margarique), octodécanoïque (stéarique) et octodécénoïque (oléique). L'acide toluénoïque (benzoïque) existe dans la myrrhe et dans l'urine des herbivores. L'acide phénylpropénoïque (cinnamique) se trouve dans la cannelle (*cinnamomum aromaticum*).

Préparation. — Outre les procédés généraux décrits plus haut, on peut citer les suivants :

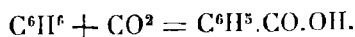
1° On fait agir l'hydrate de potassium fondu sur les alcools mono-acides :



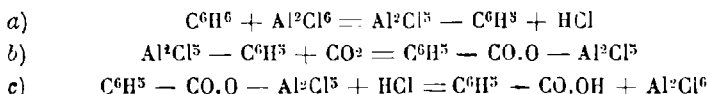
2° Par l'action de CO^2 sur les composés organométalliques du potassium :



3° Les acides correspondant aux hydrocarbures cycliques s'obtiennent en faisant agir CO^2 sur l'hydrocarbure, en présence du chlorure d'aluminium :

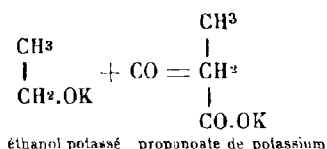


Cette réaction se passe de la manière suivante :



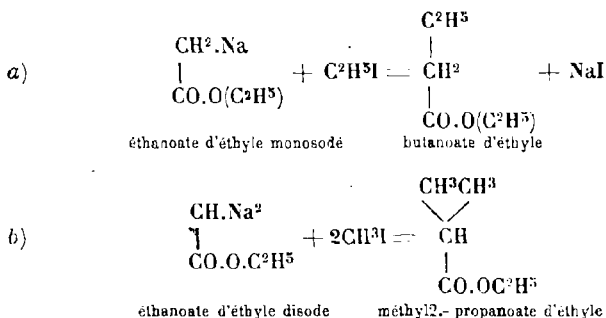
On connaît encore les deux méthodes suivantes :

4° En faisant agir CO sur les alcools potassés (Froelich):



Par cette méthode on obtient des acides qui contiennent un atome de carbone de plus que l'alcool employé.

5° En traitant les dérivés mono ou disodés de l'éthanoate d'éthyle par les iodures alcooliques :



Propriétés générales. — Les acides monobasiques présentent, relativement à leurs points d'ébullition et de fusion, des relations du même genre que celles qui ont été observées chez les alcools et les hydrocarbures.

Ainsi les acides à chaîne arborescente entrent en ébullition à des températures plus basses que ceux qui possèdent une chaîne linéaire ; de même le point d'ébullition des acides non saturés est plus élevé que celui des acides saturés.

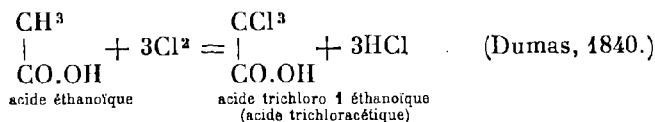
Le tableau suivant comprend les principaux acides monobasiques avec leurs constantes physiques.

			Points de		
		densité	fusion	ébull.	
Linéaires	Acide méthanoïque (formique) H—CO.OH.....	1,22	8°,6	99°	
	» éthanoïque (acétique) CH ³ —CO.OH.....	1,05	16°,7	118°	
	» propanoïque (propionique) CH ³ —CH ² —CO.OH.....	0,99	—	140°	
	» butanoïque (butyrique) CH ³ —(CH ²) ² —CO.OH.....	0,96	—	161°	
	» pentanoïque (valérianique) CH ³ —(CH ²) ³ —COOH.....	0,96	20°	185°	
	» hexanoïque (caproïque) CH ³ —(CH ²) ⁴ —CO.OH.....	0,95	2°	205°	
	⋮	⋮			
Normaux Arbo- non saturés; rosenta	» hexadécanoïque (palmitique) C ¹⁶ H ³² O ²	—	62°	—	
	» octodécanoïque (stéarique) C ¹⁸ H ³⁴ O ²	—	69°,2	—	
	» méthyl 2 propanoïque (isobutyrique) (CH ³) ² =CH—COOH.....	0,95	—	155°	
	» méthyl 2 butanoïque (isovalérianique) (CH ³) ² =CH—CH ² —COOH.....	0,95	—	174°	
	» méthyl 2 pentanoïque (isocaproïque) (CH ³) ² =CH—(CH ²) ² —COOH.....	0,93	—	200°	
	» propénoïque (acrylique) CH ² =CH—COOH.....	—	7°	140°	
Cycliques	» butén2-oïque (crotonique) CH ³ —CH=CH—COOH.....	—	72°	182°	
	⋮	⋮			
	» octodécénoïque (oléique) C ¹⁸ H ³⁴ O ²	—	14°	140°	
	» phène-méthanoïque ou toluénoïque (benzoïque) C ⁶ H ⁵ —COOH...	1,29	120°	250°	
	» phène-éthanoïque (α toluïque) C ⁶ H ⁵ —CH ² —COOH.....	—	76°,5	262°	
	⋮	⋮			
» phène-propénoïque (cinnamique) C ⁶ H ⁴ —CH=CH—COOH.....	—	131°	300°		
» naphtène-méthanoïque (naphtoïque) C ¹⁰ H ⁷ —COOH. 1.....	—	160°	—		
»	»	C ¹⁰ H ⁷ —COOH. 2.....	—	182°	au-dessus de 300°

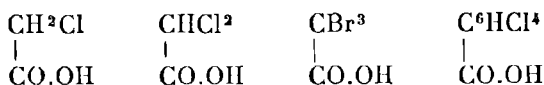
Parmi les propriétés les plus importantes de ces acides, on peut citer les suivantes :

1° Le chlore, le brome et l'iode peuvent se substituer à l'hydrogène soudé au carbone, mais non pas à l'hydrogène du groupe acide (CO.OH).

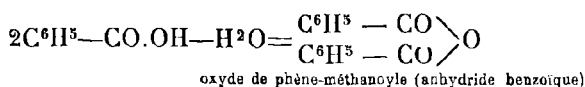
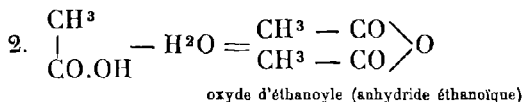
La réaction a lieu de la manière suivante :



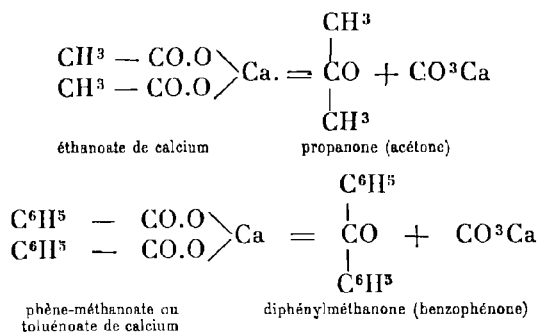
On connaît ainsi les dérivés suivants :



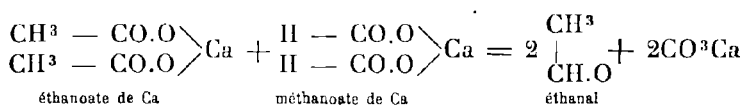
2° Par déshydratation les acides donnent des anhydrides, comme :



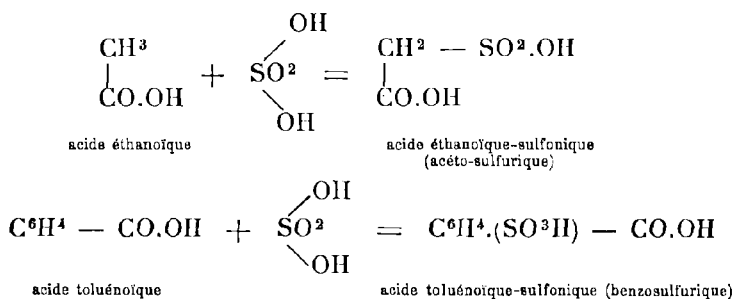
3° En distillant les sels de calcium, on obtient des cétones :



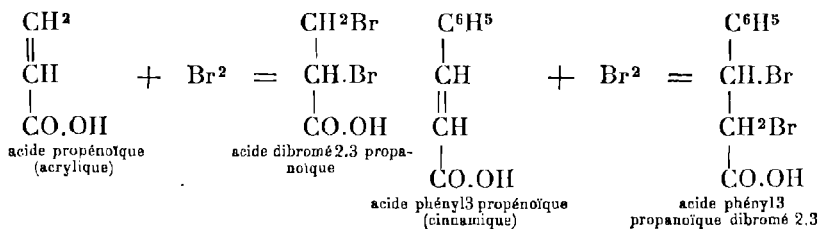
4° Quand on distille les sels de calcium avec du méthanoate de calcium, on obtient des aldéhydes, comme :



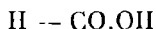
5° Avec SO^4H^2 ils donnent des dérivés sulfoniques :



6° Les acides monobasiques non saturés se combinent directement avec l'hydrogène ou avec les halogènes, en se transformant en acides saturés :

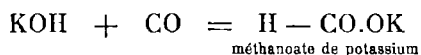


ACIDE MÉTHANOÏQUE (formique)



Historique. — Ce corps a été découvert par *P. Fischer*, en 1780, dans les fourmis rouges. *Gay-Lussac* et *Lorin* (1816) l'ont obtenu pur par décomposition de l'éther oxalique de la glycérine.

Préparation. — *M. Berthelot* a fait la synthèse de l'acide méthanoïque en faisant bouillir en vase clos KOH avec CO :



On le prépare en quantité notable en chauffant ensemble parties égales d'acide éthanedioïque (oxalique) et de propanetriol (glycérine) ; on obtient ainsi jusqu'à 75 p. 100 de la quantité théorique. Il se forme dans ce cas un éther monoéthanedioïque qui se décompose en propanetriol, acide méthanoïque et CO^2 :

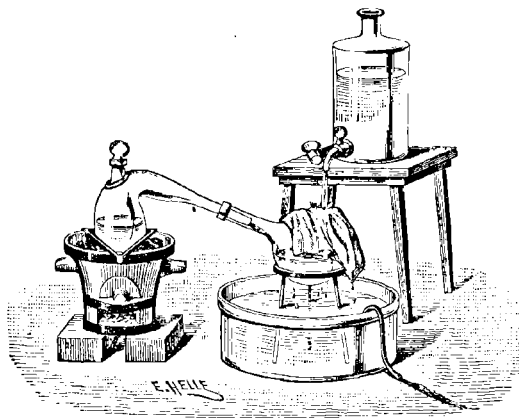
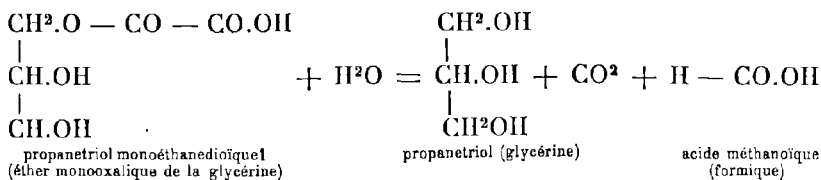


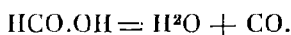
FIG. 246. — Préparation de l'acide méthanoïque.

Cette préparation se fait dans l'appareil de la figure 246. Dans une cornue on met le mélange d'acide oxalique et de glycé-

rine. L'acide méthanoïque se rassemble en R et CO^2 se dégage par le tube ouvert.

Propriétés. — L'acide méthanoïque est un liquide mobile, d'une odeur piquante, de densité 1,23. A 0° il se solidifie en donnant des cristaux qui fondent à $+ 8^\circ,6$. Il bout à 99° , il est très soluble dans l'eau, l'éthanol et l'éthane-oxy-éthane.

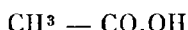
L'acide sulfurique le décompose en eau et CO :



Ses vapeurs, passant dans un tube chauffé à 160° , se transforment en CO^2 et H.

Le méthanoate de potassium, chauffé à 250° , perd de l'hydrogène et se transforme en éthanedioate.

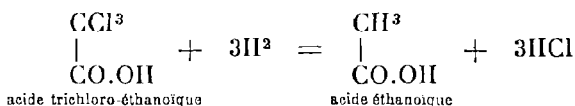
ACIDE ÉTHANOÏQUE (acétique)



Historique. — Ce corps a été trouvé dans le vinaigre (*vinum acidum*) par B. Valentin. Dès le xviii^e siècle on l'a obtenu pur et cristallisé.

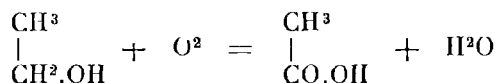
Préparation. — Outre les synthèses générales décrites plus haut, M. Isens (en 1844) a préparé l'acide éthanoïque au moyen de l'acide trichloroéthanoïque.

Cette préparation a été le premier exemple de substitution de l'hydrogène au chlore :



On le prépare en grande quantité par les méthodes suivantes :

1^o En oxydant l'éthanol par le noir de platine. Pour cela on met du noir de platine sur de petites assiettes, que l'on place sur des rayons dans une chambre faite de bois et de verre dans laquelle on amène des vapeurs d'éthanol. Ce dernier s'oxyde et se transforme en acide éthanoïque, d'après la réaction suivante :



Pour une chambre de 40 mètres cubes on emploie 17 kilogrammes de noir de platine, qui oxyde par jour 150 litres d'éthanol ;

2° On le prépare encore par distillation sèche du bois en vase clos ; dans ce cas, il porte le nom d'*acide pyroligneux*.

Le bois taillé en bûches de 60 centimètres environ de longueur est introduit dans une sorte de cornue en tôle, qui peut contenir 1 stère de bois (fig. 247). Les produits de la distillation passent par une série de tubes métalliques refroidis par un courant d'eau. Ces produits se condensent et se rassemblent dans des vases placés dans le sous-sol. Il reste dans la cornue du charbon de bois.

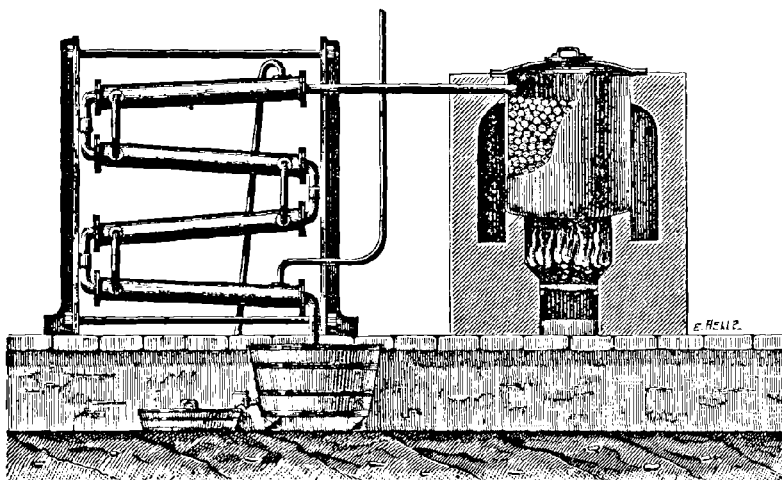


FIG. 247. — Préparation de l'acide pyroligneux.

100 kilogrammes de bois donnent à la distillation :

Gaz.	27 — 30
Eau acide	23 — 30
Goudron.	7 — 10
Charbon.	28 — 30

a) Les gaz sont formés par un mélange d'hydrocarbures ; on les conduit dans le foyer, où ils sont brûlés.

b) Les eaux acides contiennent de l'acide éthanoïque, un peu d'acide méthanoïque, quelques homologues de la série grasse, avec du méthanol, de l'éthanoate de méthyle et des phénols.

c) Les goudrons sont à peu près les mêmes que ceux que l'on recueille dans la distillation de la houille.

Les eaux acides séparées des goudrons sont ensuite distillées avec de l'hydrate de Ca dans une chaudière à double fond, ce qui décompose l'éthanoate de méthyle et dégage le méthanol ; quant au résidu, qui est formé d'éthanoate de calcium très impur (pyrolignite de calcium), on l'évapore jusqu'à sec et on le calcine : les matières organiques sont ainsi brûlées, tandis que l'éthanoate de calcium reste inaltéré. On reprend enfin par l'eau, puis on traite par HCl la

solution d'éthanoate de calcium. L'acide éthanoïque mis en liberté est recueilli ensuite par distillation.

3^e On peut encore préparer l'acide éthanoïque par la distillation du vinaigre, produit lui-même soit avec le vin (vinaigre naturel), soit avec l'éthanol (vinaigre artificiel).

Dans ce cas, l'oxydation de l'éthanol est produite par l'action d'un ferment organisé nommé *mycoderma aceti* (fig. 248).

L'un des procédés les plus employés pour produire la fermentation acétique de l'éthanol est le procédé allemand ou de Schützenbach (1823).

Un tonneau (fig. 249) est muni de deux faux fonds, l'un à la partie supérieure, l'autre vers la partie inférieure; au-dessus des ouvertures pratiquées dans la paroi ils sont percés tous deux de trous. Dans les trous que porte le fond supérieur on passe des ficelles munies de nœuds, et dans l'intervalle qui sépare les deux fonds on entasse des copeaux de hêtre sur lesquels on sème de la *mère de vinaigre* (ferment provenant d'une opération précédente); sur le fond supérieur on verse de l'éthanol étendu

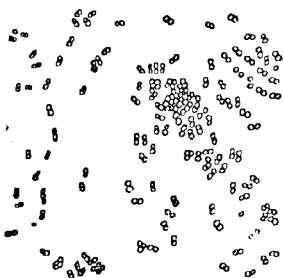


FIG. 248. — *Mycoderma aceti*.

de 90 parties d'eau, auquel on a ajouté une certaine quantité de jus de betterave ou d'eau d'orge. La liqueur alcoolique coule goutte à goutte par les ficelles et, sous l'action du mycoderme, l'éthanol se transforme en acide éthanoïque aqueux qui se rassemble à la

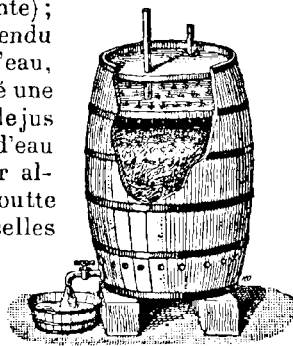


FIG. 249. — Préparation du vinaigre.

partie inférieure du tonneau, d'où on l'extrait de temps en temps par le robinet inférieur. L'air nécessaire au développement du ferment pénètre par les ouvertures pratiquées à la partie inférieure du tonneau; il s'élève par les interstices des copeaux, qui présentent une grande surface, et s'échappe par un tube vertical.

100 kilogrammes d'éthanol exigent 69 kilogrammes d'oxygène et fournissent 129 kil. 5 d'acide éthanoïque et 35 kg. 5 d'eau.

Comme le mycoderme n'agit sur l'éthanol que lorsqu'il se trouve en présence de l'air, M. Pasteur a modifié ce procédé de la façon suivante: des vases plats, à large surface, contiennent la liqueur alcoolique sur laquelle on sème le ferment; l'éthanol aqueux peut être introduit dans ces vases par des tubes plongeant jusqu'au fond, et l'acide éthanoïque peut être retiré, sans que le voile de mycoderme qui recouvre le liquide soit rompu.

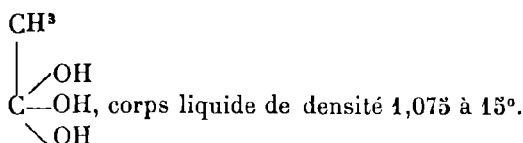
On prépare encore l'acide éthanoïque en abandonnant des lames de

cuire au milieu de marcs de raisin. Il se forme de l'éthanoate de cuivre, qui donne à la distillation de l'acide éthanoïque contenant du propanone (*vinaigre radical* des pharmaciens).

Propriétés. — L'acide éthanoïque est un liquide mobile, de densité 1,05 à 20°.

Il bout à 118° et donne par refroidissement des cristaux qui fondent à 17°.

Il se combine avec une molécule d'eau pour donner l'éthanetriol (carberine éthylique) :



L'acide éthanoïque forme avec les métaux des sels nommés éthanoates. Les plus employés sont les éthanoates de sodium, de potassium, de calcium et de fer.

ACIDE PHÈNE-MÉTHANOÏQUE ou TOLUÉNOÏQUE

(Acide benzoïque)

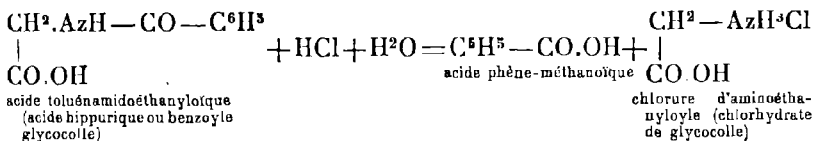


Il a été découvert en 1608 par *Blaise de Vigenère* dans le benjoin.

Pour le préparer, on chauffe du benjoin pulvérisé avec du sable dans une capsule de fer (*fig.* 236).

Sur les bords de la capsule on a collé une feuille de papier à filtrer et l'on recouvre le tout d'un cône de carton. L'acide toluénoïque se sublime et se dépose en fines aiguilles à la partie supérieure du cône.

Dans l'industrie, on prépare de grandes quantités d'acide toluénoïque en traitant par l'acide chlorhydrique l'acide hippurique extrait de l'urine des herbivores :



Propriétés. — L'acide toluénoïque cristallise en feuilles minces brillantes ou en aiguilles qui fondent à 120° et distillent à 250°. Il est très peu soluble dans l'eau et forme des sels nommés *phène-méthanoates* ou *benzoates*.

ACIDES BIBASIQUES

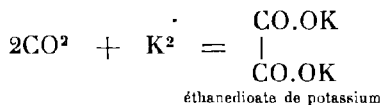
Ces acides sont assez nombreux. Beaucoup d'entre eux existent dans la nature, dans différentes combinaisons. Les plus importants sont les suivants.

ACIDE ÉTHANEDIOÏQUE (ACIDE OXALIQUE)

Historique. — Ce corps a été découvert en 1773 par *Savary*. Il a été étudié par *Scheele* (1784), et la synthèse à partir des éléments en a été faite par *Drechsel* (1868).

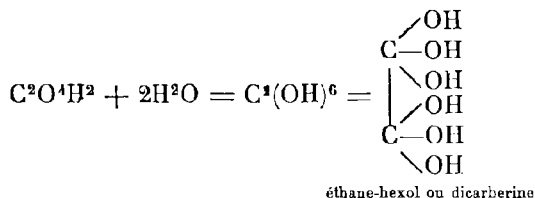
État naturel. — Il se trouve dans l'oseille (*oxalis acetosa*) et dans certains champignons (*boletus ignarius*). Il pousse dans les terrains calcaires des lichens qui contiennent la moitié de leur poids d'éthanedioate de calcium. On le trouve encore dans la nature à l'état d'éthanedioate de fer (*humboldtite*), et dans le corps de l'homme et des animaux sous forme d'éthanedioate de calcium. C'est le même sel qui constitue les calculs vésicaux dans l'oxalurie.

Préparation. — La synthèse de l'acide éthanedioïque à partir des éléments a été réalisée en faisant passer CO^2 sur du potassium :



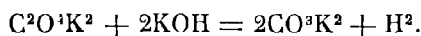
On l'a préparé longtemps dans l'industrie en oxydant le sucre par l'acide azotique. Actuellement on le prépare en chauffant de la sciure de bois avec KOH à 200° sur des plaques de fonte. On obtient ainsi 4 p. 100 d'acide éthanedioïque et 0,5 p. 100 d'acide méthanoïque.

Propriétés. — L'acide éthanedioïque cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$, ce qui semble confirmer ce fait que sous cet état c'est une *dicarberine* :

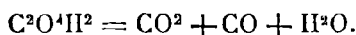


Il cristallise en prismes monocliniques, qui, chauffés rapidement, perdent leur eau de cristallisation et fondent à 212° : chauffé à 150° , il se décompose en acide méthanoïque et CO^2 .

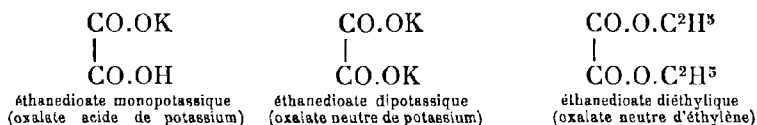
Les alcalis le transforment en carbonate en mettant l'hydrogène en liberté :



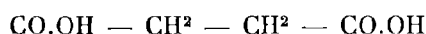
L'acide éthanedioïque ne peut fournir d'anhydride par déshydratation (par exemple, avec SO^4H^2) parce qu'il se décompose facilement de la manière suivante :



Il peut donner deux sortes de sels et d'éthers :



ACIDE BUTANEDIOÏQUE (acide succinique)

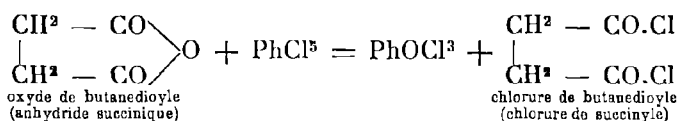


Ce corps a été découvert en 1550 par *Agricola*, qui l'a appelé *sal succinæ volatilæ*. Il existe dans l'ambre, la résine des pins, etc. L'absinthe, la laitue, le sang et l'urine de l'homme en contiennent de petites quantités.

On peut le préparer par la distillation sèche de l'ambre pulvérisé (succin); on peut employer l'appareil de la figure 246. Après avoir laissé refroidir la cornue, on y trouve un corps huileux qui contient de l'*acide butanedioïque*. Le résidu est traité par la potasse, ce qui forme du butanedioate de potassium, que l'on décompose ensuite par HCl.

L'acide butanedioïque cristallise en prismes rhomboïdaux incolores, d'un goût désagréable. Il fond à 180°, distille à 235°; il est légèrement soluble dans l'éther.

Son anhydride, traité par PhCl^5 , donne deux dérivés chlorés :



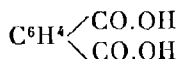
On obtient en même temps l'isomère

$$\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CCl}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 - \text{CO} \end{array} \text{O}$$

oxyde de butanedioyle 1,4 dichloré 4

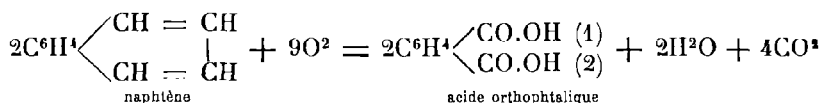
ACIDE PHÈNE-DIMÉTHANOÏQUE

(acide phtalique)

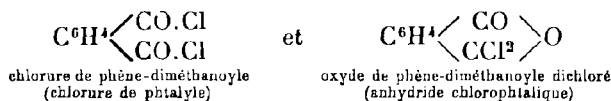


Cet acide existe sous les trois états isomériques : ortho, méta et para. Le plus important est l'*acide orthophtalique* (1.2) ou *phène-orthodiméthanoïque*, découvert par *Laurent* (1836).

On l'obtient par l'oxydation du naphène ou de l'anthracène :

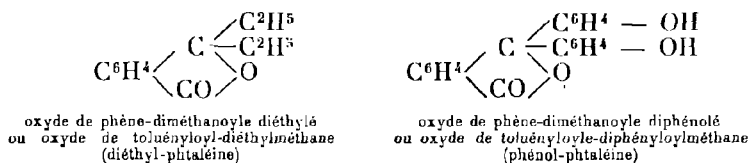


L'acide orthophtalique cristallise en prismes courts, solubles dans l'eau chaude, l'éthanol et l'éthane-oxy-éthane. Il fond au-dessus de 200°, mais commence à se décomposer dès 140°. Son anhydride, traité par PhCl^5 , donne deux dérivés chlorés isomères :



Avec ce dernier produit *Baeyer* a obtenu, en 1871, des dérivés résultant de la substitution de radicaux monovalents aux deux atomes de chlore ; il les a appelés *phtaléines*.

Tels sont :



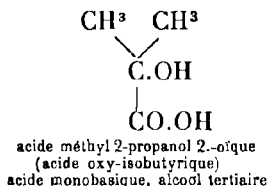
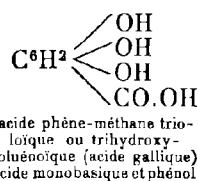
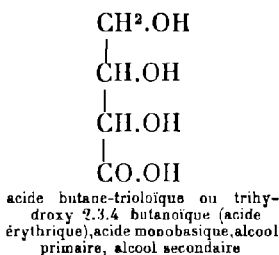
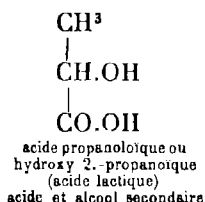
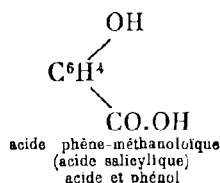
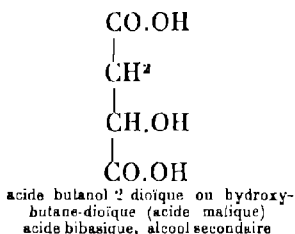
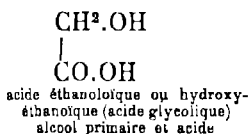
Ces dérivés donnent naissance à des matières colorantes d'une certaine importance.

ACIDES - ALCOOLS ET ACIDES - PHÉNOLS

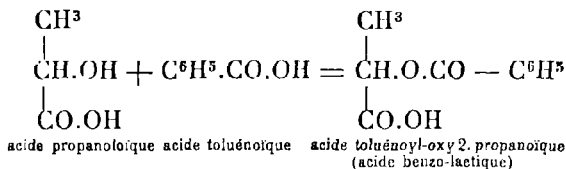
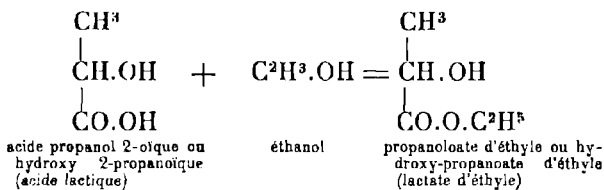
Les fonctions alcoolique et phénolique peuvent exister une ou plusieurs fois dans la molécule d'un acide mono ou polybasique. De là résultent des corps doués de fonctions mixtes, qui peuvent présenter à la fois les réactions des acides par les groupes carboxyliques et celles

des alcools par les groupes alcooliques (primaires, secondaires ou tertiaires), ou enfin celles des phénols par les oxhydriles phénoliques.

Les corps suivants peuvent servir d'exemples :

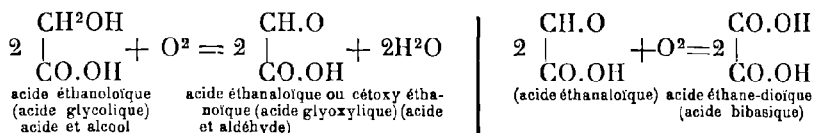


Propriétés générales. — Ces corps peuvent fournir des éthers avec les alcools, grâce à leur fonction acide, ou des éthers avec les acides par leur fonction alcoolique, par exemple :



Comme chaque groupe alcoolique primaire ou secondaire peut don-

ner naissance aux groupes aldéhydiques, carboxyliques ou cétoniques, ces corps pourront fournir par oxydation des composés mixtes et des acides doués d'une basicité supérieure :

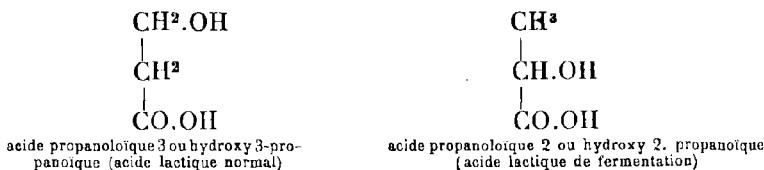


Dans les mêmes conditions, l'acide lactique donne l'acide propanoïque (pyruvique), $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{COOH}$, qui est à la fois cétone et acide.

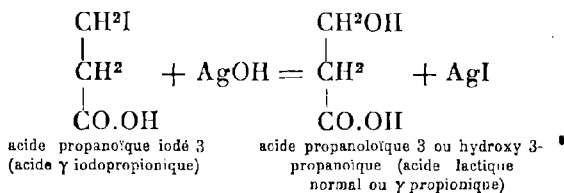
Les principaux corps de ce groupe sont :

ACIDE PROPANOL 2 OÏQUE (ACIDE LACTIQUE)

Il existe deux acides lactiques isomères :



Le premier n'a pas encore été trouvé dans la nature, il a été obtenu seulement par synthèse, de la manière suivante :



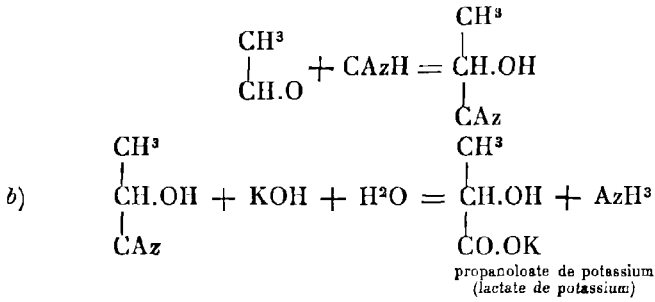
Par oxydation, cet acide ne donne pas d'acide pyruvique comme son isomère, mais se transforme en acide propanedioïque (malonique), qui est l'homologue supérieur de l'acide oxalique : $\text{CO.OH} - \text{CH}^2 - \text{CO.OH}$,

L'acide lactique de fermentation a été trouvé par Scheele dans le lait aigre. Il est très répandu dans la nature. On le trouve dans les muscles, le sang, l'urine, les larmes, la salive, la bile, le suc gastrique, surtout celui des enfants, etc. Toutes les variétés de lait aigre, le son fermenté, l'eau de choucroute, le *braga* (1) contiennent également de l'acide lactique.

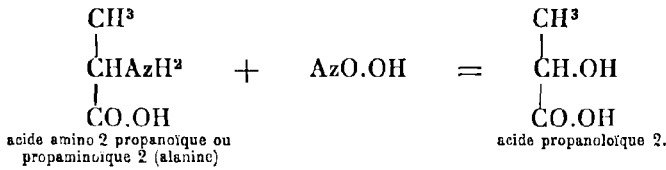
(1) Boisson fermentée faite avec du millet dans la péninsule des Balkans.

Préparation. — Les principales méthodes par lesquelles on a fait la synthèse de l'acide lactique sont les suivantes :

1° En traitant l'éthanal par le méthane-nitrile (acide cyanhydrique), puis par KOH (*Gauthier et Simpson, 1867*) :

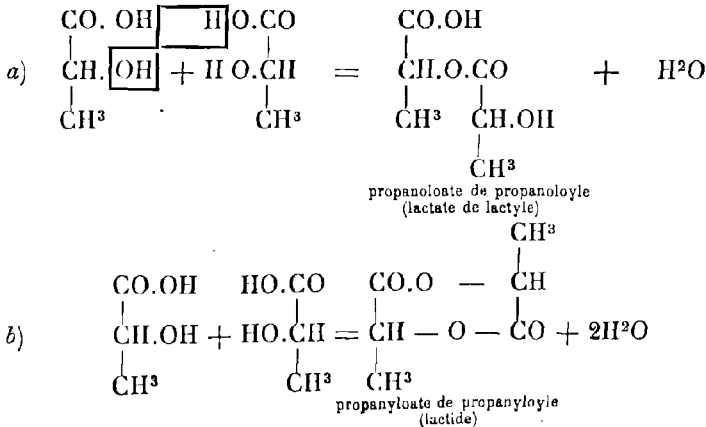


2° En traitant l'acide amino 2-propanoïque (alanine) par l'acide azoteux (*Strecker, 1851*) :

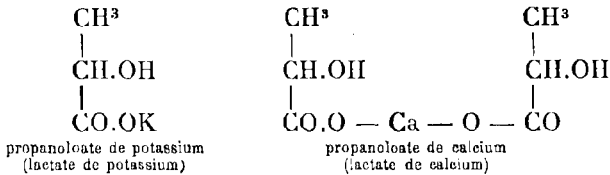


Propriétés. — L'acide lactique est un corps liquide sirupeux, de densité 1,22, très soluble dans l'eau et dans l'éthanol. Par distillation il se décompose en *lactide*, aldéhyde, oxyde de carbone et eau.

Par déshydratation il donne les composés suivants, qui peuvent être considérés comme des produits d'éthérification de la fonction acide d'une molécule par la fonction alcoolique d'une deuxième molécule de l'acide lactique :



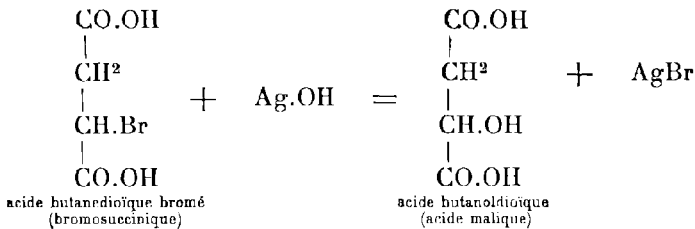
L'acide lactique donne avec les bases des sels appelés propanoates (lactates), comme :



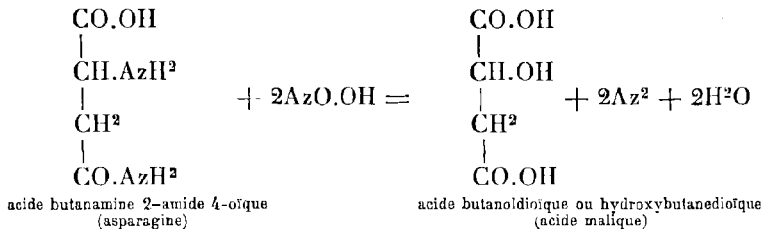
ACIDE BUTANOLDIOÏQUE OU ACIDE MALIQUE

Ce corps a été découvert en 1785 par *Scheele*. On le trouve, en même temps que les acides oxalique, citrique, tartrique et tannique, dans un grand nombre de plantes et dans les fruits, tels que : les pommes, les cerises, les fraises, les baies du sureau, les laitues, le tabac, les baies du sorbier (*sorbus aucuparia*).

Préparation. — La première synthèse de l'acide malique a été faite par *Kékulé* en 1860, en traitant l'acide butane-dioïque monobromé (acide bromosuccinique) par l'hydrate d'argent :



On peut encore l'obtenir en traitant l'asparagine (extraite des asperges) par l'acide azoteux :

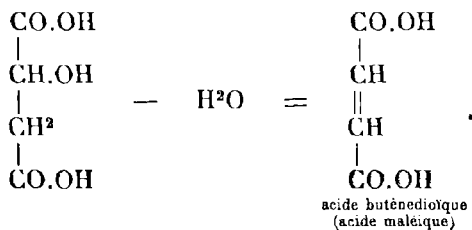


Propriétés. — L'acide malique est un corps solide, cristallisé, déliquescent.

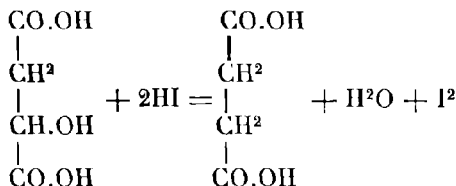
Il fond à 130° et se dissout facilement dans l'eau et dans l'éthanol. Il

est dextrogyre ou lévogyre, suivant la nature des substances qui servent à le préparer.

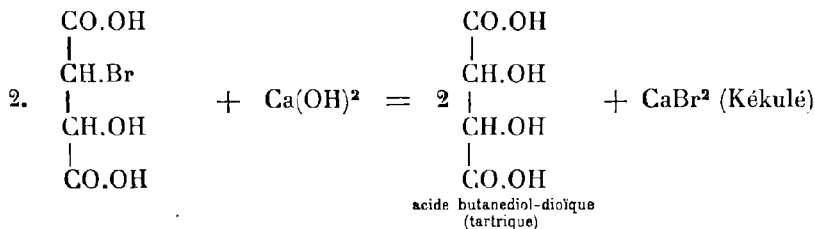
Par déshydratation il perd de l'eau en donnant l'acide butènedioïque (*maléique*) :



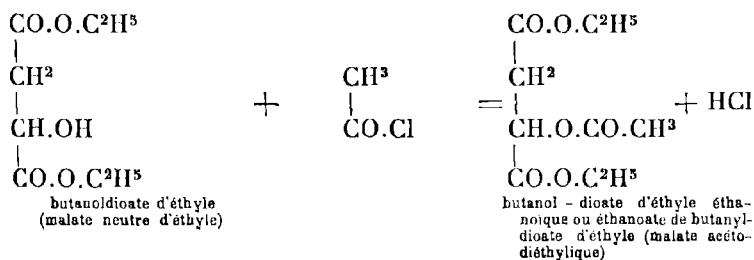
Traité par HI, il donne de l'acide butanedioïque (succinique) :



Avec le brome il donne l'acide malique monobromé, avec lequel on a préparé l'acide butanediol-dioïque (tartrique) :

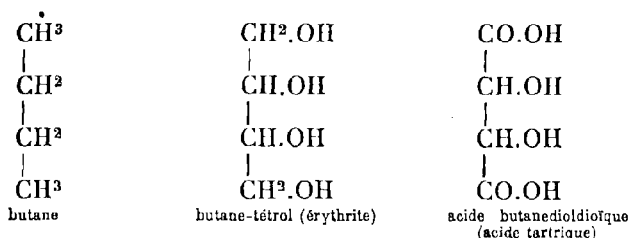


Le malate neutre d'éthyle, traité par un chlorure acide, produit un corps dans lequel la fonction alcoolique est également éthérifiée :

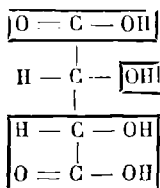


ACIDE BUTANEDIOL-DIOÏQUE (acide tartrique)

L'acide tartrique est un acide bibasique deux fois alcool secondaire. Il correspond au butane et à l'érythrite :



Toutefois, on peut le rattacher au groupe du méthane, à condition d'imaginer que dans ce carbure trois groupes différents se soient substitués à trois atomes d'H :



Il résulte de là que la molécule de l'acide tartrique est asymétrique vis-à-vis du carbone du méthane, ce qui permet de prévoir que l'acide tartrique pourra être dextrogyre, lévogyre ou inactif, suivant les positions que les trois groupes en question occuperont dans la molécule. De fait, on connaît quatre corps qui correspondent à la formule précédente :

L'acide tartrique *dextrogyre*, découvert par *Scheele* en 1769 ;

» » *lévogyre* » » *Pasteur* en 1853 ;

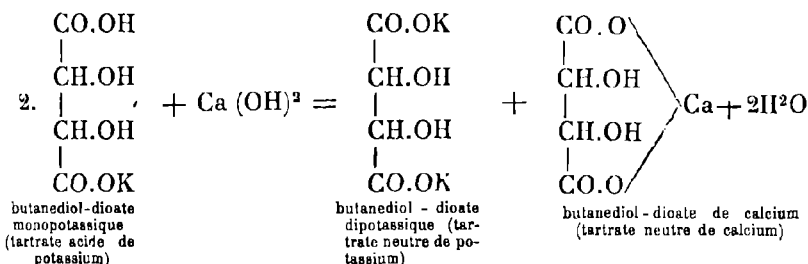
» » *inactif* » » *Pasteur* en 1853.

On doit y ajouter l'acide *paratartrique* ou *racémique*, inactif par compensation, qui résulte du mélange d'une molécule d'acide dextrogyre avec une molécule d'acide lévogyre. Il a été découvert par *Kestner* en 1822.

L'acide tartrique ordinaire ou droit (*dextrogyre*) existe dans la nature, dans les raisins, la sève de la vigne, le sorbier, l'ananas, le pissenlit, la garance, les pommes de terre, les topinambours, etc.

Préparation. — On l'extrait du tartre (dépôt solide qui se forme à la longue dans les tonneaux où l'on conserve le vin) et de la lie de vin. Le tartre, qui est du tartrate acide de potassium, est transformé en tar-

trate neutre par l'hydrate de calcium :



Le tartrate neutre de potassium est ensuite transformé en tartrate de calcium insoluble au moyen de CaCl^2 :



Le tartrate de calcium traité par SO^4H^2 donne SO^4Ca et de l'acide tartrique.

On l'obtient encore, mélangé avec un peu d'acide paratartrique, par l'oxydation de la glycérine, de la mannite, du lactose, et surtout du glucose et du lévulose.

Propriétés physiques. — L'acide tartrique droit cristallise en gros prismes hémiedres à droite (*fig.* 250), solubles dans l'éthanol et dans l'eau. Il fond à 133° et dévie à droite le plan de polarisation.

L'acide tartrique gauche peut être obtenu par les procédés suivants :

1° En faisant cristalliser le paratartrate (racémate) double de sodium et d'ammonium, on obtient un mélange de cristaux, parmi lesquels les uns sont hémiedres à droite, les autres à gauche, et que l'on peut séparer à la main.

On peut d'ailleurs supprimer le triage des cristaux, qui est une opération longue et délicate, en utilisant, comme l'a indiqué M. Gernez, le phénomène de la sursaturation ; une solution sursaturée de racémate double de Na et Am dépose, quand on y projette un cristal de sel gauche, uniquement des cristaux hémiedres à gauche. Ces cristaux sont ensuite traités, comme le tartre, dans la préparation de l'acide droit ;

2° Un procédé indiqué par M. Pasteur est fondé sur ce que le tartrate d'Am droit est détruit par certains organismes, et, en particulier, par le *penicillium glaucum*, beaucoup plus vite que le tartrate gauche ;

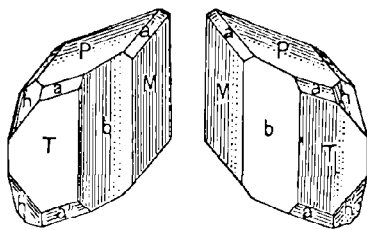


FIG. 250. — Acides tartriques droit et gauche.

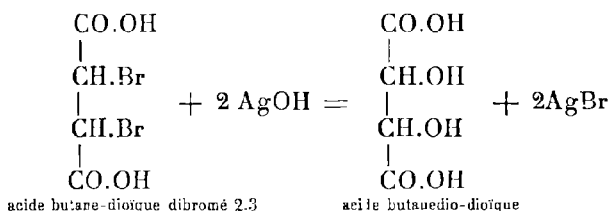
ce qui permet, en faisant fermenter une solution de racémate d'Am, de séparer le sel gauche, d'où l'on peut ensuite extraire l'acide tartrique gauche.

L'acide tartrique gauche ne diffère de l'acide droit que par son hémiédrie à gauche et parce qu'il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

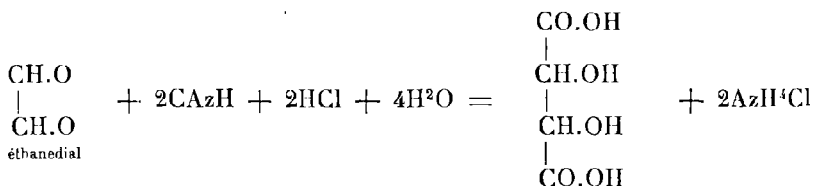
L'acide paratartrique ou racémique existe dans certaines lies de vin et se produit pendant la fabrication de l'acide dextrogyre quand la température dépasse 110°.

Toutes les synthèses par lesquelles on est arrivé à produire l'acide tartrique fournissent un mélange d'acide paratartrique et d'acide tartrique inactif.

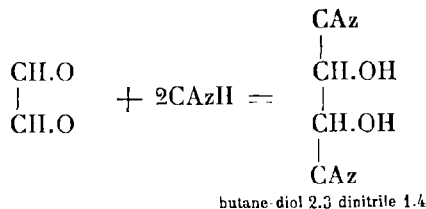
1° La première synthèse de l'acide tartrique a été réalisée en traitant l'acide butane-dioïque dibromé (dibromo-succinique) par AgOH (*Perkin* et *Duppa*, 1860) :

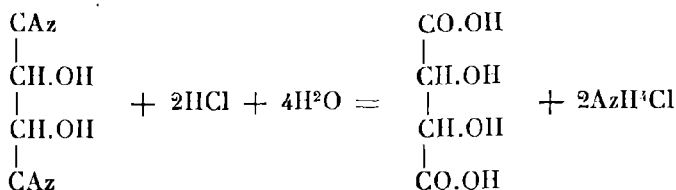


2° En abandonnant pendant quelque temps un mélange d'éthanedial (glyoxal), de méthane-nitrile (acide cyanhydrique) et d'acide chlorhydrique (*Strecker*, 1868) :

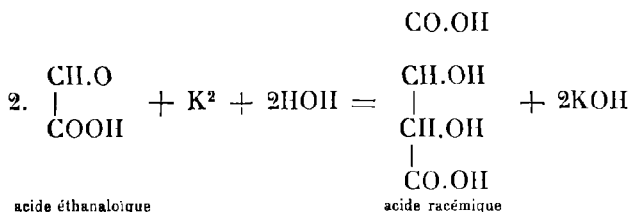


La réaction se passe de la manière suivante :





L'acide racémique a été obtenu récemment en partant de l'acide éthanoïque (acide glyoxylique), qu'on traite par le potassium (*Genvesse*, 1892).



Enfin l'acide racémique se prépare encore en mélangeant parties égales d'acides dextrogyre et lévogyre (Pasteur). La combinaison se fait avec développement de chaleur. De même, si on chauffe le tartrate d'éthyle ou de cinchonine, ou même l'acide tartrique dextrogyre (*Jungfleisch*), à 175° dans un autoclave, il se produit de l'acide paratartrique et un peu d'acide inactif.

Propriétés. — L'acide racémique cristallise avec une molécule d'eau sous forme de prismes monocliniques dont les uns présentent des faces hémiedres à gauche, les autres à droite. A 100° il perd son eau de cristallisation. Il est sans action sur la lumière polarisée.

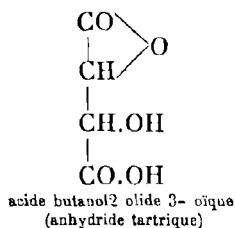
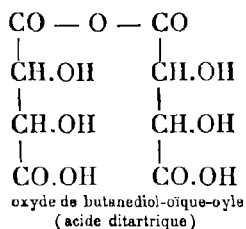
L'acide tartrique inactif s'obtient en oxydant le butane-tétrol 1.4 (érythrite) et la sorbite par l'acide azotique, ou encore en oxydant l'acide butène-dioïque (maléique) par le permanganate de potassium. Pasteur a montré que, lorsqu'on chauffe de l'acide tartrique ou un tartrate droit ou gauche à 170°, on obtient un mélange d'acide racémique et d'acide tartrique inactif. *Jungfleisch* l'a préparé seul en faisant agir l'oxyde d'argent sur l'acide butane-dioïque dibromé 2.3 (dibromo-succinique), obtenu avec l'acide succinique de synthèse.

Propriétés. — Il cristallise en longs prismes contenant une molécule d'eau et fond à 140°. Comme l'acide paratartrique, il est sans action sur la lumière polarisée ; mais il s'en distingue parce qu'il ne se dédouble pas en acides droit et gauche.

Mais cependant, en le chauffant à 175°, *Jungfleisch* a prouvé qu'il se transforme en acide paratartrique.

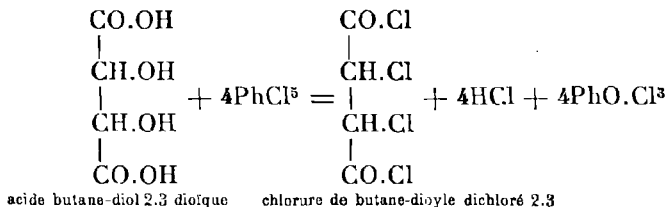
Propriétés chimiques des acides tartriques. — Les quatre acides décrits plus haut présentent les mêmes réactions :

1° L'action de la chaleur fournit l'acide ditartrique, puis de l'anhydride tartrique:

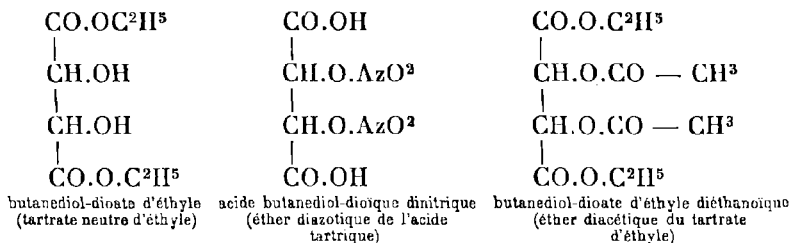


2° La chaleur à 220° le décompose en donnant des acides éthanoïque, propanonoïque (pyruvique), méthanoïque, etc. ;

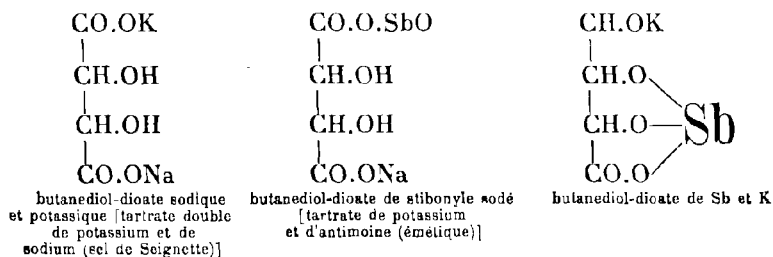
3° Avec PhCl^5 on obtient le composé :



4° L'acide tartrique donne les éthers suivants :



Parmi les sels minéraux, les plus importants sont les suivants :

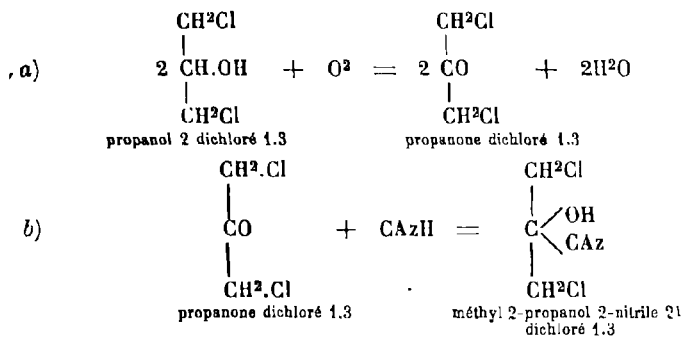


ACIDE CITRIQUE

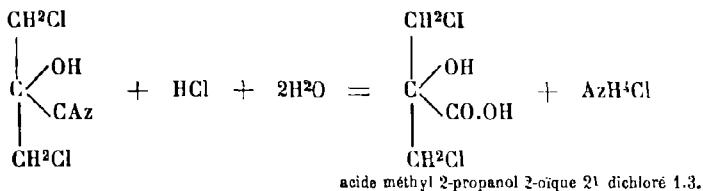
(Méthyl 3-pentanol 3-trioïque 1.5.3')

Ce corps a été préparé par *Scheele*, en 1784, avec le suc de citron. Il existe dans un grand nombre de fruits acides : oranges, mandarines, cédrats, etc. ; c'est du suc de ces fruits que l'on extrait l'acide citrique en le transformant en citrate de calcium que l'on décompose ensuite par SO^4H^2 .

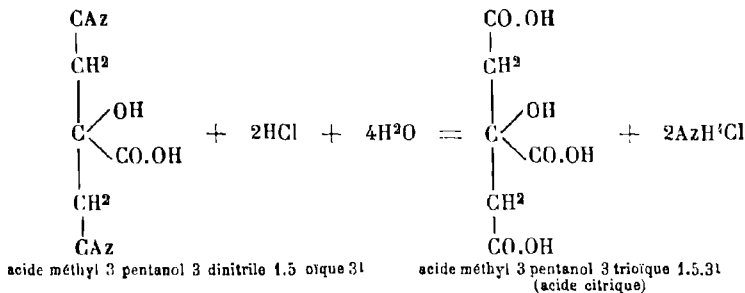
La synthèse de cet acide a été réalisée par *Grimaux et Adam*, en 1880, en oxydant le propanol 2 dichloré 1.3 (dichlorhydrine symétrique) et en traitant le cétone ainsi obtenu par le méthane-nitrile (acide cyanhydrique).



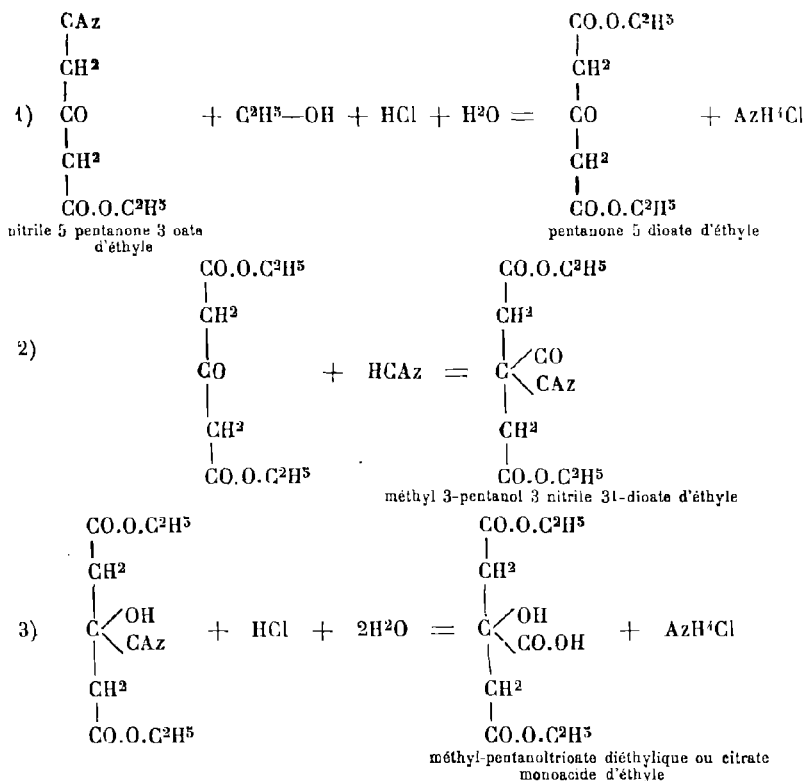
Ce corps traité par un acide donne l'acide suivant :



Enfin, cet acide traité par le cyanure de potassium donne la dicyanhydrine suivante, qui par l'acide chlorhydrique se transforme en acide citrique :



Une seconde synthèse de l'acide citrique a été faite de la manière suivante (Haller et Held, 1890) :



L'acide citrique se forme encore par dédoublement du glucose sous l'influence d'un ferment organisé que l'on a appelé *citromycète* (Ch. Wehmer, 1893).

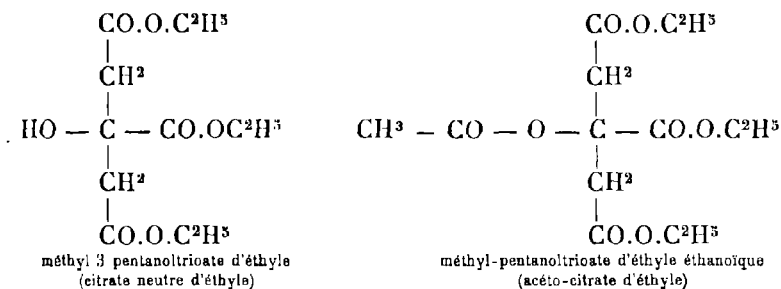
Cette réaction est analogue à celle qui produit la transformation du glucose en acides éthanoïque et propanoïque (lactique) sous l'influence des bactéries.

Par ce procédé 11 k. de glucose ont fourni 6 k. d'acide citrique.

Propriétés. — L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux avec une molécule d'eau et fond à 100° dans son eau de cristallisation. A 150° il perd cette molécule d'eau, et à 153° il éprouve la fusion ignée. Il se dissout dans 4 parties d'eau et très peu dans l'éthanol.

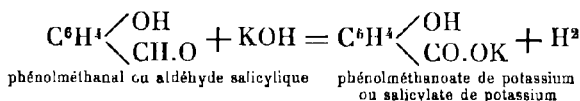
L'acide citrique est tribasique et monoalcoolique. Il forme de nombreux sels et des éthers nommés *citrates*, il précipite les sels de baryum, mais non les sels de calcium ; aussi l'emploie-t-on en analyse pour séparer ces deux métaux.

On connaît des éthers citriques de la forme suivante :



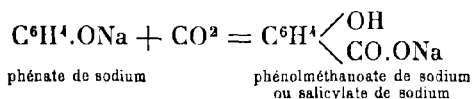
ACIDE PHÉNOLMÉTHANOÏQUE (Acide salicylique ou orthoxybenzoïque)

Parmi les trois acides oxybenzoïques connus, le plus important est l'acide orthoxybenzoïque ou salicylique. Il a été obtenu, en 1838, par *Piria* en traitant le phénolméthylal (aldéhyde salicylique) par KOH :



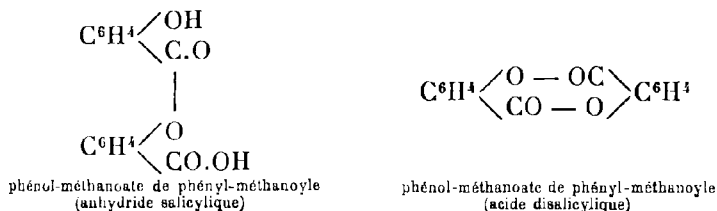
Cet acide est assez répandu dans la nature ; ainsi il se trouve à l'état libre dans la *spiræa ulmaria* et sous forme de salicylate de méthyle dans l'huile de *Wintergreen* (extraite du *gaultheria procumbens*).

La synthèse de l'acide salicylique a été faite par *Kolbe* de la manière suivante :

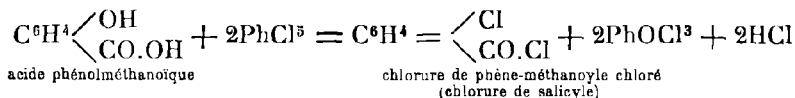


Propriétés. — Il cristallise en prismes rectangulaires fondant à 155° et se sublime en belles aiguilles quand on le chauffe lentement.

Il est légèrement soluble dans l'eau. Il perd successivement par la chaleur deux molécules d'eau en donnant les corps suivants :

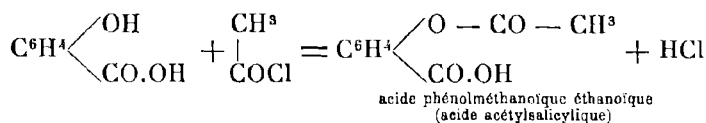


Avec PhCl^5 il donne du chlorure de phène-méthanoyle orthochloré ou chlorure de salicylle :

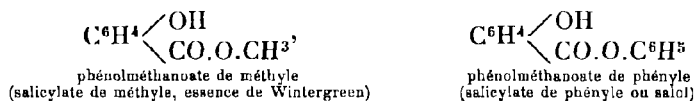


Ce corps donne avec l'eau de l'acide *phène-méthanoïque* (benzoïque) orthochloré.

L'oxhydrile phénolique s'éthérifie par le chlorure d'éthanoyle :

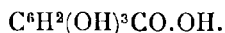


On connaît de nombreux éthers de l'acide salicylique, par exemple



Quelques-uns de ses sels, tels que les salicylates de sodium, de bismuth et le salol sont employés en médecine.

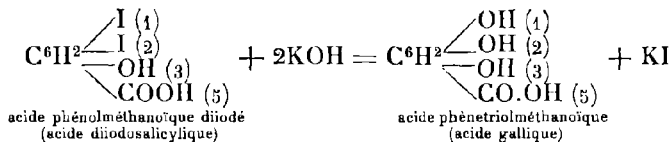
ACIDE PHÉNÉTRIOLMÉTHANOÏQUE (acide gallique)



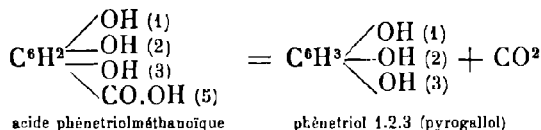
Ce corps a été découvert, en 1785, par *Scheele*. Il est très répandu dans le règne végétal ; on le trouve dans les pelures de pomme, dans les capsules du *quercus ægylops*, dans les fruits du *cæsalpinia coriaria*, etc.

Dans l'industrie on le prépare en faisant fermenter pendant un mois l'acide tannique (tannin) dans une liqueur acide. Celui-ci se transforme par hydratation en acide gallique.

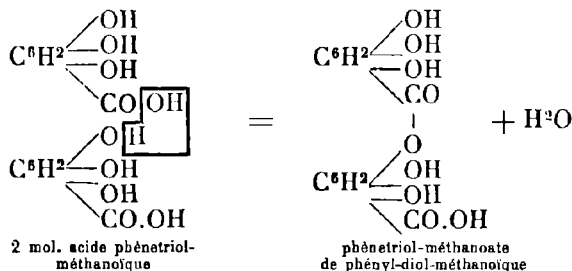
La synthèse en a été faite par *Lautemann* (1866), en partant de l'acide phénolméthanoïque diiodé (diiodosalicylique) qu'on obtient par l'action de l'acide salicylique sur l'iode :



Il cristallise avec une molécule d'eau en aiguilles soyeuses, qui fondent à 220° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éthanol et dans l'éthane-oxy-éthane. La chaleur le décompose en CO² et en phénétriol :

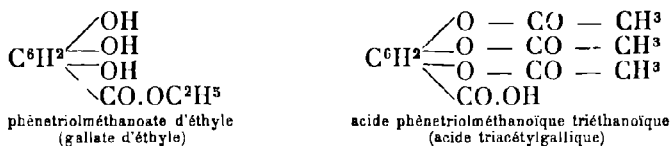


Chauffé avec PhOCl³ à 130° il s'éthérifie en donnant de l'acide digallique :



L'acide digallique, d'après les travaux de Schiff, est identique avec l'acide tannique ou tannin.

L'acide gallique donne deux sortes d'éthers, suivant qu'on le traite par l'éthanol ou par le chlorure d'éthanoyle.



ACIDE TANNIQUE ou DIGALLIQUE

(phénétriolméthanoate de phénédiolméthanoïque ou tannin)

Ce corps a été découvert par *Löwis*, au siècle dernier, dans l'écorce du chêne, où l'on en trouve jusqu'à 13 p. 100. Les noix de galle, et spécialement celles d'*Alep* (*gallæ turcicæ*) en contiennent jusqu'à 62 p. 100.

L'acide tannique se prépare en mettant les noix de galle d'Alep pulvérisées dans un appareil à extraction avec de l'éther mélangé d'eau. L'eau dissout le tannin et l'éther dissout les matières grasses et les substances colorantes. On obtient ainsi deux couches liquides ; l'inférieure, qui contient le tannin, est évaporée à 100°.

L'acide tannique est un corps solide jaunâtre qui se présente en lamelles

d'aspect cristallin, quoiqu'il ne soit pas cristallisé. Sous l'action de certains ferments, il s'hydrate et se transforme en acide gallique.

La solution aqueuse de tannin, mise en contact avec les membranes animales (peau, etc.), perd son tannin qui forme avec la membrane un composé insoluble et imputrescible (cuir) ; elle coagule les substances albuminoïdes et forme avec les sels ferriques un précipité noir (encre).

Bouilli avec HCl, le tannin donne de l'acide gallique ; c'est pour cela qu'on le considère comme étant de l'acide digallique.

Usages. — On l'emploie pour tanner les peaux et pour faire l'encre. Dans ce but on traite 1 kilogramme de noix de galle pulvérisé par 14 litres d'eau bouillante, puis on filtre et on ajoute à la solution 500 grammes de sulfate de fer (vitriol vert) et une petite quantité de gomme arabique ou de sucre pour donner du brillant à l'encre.

ÉTHERS

On donne le nom d'éthers à des composés que l'on a depuis longtemps groupés ensemble d'après cette seule remarque qu'ils possèdent en général une odeur agréable, *éthérée*, qui rappelle l'odeur de l'éther ordinaire.

Ainsi, nous avons vu, à la page 407, que les corps qui dérivent des hydrocarbures saturés, parce qu'un atome d'hydrogène est remplacé par du chlore, du brome ou de l'iode, se nomment éthers haloïdes, par exemple : CH^3Cl , $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, etc.

Le même radical hydrocarboné monovalent (méthyle, éthyle, phényle, etc.), qui dans ces composés est combiné à l'élément halogène, peut être substitué à de l'hydrogène dans un acide oxygéné organique ou inorganique : il se forme dans ce cas des éthers composés. Enfin les produits de déshydratation des alcools et des phénols monoacides (oxydes d'éthyle, de phényle, etc.) (voir page 406) portent le nom d'éthers proprement dits.

On peut donc grouper les éthers de la manière suivante.

ETHERS				
ÉTHERS ORDINAIRES (oxydes des radicaux alcooliques)		ÉTHERS SALINS oxygénés ou composés		
proprement dits	mixtes	haloïdes ou simples	à acide inorganique	à acide organique
$(\text{CH}^3)^2.\text{O}$ $(\text{C}^2\text{H}^5)^2.\text{O}$ $(\text{C}^6\text{H}^5)^2.\text{O}$	$\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{l} \rangle \text{O} \\ \\ \rangle \text{O} \end{array}$	$\text{CH}^3.\text{Cl}$ $\text{C}^2\text{H}^5.\text{Cl}$ $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Cl}$	$\text{AzO}^3.\text{CH}^3$ $\text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ $\text{C}^3\text{H}^3(\text{AzO}^3)^3$	$\text{CH}^3 - \text{CO}^2.\text{CH}^3$ $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$
.
.
Comparables à K^2O Na^2O . etc.	Comparables à KNaO .	Comparables à KCl NaCl	Comparables à AzO^3K SO^4Pb	Comparables à $\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{K}$ $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}^2)^2\text{Ca}$
.

Nous avons indiqué, en étudiant les alcools et les acides, les modes de préparation des principaux éthers salins. Quelques éthers simples ont été étudiés en même temps que les hydrocarbures. Quant aux éthers ordinaires, le plus important d'entre eux est l'éthane-oxy-éthane.

ÉTHANE-OXY-ÉTHANE
(oxyde d'éthyle ou éther ordinaire)

Ce corps est improprement appelé *éther sulfurique* ou simplement *éther*.

Historique. — Il a été préparé en 1540 par *Valerius Cordus* (*oleum vini dulce*), par l'action de l'acide sulfurique sur l'éthanol. *Frobénius*, en 1730, l'a nommé *éther sulfurique*, et *Valérius Rose* a prouvé qu'il ne contient pas de soufre; de *Saussure* en 1808, puis *Dumas* et *Bolley* ont démontré la constitution des éthers dont il est le type. Enfin, *Laurent*, *Sterry-Hunt* et surtout *Williamson* (1851) ont établi la théorie de l'éthérisation.

La formation de l'éther a lieu en deux phases.

Préparation. — *a*) L'éthanol traité par l'acide sulfurique donne du sulfate acide d'éthyle :

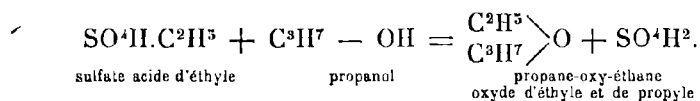


Ce corps (obtenu par *Dabit* en 1808) est identique avec celui qui se forme quand on fait absorber directement l'éthène par l'acide sulfurique (*Hennel* et *Faraday*, 1827).

b) Le sulfate acide d'éthyle au contact de l'éthanol donne naissance à l'éthane-oxy-éthane :



Williamson a montré la justesse de cette manière de voir en faisant agir le sulfate de méthyle, d'éthyle, etc., sur un alcool différent de celui dont il est formé; il se forme dans ce cas un éther mixte :



Pour préparer l'éther ordinaire, on fait un mélange de 5 volumes d'éthanol à 90 p. 100 avec 9 volumes de SO^4H^2 ($d = 1,84$) en évitant toute élévation de température. Le mélange est introduit dans un flacon à robinet (*fig. 251*), d'où on le fait couler goutte à goutte dans une cornue, dans laquelle une certaine quantité du mélange est chauffée à une température qui ne dépasse pas 140° . L'éther distille, on le condense au moyen d'un réfrigérant descendant et on le recueille dans un ballon tubulé.

Au lieu de l'acide sulfurique on peut employer Bo^2O^3 , Ph^2O^3 ou ZnCl^2 fondu.

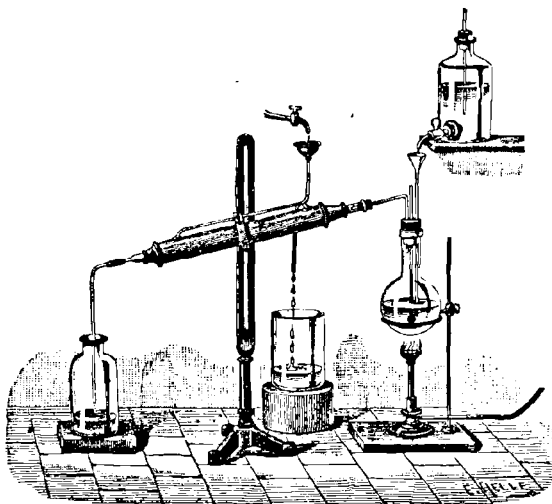
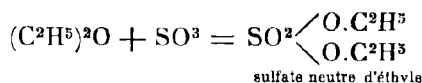
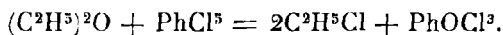


FIG. 251. — Préparation de l'éthane-oxy-éthane.

Propriétés. — L'éther est un liquide très mobile, d'une odeur caractéristique, de densité 0,736 (à 0°). Il bout à 35° et ne se solidifie pas à —80°. Il se dissout dans 10 parties d'eau, il est très soluble dans l'éthanol. Il est combustible, et sa vapeur forme avec l'air un mélange détonant; chauffé avec SO^3 , il donne du sulfate neutre d'éthyle (*Werther*, 1848) :



Avec PhCl^3 il fournit la réaction suivante :

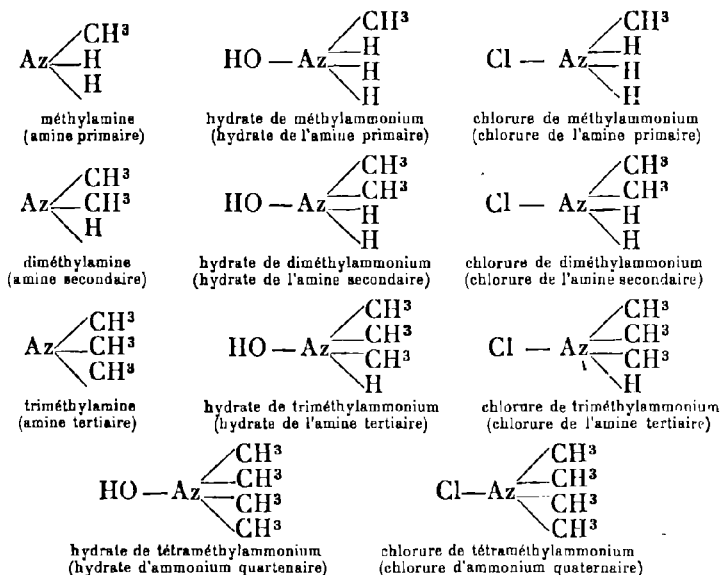


Le chlore prend ainsi la place de l'hydrogène de la molécule d'éther. La substitution peut même être totale. C'est ainsi que *Malagutti* a obtenu le corps $(\text{C}^2\text{Cl}^5)^2\text{O}$ (éthane-oxy-éthane décachloré).

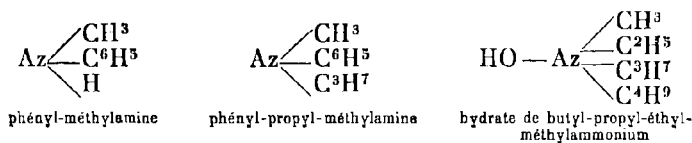
Emploi. — L'éther s'emploie comme dissolvant des essences, des matières grasses et pour diverses synthèses en chimie. On l'emploie également en médecine comme antispasmodique et, par suite de l'abaissement de température qu'il produit en s'évaporant, il constitue un excellent anesthésique local.

AMINES

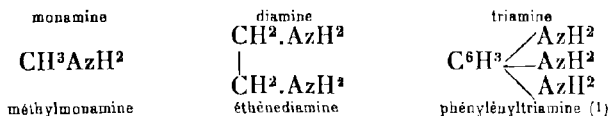
Les amines sont des corps qui résultent du remplacement partiel ou total de l'hydrogène de l'ammoniaque ou de l'hydrate d'ammonium par des radicaux hydrocarbonés mono ou polyvalents. Suivant le nombre de ces substitutions, les amines sont dites *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, par exemple :



Les radicaux substitués peuvent être différents, par exemple :

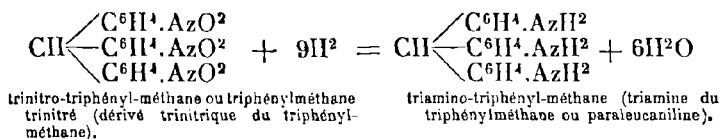


Tous les corps précédents sont appelés monoamines, parce que leur molécule dérive d'une seule molécule d'ammoniaque. Mais on connaît aussi des corps qui dérivent de deux ou plusieurs molécules d'ammoniaque par substitution à l'hydrogène d'un hydrocarbure bivalent ou polyvalent ; on a dans ce cas des *diamines*, des *triamines*, etc. :

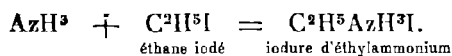


(1) C^6H^6 = phène. C^6H^5 = phényle. C^6H^4 = phénylène. C^6H^3 = phénylène.

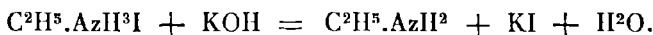
Ce procédé fournit surtout les polyamines, par exemple :



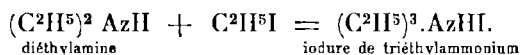
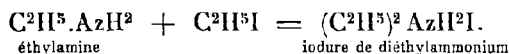
4° On traite l'ammoniaque par les éthers haloïdes (*Hofmann*) :



Ce corps traité par les hydrates alcalins donne l'éthylamine par distillation :

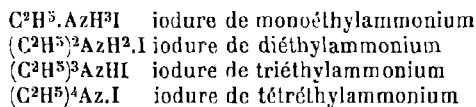


Par ce procédé on obtient en même temps des amines primaires, secondaires et tertiaires ; en effet, l'éthane iodé agit à son tour sur les amines formées :



Ce procédé est très pratique pour obtenir toutes les amines à la fois. On peut d'ailleurs les séparer par une méthode spéciale indiquée par Hofmann.

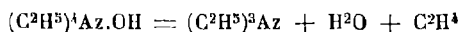
Séparation des amines. — La méthode d'Hofmann fournit à la fois les corps suivants :



Le mélange de ces 4 composés est traité par KOH qui les transforme en hydrates, par exemple :

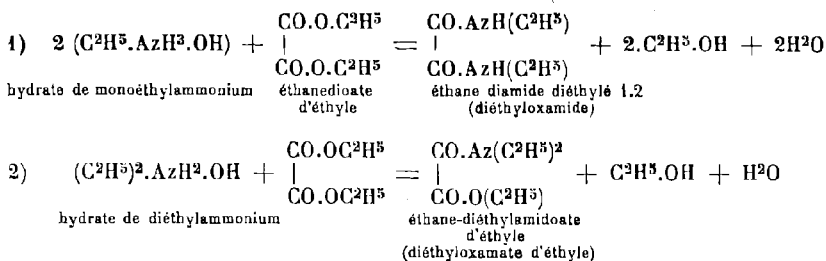


Les quatre hydrates qui se forment sont séparés de l'iodure de potassium par distillation, ce qui décompose en même temps l'hydrate de tétréthylammonium

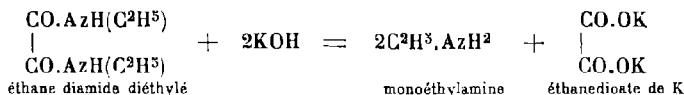


Le produit qui passe à la distillation est donc un mélange d'hydrates de mono, di, triéthylammonium.

Ce produit est alors traité par l'éthanedioate d'éthyle (oxalate neutre d'éthyle), qui forme avec l'amine primaire un composé solide, avec l'amine secondaire un composé liquide bouillant à 200°, et n'a pas d'action sur l'amine tertiaire.



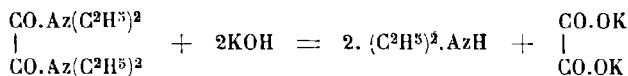
On sépare par filtration les cristaux d'éthanediamide diéthylé et on les décompose par KOH, ce qui donne la monoéthylamine :



On sépare par distillation l'éthylamine de l'éthanedioate de potassium.

Pour séparer les deux amines restantes, on soumet à la distillation le liquide d'où l'on a séparé les cristaux d'éthanediamide diéthylé.

La triéthylamine, qui bout à 80°, passe la première, et le reste du liquide, qui est de l'éthanedéthyl-amidoate d'éthyle, est décomposé par la potasse, puis distillé, ce qui donne la diéthylamine :



Propriétés. — Les amines sont généralement liquides à la température ordinaire. Elles sont volatiles.

Leur point d'ébullition croît à mesure que l'on s'élève dans la série des homologues vrais ; il est plus élevé pour les amines des hydrocarbures cycliques.

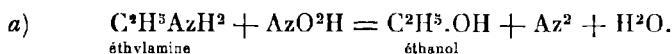
Les polyamines ont un point d'ébullition plus élevé que les monamines.

Le tableau suivant renferme les principales amines.

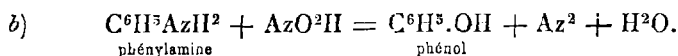
		Point	
		de fusion	d'ébullition
Méthylamine	$\text{CH}_3 - \text{AzH}_2$	—	—
Ethylamine	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{AzH}_2$	—	18°, 7
Propylamine	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{AzH}_2$	—	31°
Butylamine	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{AzH}_2$	—	76°
Pentylamine	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 - \text{AzH}_2$	—	103°
Diméthylamine	$(\text{CH}_3)_2 = \text{AzH}$	—	64°, 4
Diéthylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{AzH}$	—	57°
Triméthylamine	$(\text{CH}_3)_3 \equiv \text{Az}$	—	9°, 3
Triéthylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \equiv \text{Az}$	—	89°
Propénylamine=allylamine	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{AzH}_2$	—	58°
Phénylamine	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{AzH}_2$	8°	183°
Diphénylamine	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{AzH}$	54°	310°
Triphénylamine	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \equiv \text{Az}$	117°	se détruit
Phénylméthylamine	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzH}$	—	190°
Phényldiméthylamine	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}$	5°	192°
Ethène-diamine	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{AzH}_2)_2$	—	123°

Les principales propriétés chimiques des amines sont les suivantes :

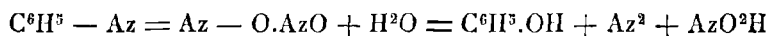
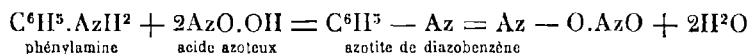
1° Les amines primaires, qu'elles soient mono ou diamines, etc., traitées par AzO^2H , donnent les réactions suivantes (Sokoloff et Strecker, 1851) :



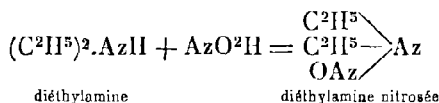
Cette réaction ne fournit d'alcool primaire qu'avec l'éthylamine et la méthylamine ; avec les homologues supérieurs elle donne des alcools secondaires.



Les amines à chaînes cycliques donnent le phénol comme dernier terme de la décomposition d'un composé diazoïque (Griess, 1862) :

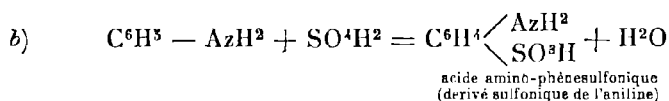
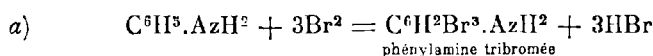


2° Les amines secondaires donnent avec l'acide azoteux la réaction suivante :

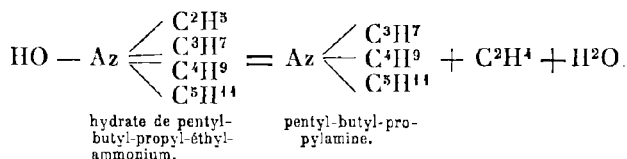


Les amines tertiaires ne donnent aucune réaction avec l'acide azoteux.

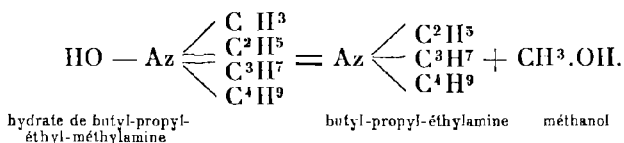
3° Les amines des hydrocarbures à chaîne fermée donnent facilement des produits de substitution par les éléments halogènes ou par les acides :



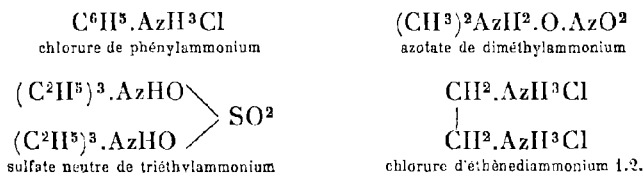
4° Les hydrates des amines polysubstituées se décomposent par la distillation en amine tertiaire, eau et un hydrocarbure de la série C^nH^{2n} . Le groupe qui sort de la molécule est toujours le moins riche en carbone, par exemple :

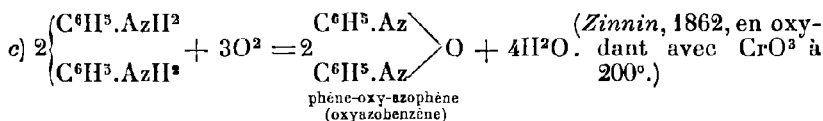
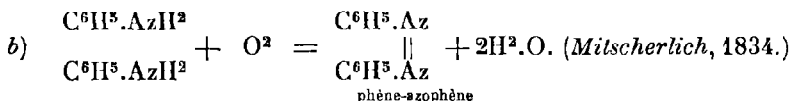


Mais, lorsque parmi les groupes substitués se trouve le groupe méthyle, celui-ci ne pouvant donner naissance à un hydrocarbure de la série C^nH^{2n} sort de la molécule sous forme d'alcool.



5° Les monamines, diamines, etc., peuvent se combiner directement avec les hydracides ou les acides oxygénés, en donnant des sels en rapport avec le nombre des groupes amines qu'ils contiennent dans la molécule, par exemple :

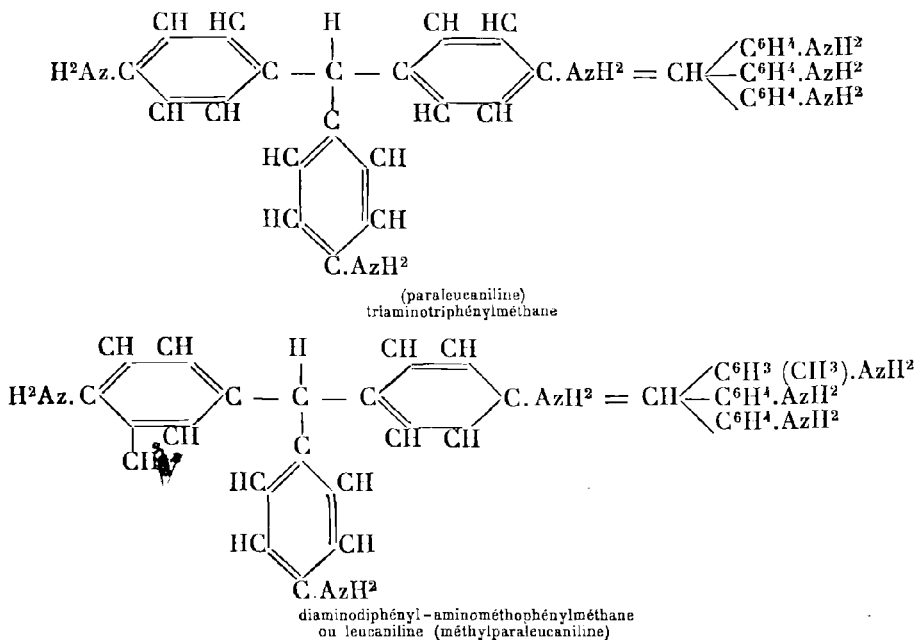




Emploi. — L'aniline et quelques-uns de ses homologues sont les points de départ d'une foule de matières colorantes nommées *couleurs d'aniline*.

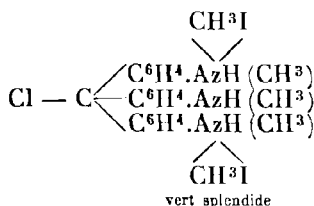
TRIAMINE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE
ou **TRIAMINOTRIPHÉNYLMÉTHANE (Para-leucaniline)**

Ce corps est un dérivé aminique du triphénylméthane, dans lequel les groupes benzéniques contiennent chacun un groupe AzH^2 en position para. C'est un corps solide incolore, qui présente une certaine importance parce qu'il est le premier terme d'une série d'homologues, qui peuvent donner naissance à de nombreux dérivés. La formule de constitution de la leucaniline est la suivante :

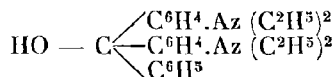


Ces corps peuvent présenter de nombreux isomères ainsi que des

Si dans la préparation du violet de Paris on fait agir un excès de méthane iodé sur de l'éthanoate de rosaniline dissous dans le méthanol, on obtient une matière verte soluble dans l'eau salée et que l'on appelle *vert stable* ou *vert splendide*. Sa constitution est la suivante :

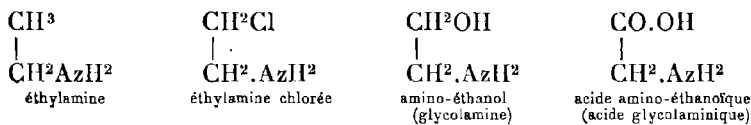


On connaît également le *vert malachite*, qui est un produit de substitution par l'éthyle de la diamine du triphénylméthane. Sa formule de constitution est la suivante :

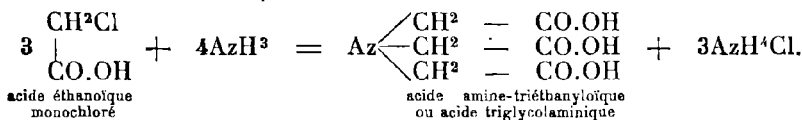


AMINES ACIDES

Le radical hydrocarboné qui se substitue à un atome d'hydrogène dans une molécule d'ammoniaque pour former une amine peut éprouver à son tour une substitution ou tout autre changement produit par oxydation. On arrive ainsi aux corps suivants :

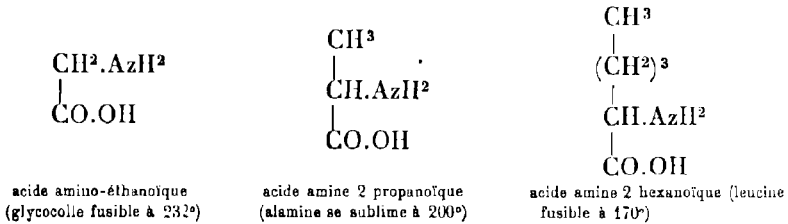


Cette substitution peut avoir lieu plusieurs fois, ce qui donne naissance à des amines secondaires et tertiaires à fonction mixte, ainsi :

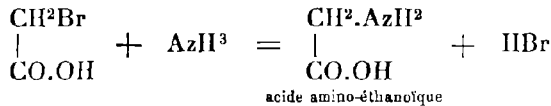


Dans cette catégorie rentrent un certain nombre de composés naturels

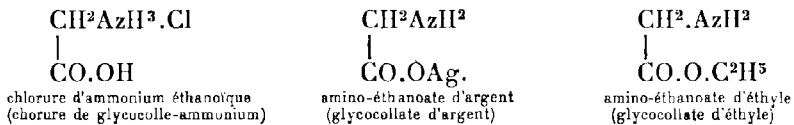
tels que :



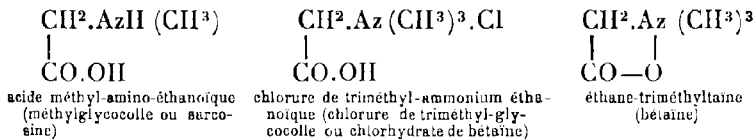
Le *glycocolle* a été découvert par *Braconnot* (1820), en faisant bouillir de la gélatine avec SO^1H^3 . La synthèse en a été réalisée par *Strecker* en 1862 :



Le glycocolle étant tout à la fois base et acide peut se combiner avec les acides et avec les bases, par exemple :

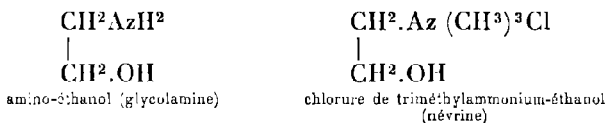


Les produits de substitution du glycocolle sont très importants, car ils se trouvent dans les organismes animaux et végétaux, par exemple :



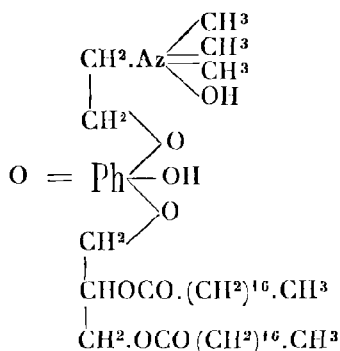
Les *bétaïnes* ont été découvertes dans la betterave (*béta*) par *Liebreich* (1869). Ce sont des anhydrides du glycocolle triméthylé.

On peut encore rapprocher de l'acide glycocollique l'amine-alcool correspondante :



La *névrine*, qui se trouve dans le tissu nerveux, a été créée synthétiquement par *Wurtz* en 1867.

Elle existe dans la substance cérébrale, dans les œufs de poisson, le jaune d'œuf, etc., sous forme d'une combinaison avec l'acide phosphorique et la glycérine nommée *léciline*. Sa formule est la suivante :



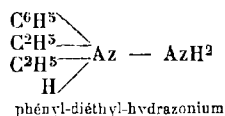
Ce corps est de l'acide phosphorique $\text{O} = \text{Ph} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ dans lequel deux des trois fonctions acides seraient saturées l'une par la fonction alcoolique de l'oxydryle du triméthyl-glycolammonium, et l'autre par la fonction alcoolique restée libre de l'éther distéarique de la glycérine : son nom serait distéaro-phospho-glycérate de triméthyl-hydroxéthyl-ammonium.

HYDRAZINES

Les hydrazines sont des corps qui prennent naissance par la substitution des radicaux hydrocarbonés monovalents dans le groupe $\text{H}^2 = \text{Az} - \text{Az} = \text{H}^2$. Ces corps ont été découverts par *E. Fischer*. Ils peuvent fournir quatre sortes de produits de substitution ainsi que des isomères par position, par exemple :

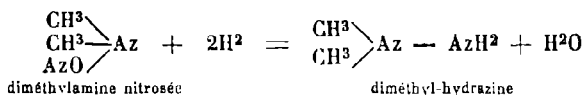


L'azote peut devenir pentavalent : d'où résulte le groupe *hydrazonium*, comparable à l'ammonium, par exemple :

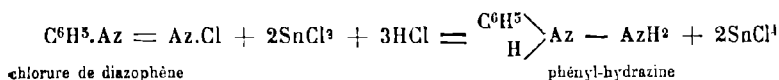


Préparation. — Les hydrazines se préparent par les méthodes suivantes :

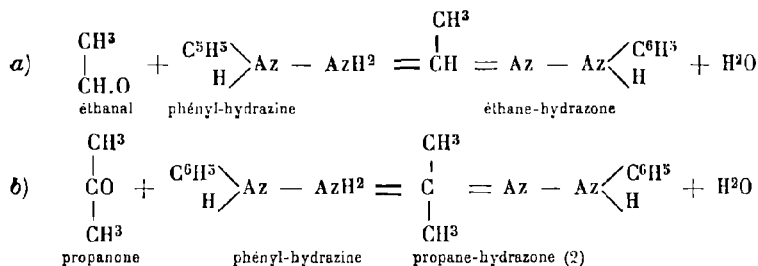
1) En hydrogénant les nitrosoamines :



2) En hydrogénant les composés diazoïques :



Propriétés générales. — Un des caractères principaux de ces corps et, en particulier, de la phénylhydrazine est de donner avec les aldéhydes et les cétones des composés nommés *hydrazones*.

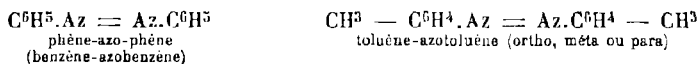


Le glucose, le lévulose et les matières sucrées donnent des azones caractéristiques avec les hydrazines.

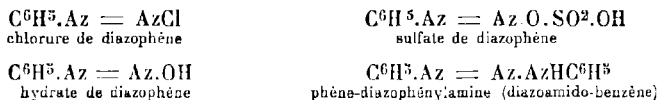
DÉRIVÉS AZOÏQUES ET DIAZOÏQUES

Ces corps appartiennent au même groupe: $\text{H} - \text{Az} = \text{Az} - \text{H}$.

Quand les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux hydrocarbonés monovalents, comme le phényle, le tolyle, etc., les corps s'appellent *dérivés azoïques*, par exemple :



Quand un des atomes d'hydrogène est remplacé par un halogène, un radical acide, un oxydride ou même le groupe AzH^2 , les corps s'appellent *dérivés diazoïques*, par exemple :

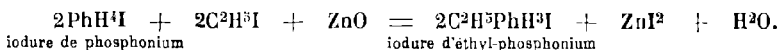


Les dérivés azoïques peuvent se transformer en hydrazines par hydrogénation. Les dérivés diazoïques traités par l'acide azoteux donnent des phénols.

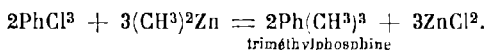
PHOSPHINES

Le phosphore donne avec les radicaux hydrocarbonés des composés analogues aux amines et que l'on appelle phosphines : ils peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires, comme les amines.

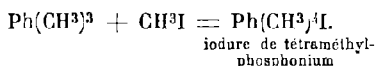
Les phosphines primaires et secondaires se préparent par le procédé de *Hofmann* :



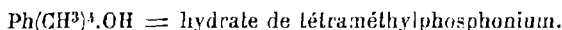
Les phosphines tertiaires se préparent d'après le procédé de *Thénard* (1846) :



Avec la triméthylphosphine on obtient les dérivés du radical phosphonium, par exemple :

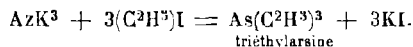


Ce corps traité par $\text{Ag}(\text{OH})$ donne :

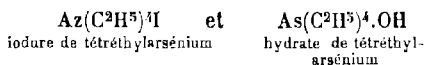


ARSINES

Les arsines primaires et secondaires ne sont pas connues. Les arsines tertiaires se préparent, comme les phosphines, en traitant les arsénures des métaux par les iodures alcooliques :



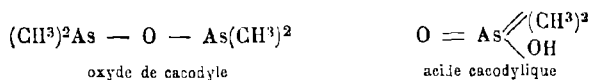
On obtient de cette façon comme pour le phosphore.



L'arsenic donne des composés analogues aux hydrazines et que l'on appelle *cacodyles*, à cause de leur odeur désagréable; ils ont été découverts par *Cadet* (1760) :

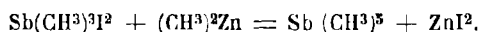


Ce corps correspond à la tétraméthyl-hydrazine. Il donne par oxydation l'oxyde de cacodyle et l'acide cacodylique :

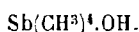


STIBINES

On connaît seulement les stibines *tertiaires*, lesquelles se préparent comme les phosphines. Comme l'antimoine peut être pentavalent, elles se combinent facilement avec 2 atomes de Cl, Br, etc. Ces composés traités par le zinc-méthane donnent le stibium pentaméthane :

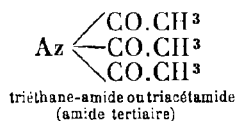
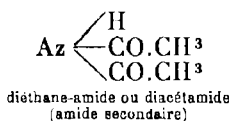
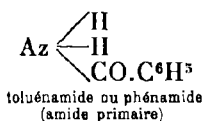


On connaît encore l'hydrate de tétraméthylstibonium :

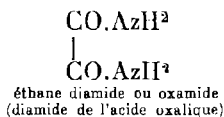
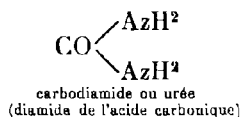


AMIDES

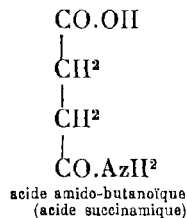
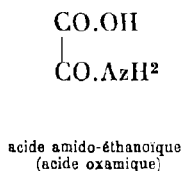
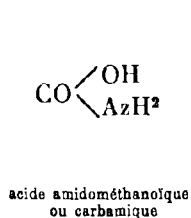
Les *amides* sont des corps qui se forment par remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par les radicaux acides. Ils peuvent être *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires* comme les amines, par exemple :



Les acides polybasiques donnent les polyamides, par exemple :

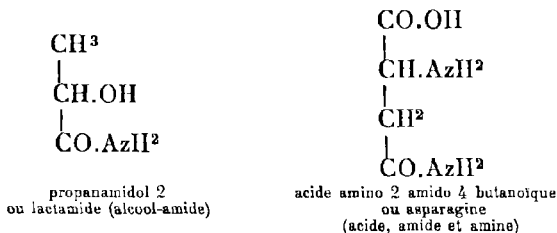


Il peut arriver encore que tous les carboxyles d'un acide polybasique ne soient pas transformés en groupes amides : il en résulte des *amides acides* :



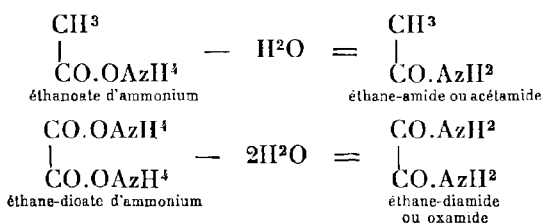
De même il se peut que l'acide qui donne naissance à l'amide con-

tienne les groupes alcooliques, aldéhydiques, amines, etc., par exemple :

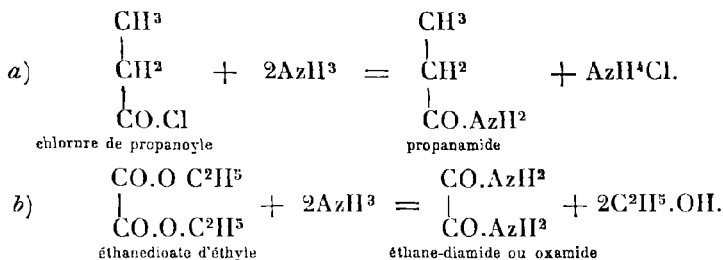


Préparation. — Les méthodes générales par lesquelles on prépare les amides sont les suivantes :

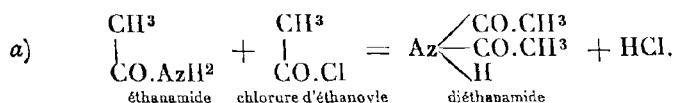
1° En déshydratant les sels d'ammonium des acides mono ou polybasiques (*Dumas, Malagutti, Leblanc, 1846*) :



2° On traite par l'ammoniaque les chlorures acides ou les éthers des acides correspondants :

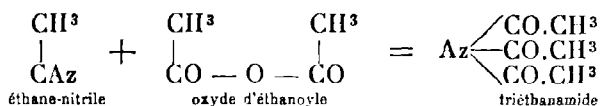


3° Les amides secondaires peuvent être préparés en traitant les amides primaires par les chlorures acides ou par l'acide chlorhydrique, par exemple :

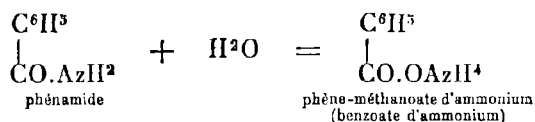




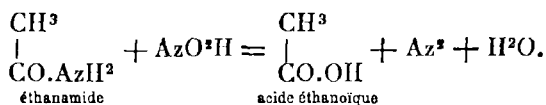
4° Les amides tertiaires se préparent en traitant les nitriles par les anhydrides acides, à 200°, par exemple :



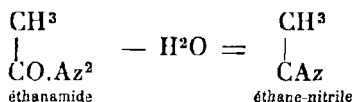
Propriétés. — 1° Traités par H²O en tube scellé à 200°, les amides donnent le sel ammoniacal de l'acide dont ils contiennent le radical :



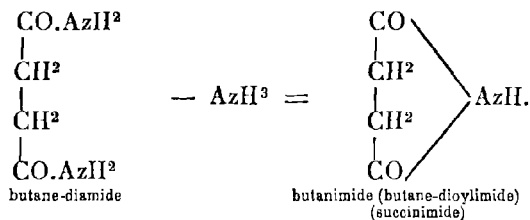
2° Avec l'acide azoteux, les amides primaires se transforment en azote et eau; il se forme de plus l'acide correspondant à l'amide :



3° Par déshydratation ils donnent des nitriles :

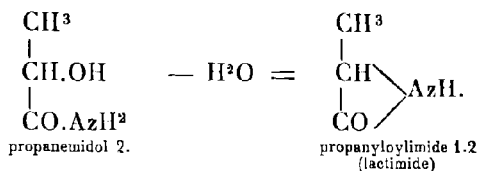


4° Les diamides peuvent, sous l'influence de la chaleur, donner naissance à des imides, par la perte d'une molécule d'ammoniaque :

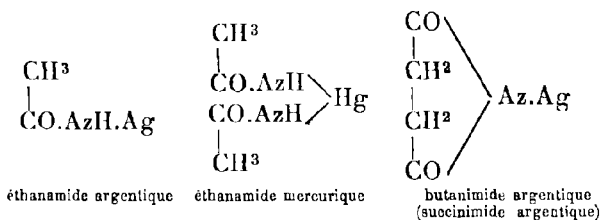


Les imides s'obtiennent encore par déshydratation des amides alcoo-

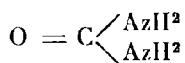
liques :



L'hydrogène des amides et des imides peut être remplacé par des métaux ou des radicaux hydrocarbonés monovalents; dans ce dernier cas, les corps qui se forment s'appellent *aminamides*, par exemple :



CARBODIAMIDE ou URÉE



Historique. — L'urée a été découverte par *Rouelle* (1773). *Wöhler* en réalisa la synthèse en 1828, et *Dumas*, en 1830, rapprocha l'urée de l'éthane-diamide (oxamide), en la considérant comme un diamide.

État naturel. — L'urée se trouve dans l'urine de l'homme et de plusieurs mammifères. L'homme élimine environ 40 grammes d'urée par jour. C'est un produit de désassimilation fourni par l'oxydation des substances azotées de l'organisme.

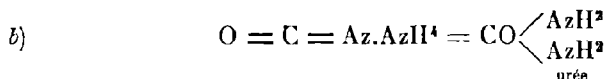
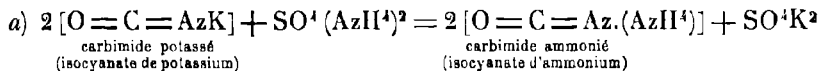
Préparation. — L'urée s'extrait de l'urine de l'homme de la manière suivante :

On concentre l'urine fraîche au bain-marie et on la traite par l'acide azotique. Il se forme ainsi de l'azotate d'urée qui, étant insoluble, s'isole par filtration. L'azotate d'urée est décolorée à chaud par du noir animal, puis traitée par du carbonate de baryum. L'azotate de baryum formé cristallise le premier. Les eaux mères concentrées déposent à leur tour des cristaux d'urée.

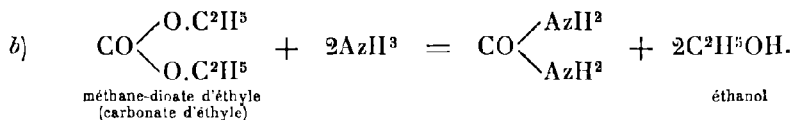
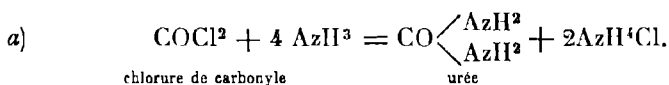
La synthèse de l'urée a été faite de la manière suivante :

1° En traitant le carbimide potassé (isocyanate de potassium) par le

sulfate d'ammonium, il se forme de l'urée par transposition moléculaire :

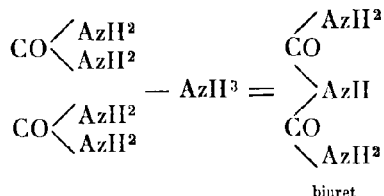


2° En traitant le chlorure de carbonyle ou le méthane-dioate d'éthyle (carbonate d'éthyle) par l'ammoniaque :

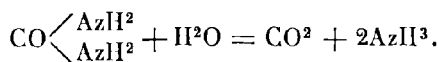


Propriétés. — L'urée cristallise en prismes rhomboïdaux allongés, elle a une saveur fraîche et salée, fond à 132° et se décompose à une température plus élevée.

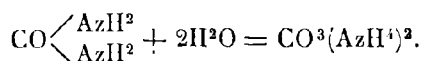
1° La chaleur la transforme en *biuret* (*Wiedemann*) :

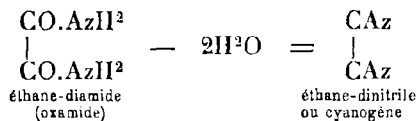


2° Les acides et les alcalis la décomposent sous l'influence de la chaleur de la manière suivante :



3° L'eau à 140° (en tubes scellés) ou le ferment *bacillus ureæ* (*Van Tieghem*, 1864) transforme l'urée en méthane dioate d'ammonium (carbonate).

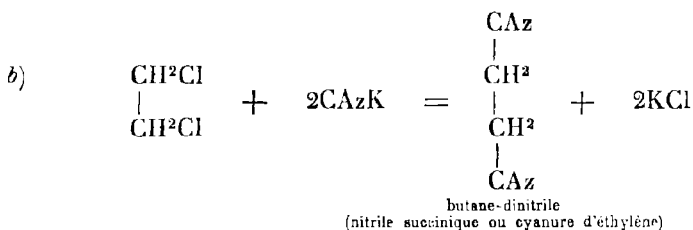
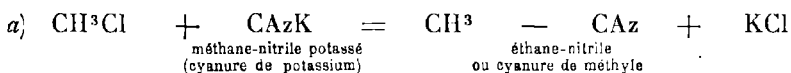




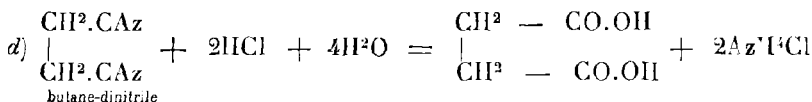
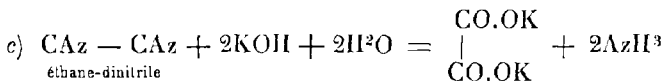
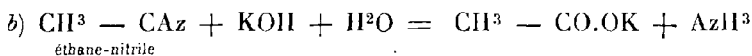
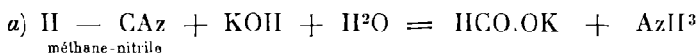
Cette formule montre que le premier amide possible, le *méthanamide* (formamide) nous donnerait par déshydratation le corps suivant nommé *acide cyanhydrique* :



2° En traitant les dérivés haloïdes des hydrocarbures par les cyanures alcalins :

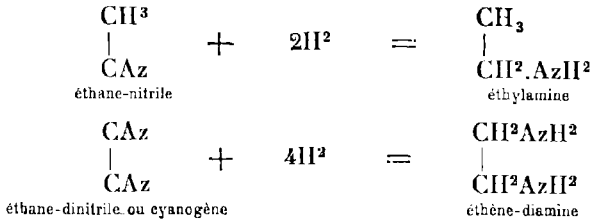


Propriétés. — Les nitriles traités par KOH ou par HCl et l'eau donnent des acides (réaction de *Péligot*) :



2° Les nitriles peuvent donner des amines par hydrogénation (réac-

tion de *Mendius*, 1862) :



ACIDE CYANHYDRIQUE

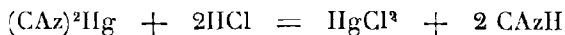
(méthane-nitrile ou nitrile formique)

Historique. — Ce corps a été découvert par *Scheele* (1782) qui l'a nommé *acide prussique*. En 1811, *Gay-Lussac* l'a préparé à l'état de pureté et a établi sa composition.

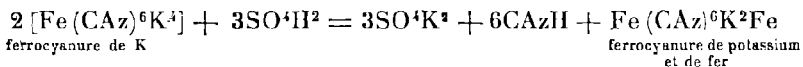
État naturel. — L'acide cyanhydrique est assez répandu dans le règne végétal : l'eau qui a été distillée avec les fleurs de pêcher, les feuilles de cerisier, de laurier-cerise, les noyaux de pêche, d'abricot, les amandes amères, la racine du *jatropha manihot*, etc., en contient une certaine quantité. L'acide cyanhydrique ne préexiste pas dans ces divers organes végétaux : il provient de la décomposition par l'eau d'un glucoside, l'*amygdaline*, qui, en présence d'un ferment soluble, la *synaptase*, se dédouble en glucose, phène-méthanal (essence d'amandes amères) et acide cyanhydrique.

Préparation. — On le prépare pur et anhydre.

1° En décomposant le cyanure de mercure par HCl (*Gay-Lussac*) ou par H²S (*Vauquelin*) :



2° En décomposant le ferrocyanure de potassium par SO⁴H² (*Pessina*) :



On fait passer les vapeurs qui se dégagent à l'ébullition dans un tube contenant CaCl² et on les condense dans un matras refroidi par un mélange de glace et de sel (*fig.* 252).

Ce procédé donne de l'acide aqueux, si l'on condense simplement les vapeurs de HCAz au moyen d'un réfrigérant descendant.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique est un liquide incolore, d'une odeur d'amandes amères très prononcée et extrêmement vénéneux. Il bout à 26°,5 et se solidifie à — 15°. Sa densité est 0,697 à 18°.

L'acide cyanhydrique anhydre et même ses solutions concentrées brûlent avec une flamme violacée.

Il se polymérise facilement en donnant du *triméthane-trinitrile* ou *acide tricyanhydrique* : $C^3Az^3H^3$. *Pelouze* l'a transformé en méthanoate d'ammonium par hydratation, et *Mendius* en méthylamine par hydrogénation.

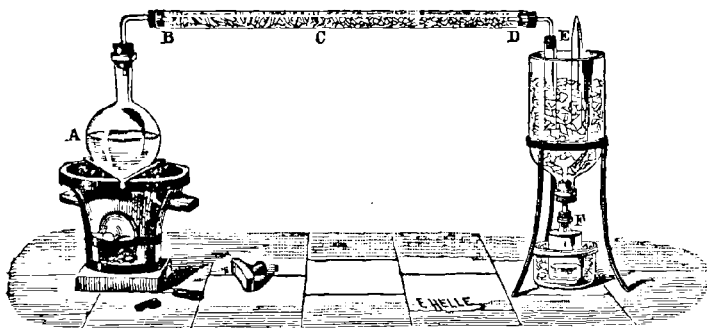


FIG. 252. — Préparation du méthane-nitrile.

Il donne de nombreux sels par substitution d'un métal à son hydrogène. Ces sels s'appellent *cyanures* et présentent une grande analogie avec les sels halogénés.

L'un des plus importants est :

Le *cyanure de potassium* (méthane-nitrile potassé), $CAzK$, que l'on obtient par la décomposition du ferrocyanure de potassium par la chaleur rouge. Il cristallise en cubes et fond au rouge. Sa solution est alcaline et se transforme avec le temps en méthanoate. Il est extrêmement vénéneux et forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc de cyanure d'argent, soluble dans un excès de cyanure de K.

Cyanures doubles. — L'acide cyanhydrique forme, en outre, un grand nombre de sels doubles.

Les uns, comme le cyanure double de K et Ag, sont facilement décomposés, et l'on peut toujours y reconnaître au moyen des réactifs appropriés la présence des deux métaux.

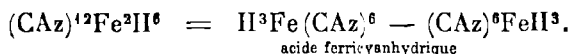
Les autres, au contraire, résistent mieux aux agents de décomposition; de plus, l'un des métaux n'y est plus décelé par ses réactifs ordinaires, à moins que la molécule ne soit détruite.

Parmi ces derniers, les plus importants sont les *ferrocyanures* et les *ferricyanures* qui sont produits par une polymérisation de l'acide cyanhydrique et dont la constitution a été indiquée par *Friedel* en 1887.

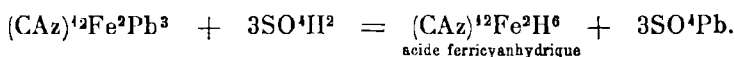
Les premiers de ces cyanures doubles sont formés par un acide particulier, l'*acide ferrocyanhydrique*.

En effet, quand on traite un ferrocyanure par l'acide chlorhydrique,

de l'union de deux molécules d'acide ferrocyanhydrique, qui perdent de l'hydrogène ; sa formule est la suivante :

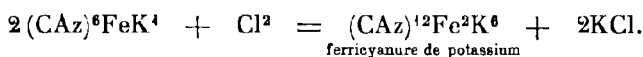


L'acide ferricyanhydrique s'obtient en traitant le ferricyanure de plomb par l'acide sulfurique ou HCl :

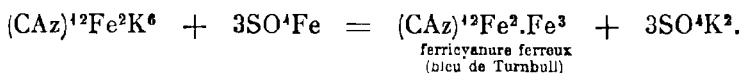


Cet acide est un corps instable, cristallisé en aiguilles de couleur brune.

Le *ferricyanure de potassium*, $(\text{CAz})^{12}\text{Fe}^2\text{K}^6$, s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution de ferrocyanure de potassium :



Le ferricyanure donne, par double décomposition, différents sels ; ainsi avec les sels ferreux il donne un précipité bleu, appelé *bleu de Turnbull*, tandis qu'avec les sels ferriques on n'obtient aucun précipité, mais seulement une coloration brune :



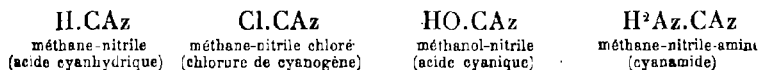
Emploi. — Le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium s'emploient comme réactifs dans les laboratoires, parce qu'ils donnent des précipités ou des colorations caractéristiques avec de nombreux métaux. Aucun de ces corps n'est vénéneux, ce qui prouve une fois de plus que dans cette catégorie de cyanures doubles le groupement des éléments n'est pas le même que dans les cyanures doubles de la première catégorie.

MÉTHANOL-NITRILE

(acide cyanique)

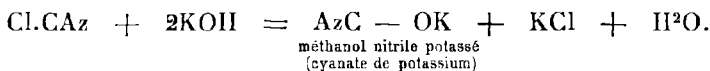


Les corps qui par leur constitution se rattachent au méthane-nitrile sont nombreux. Ainsi l'on connaît les suivants :

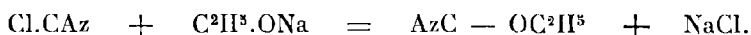


L'acide cyanique n'a pas été isolé à l'état de pureté, mais on connaît

un grand nombre de ses dérivés, ainsi :

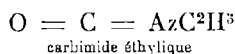
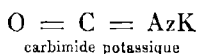


De même, en traitant Cl.CAz par l'éthanol sodé, on obtient le méthanol-nitrile éthylique ou cyanate d'éthyle :



L'oxyhydrile de l'acide cyanique peut être remplacé par le sulfhydrile (HS)¹, ce qui fournit un corps appelé *méthane-thiol-nitrile* (acide sulfocyanique) ; ce corps n'a pas été isolé ; mais on connaît l'un de ses dérivés les plus importants, le méthane-thiol-nitrile potassé (sulfocyanate de potassium), qui est le réactif des sels ferriques, avec lesquels il donne une coloration rouge de sang.

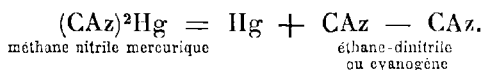
L'acide cyanique, qui a été découvert par Cloëz, en 1866, a pour isomère l'imide de l'urée ou *carbimide* (acide isocyanique) : $\text{O} = \text{C} = \text{AzH}$, découvert par Liebig et Wöhler (1822), avec lequel Wurtz (1848) a préparé les amines. Dans ce corps l'hydrogène soudé à l'azote peut être remplacé par un métal ou un radical monovalent, ce qui forme les *isocyanates*, isomères avec les cyanates, comme :



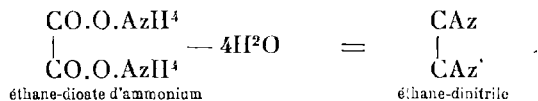
ÉTHANE-DINITRILE ou CYANOGENÈNE (Nitrile oxalique)



Ce corps a été préparé par Gay-Lussac (1811) en décomposant le cyanure de mercure par la chaleur :

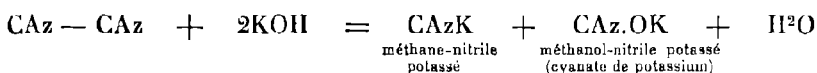


On peut encore l'obtenir par la distillation de l'éthane-dioate d'ammonium :

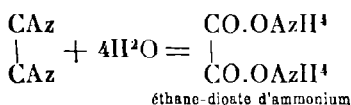


Le cyanogène est un gaz qui se liquéfie à -25° sous la pression normale ou à la température ordinaire sous la pression de 4 atmosphères. Il bout à 21° et cristallise à -34° . Il est extrêmement vénéneux et brûle avec une flamme pourpre. Il se combine directement au potassium, légèrement

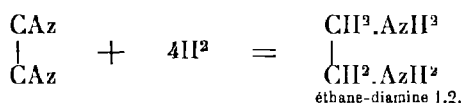
chauffé, et donne du cyanure de potassium. Traité par KOH, il donne du cyanure et du cyanate de potassium⁽¹⁾ :



Sa solution dans l'eau, abandonnée à la lumière, noircit en donnant plusieurs corps parmi lesquels on peut citer l'éthane-dioate d'ammonium :

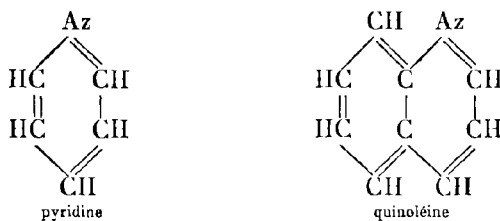


Le cyanogène, sous l'action de l'hydrogène naissant donne la diamine de l'éthanediol 1.2 (glycol) :



PYRIDINE et QUINOLÉINE

Parallèlement à la série du phène et du naphène se trouvent deux autres séries à peu près identiques aux premières, avec cette différence que les termes de ces séries sont des composés azotés, qui diffèrent théoriquement du phène, du naphène et de leurs homologues, parce qu'un groupe CH de la chaîne fermée est remplacé par l'azote. Les premiers termes de cette série sont : la *pyridine* et la *quinoléine* :



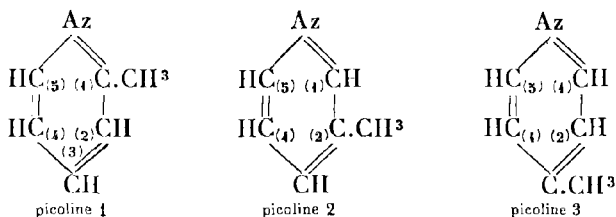
Ces deux corps peuvent éprouver des substitutions relativement à l'hydrogène qu'ils contiennent. Ainsi en remplaçant l'hydrogène par des radicaux hydrocarbonés on obtient leurs homologues, et en le rem-

⁽¹⁾ Cette réaction rapproche le cyanogène des éléments halogènes. Il se conduit en effet comme un radical monovalent ; aussi le représente-t-on par le symbole :

$$\text{Cy} = \text{CAz}.$$

plaçant par OH, O, CO.OH, etc., on arrive à des corps analogues à ceux qui dérivent du benzène.

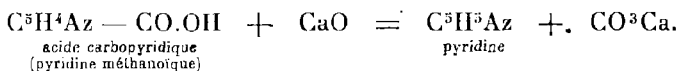
Les homologues présentent dans ces séries un grand nombre d'isomères : ainsi les produits monosubstitués de la pyridine, tels que la méthyl-pyridine (*picoline*), sont au nombre de trois, suivant les positions qu'occupe le groupe CH^3 vis-à-vis de l'azote :



Le nombre des isomères s'élève à sept pour la méthylquinoléine.

La *pyridine* est une substance liquide de densité 0,986 à 0°, qui bout à 116°,7. On l'extrait des huiles obtenues par la distillation de la corne, des os et d'autres substances organiques azotées, dans lesquelles elle se trouve avec plusieurs de ses homologues.

On l'obtient à l'état de pureté en distillant les acides carbopyridiques avec l'oxyde de calcium :



La *quinoléine* est un liquide de densité 1,095 à 20° qui bout à 239°. On l'obtient par la distillation des huiles d'os, des goudrons provenant de la distillation de la houille, ou en distillant avec KOH certains alcaloïdes, comme la cinchonine, la quinine, la strychnine, etc.

Les principaux dérivés connus de ces corps sont :

La pyridine monobromée	$\text{C}^5\text{H}^4\text{AzBr}$ (2)
Le dérivé sulfonique de la pyridine	$\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}(\text{SO}^3\text{H})$ (2)
L'acide carbopyridique ou acide nicotianique.	$\text{C}^5\text{H}^4\text{Az.CO.OH}$ (2)
L'acide pentacarbopyridique.	$\text{C}^5\text{Az}(\text{CO.OH})^5$
La pyridone	$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} - \text{CO} \\ \diagdown \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{AzH}$
La quinoléine bichlorée	$\text{C}^9\text{H}^5\text{AzCl}^2$ (1,2)
L'oxyquinoléine	$\text{C}^9\text{H}^6\text{Az}(\text{OH})$ (1)
L'acide carboquinoléique ou cinconique.	$\text{C}^9\text{H}^6\text{Az}(\text{CO.OH})$ (3)

ALCALOÏDES

Les alcaloïdes sont des composés azotés dont la constitution n'est pas encore bien connue. Ils se produisent soit dans les plantes (*alca-*

loïdes végétaux), soit dans le corps des animaux (*leucomaines*), soit pendant la putréfaction des matières organiques (*ptomaines*) ; enfin, quelques-uns ont été préparés par synthèse (*alcaloïdes artificiels*).

Des réactions par lesquelles on est arrivé à former synthétiquement certains alcaloïdes naturels aussi bien que des réactions que fournit la décomposition d'un grand nombre d'autres, on peut conclure que les alcaloïdes sont des corps complexes ayant toujours des fonctions multiples : phénols, alcools, éthers, acides, amines, amides, etc., substituées dans la chaîne de la pyridine, de la quinoléine et de leurs homologues.

Historique. — En 1792, *Fourcroy* observa le premier que l'eau dans laquelle avait séjourné de l'écorce de quinquina présentait une réaction alcaline et donnait au bout d'un certain temps un faible précipité. En 1804 *Séguin* découvrit une substance cristalline dans l'*opium*. *Sertuerner*, entre 1804 et 1817, parvint à isoler une substance découverte par *Séguin* : il la nomma *morphine* et la caractérisa comme une base alcaline, se rapprochant de l'ammoniaque. A partir de cette date, on commença à découvrir des alcaloïdes dans un grand nombre de plantes employées en médecine. Ainsi, en 1820, *Pelletier* et *Caentou* isolèrent la *quinine* de l'écorce de quinquina.

Les travaux de *Wurtz* et d'*Hofmann*, en 1849, sur les ammoniacques composées, la découverte faite en 1845 par *Gerhardt* de la *quinoléine* par la distillation de la quinine, de lastrychnine, etc., avec KOH ; enfin, la découverte des bases pyridiques faite par *Anderson*, en 1851, dans les huiles animales : toutes ces raisons engagèrent de plus belle les chimistes dans la voie de l'étude des alcaloïdes. Aussi aux nombreux alcaloïdes végétaux que l'on parvint à isoler vinrent s'ajouter les ptomaines découvertes en Italie par *Selmi* (1872) et les leucomaines découvertes par *Gaulier* (1886).

État naturel. — Dans les végétaux les alcaloïdes n'existent pas ordinairement libres. Ils s'y trouvent combinés avec divers acides organiques, ou encore avec le tannin ou ses analogues.

Ils se trouvent encore dans les liquides vénéneux sécrétés par divers animaux : les serpents, les scorpions, etc. Enfin, les liquides résultant de la putréfaction des cadavres contiennent des leucomaines et des ptomaines à l'état libre ou combinées avec divers acides.

Extraction des alcaloïdes. — La préparation des divers alcaloïdes naturels peut se faire de deux manières :

1° En faisant agir sur les plantes pulvérisées une base puissante,

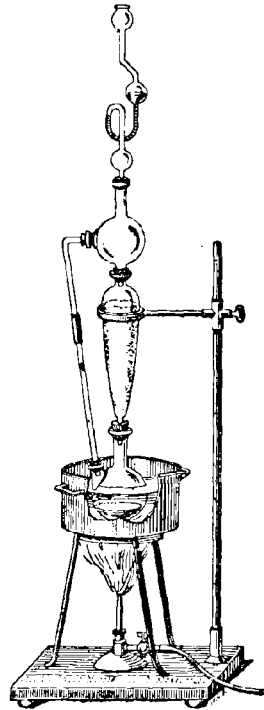


FIG. 253. — Appareil à déplacement.

comme l'hydrate de calcium, qui décompose les combinaisons que l'alcaloïde forme avec les divers acides organiques; l'alcaloïde mis en liberté est extrait par des dissolvants appropriés (benzène, chloroforme, éthanol, etc.), ou par distillation, s'il est volatil.

On peut réaliser en petit l'extraction d'un alcaloïde au moyen du digesteur de Payen (*fig.* 253). Dans une allonge on introduit la substance végétale mélangée d'hydrate de calcium et séchée, et on verse par dessus le dissolvant. L'allonge s'engage dans le col d'un ballon bitubulé que l'on chauffe au bain-marie et qui communique avec un ballon placé à la partie supérieure de l'allonge. De cette façon le dissolvant abandonne l'alcaloïde dissous et repasse plusieurs fois sur la substance contenue dans l'allonge.

2° On peut encore traiter la plante pulvérisée par l'acide sulfurique dilué, qui forme avec l'alcaloïde un sulfate soluble dans l'eau.

Cette solution, isolée par filtration du reste de la poudre, est traitée par KOH ou Ca (OH)² pour isoler l'alcaloïde.

Les alcaloïdes se divisent en deux classes, selon qu'ils sont composés seulement de carbone, d'hydrogène, et d'azote, ou de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Les premiers sont *volatils*; les alcaloïdes oxygénés sont *fixes*.

Les principaux alcaloïdes volatils sont les suivants :

Pipéridine.	C ⁵ H ¹⁴ Az	du poivre noir (<i>piper niger</i>).
Conicine.	C ⁸ H ¹⁷ Az	} de la ciguë vireuse (<i>cicuta virosa</i>).
Méthylconicine.	C ⁹ H ¹⁹ Az	
Nicotine.	C ¹⁰ H ¹⁴ Az ²	du tabac (<i>nicotiana tabacum</i>).
Cadavérine.	C ⁵ H ¹⁴ Az ²	} produites par la fermentation bactérienne.
Putrescine.	C ⁴ H ¹² Az ²	
Hydrocolidine.	C ⁸ H ¹³ Az	
Parvoline.	C ⁹ H ¹³ Az	
Corindine.	C ¹⁰ H ¹⁵ Az	

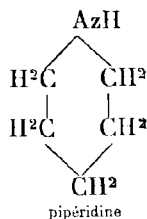
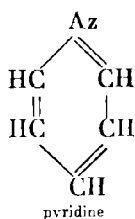
Parmi les alcaloïdes fixes les plus importants sont les suivants :

Atropine	C ¹⁷ H ²³ AzO ³	de l' <i>atropa belladona</i> .
Aconitine	C ³³ H ⁴³ AzO ¹²	de l' <i>aconitum napellus</i> .
Pipérine.	C ¹⁷ H ¹⁹ AzO ³	du <i>piper niger</i> (poivre).
Morphine.	C ¹⁷ H ¹⁹ AzO ³	} du <i>papaver somniferum</i> .
Pseudo-morphine.	C ¹⁷ H ¹⁹ AzO ⁴	
Apomorphine.	C ¹⁷ H ¹⁷ AzO ²	
Codéine.	C ¹⁸ H ²¹ AzO ³	
Thébaïne	C ¹⁹ H ²¹ AzO ³	
Papavérine	C ²⁰ H ²¹ AzO ⁴	
Laudanosine	C ²¹ H ²⁷ AzO ⁴	
Narcotine	C ²² H ²³ AzO ⁷	
Narcéine	C ²³ H ²⁹ AzO ⁹	
etc.		

Pilocarpine.		du <i>pilocarpus pennatifolius</i> .
Quinidine	$C^{20}H^{24}Az^2O^2$	} des <i>quinquinas</i> (rubiacées)
Quinicine	»	
Quinine	»	
Cinconine	$C^{19}H^{22}Az^2O$	
Cinconidine	»	
Cinconicine	»	
Paricine	$C^{16}H^{18}Az^2O$	
Homocinconidine	$C^{19}H^{22}Az^2O$	
Aricine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$	
etc.		
Strychnine	$C^{24}H^{22}Az^2O^2$	} de la <i>strychnos nux vomica</i> (strychnées).
Brucine	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$	
Muscarine.	$C^5 H^4 Az O^3$	} <i>ptomaines</i> .
Tiphotoxine.	$C^7 H^{17} Az O^2$	
Tétanine.	$C^{13}H^{32}Az^2O^4$	
etc.		

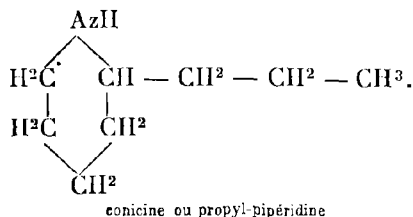
La *pipéridine* s'obtient en traitant la pipérine par KOH (*Cahours*) (voir *Pipérine*). Elle est liquide, possède des propriétés basiques prononcées et bout à 106°.

En 1884, *Ladenburg* a prouvé que la pipérine est de l'*hexahydropyridine*:



La *conicine* ou *cicutine* s'extrait du *conium maculatum*. On la trouve encore dans la ciguë avec la méthyl-conicine. Elle est très vénéneuse, bout à 167°, est dextrogyre et a pour densité 0,886.

Sa formule est C^8HAz^{17} . Elle est identique avec la propylpipéridine:

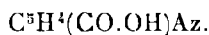


La synthèse en a été faite par *Ladenburg* en hydrogénant la propé-nyl-pipéridine.

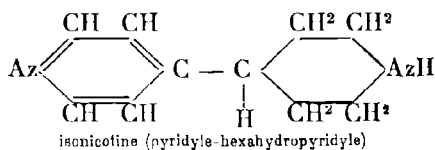
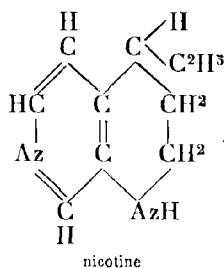
La conicine est le dernier terme de l'hydrogénation de la propylpyridine, homologue de la pyridine :



La *nicotine* se trouve dans les feuilles du tabac. Elle a une odeur désagréable, sa densité est 1,04 (à 15°), elle est soluble dans l'éthanol et bout à 241°. Elle est lévogyre et fortement alcaline. Par oxydation avec AzO^3H elle donne l'acide *carbopyridique* ou *nicotianique* :

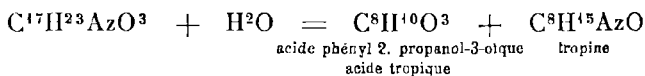


L'action du sodium sur la solution alcoolique de nicotine donne le dipipéridyle. La formule de constitution de la nicotine est la suivante (*Cahours et Etard*):

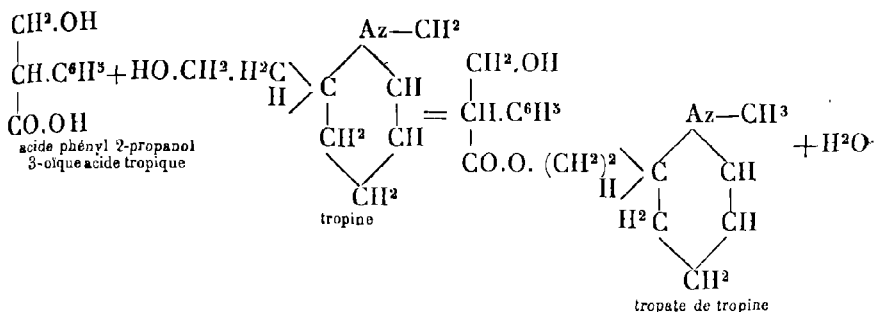


La nicotine se combine avec deux molécules d'acide chlorhydrique en donnant un sel neutre.

L'*atropine* se trouve dans l'*atropa belladonna*; elle cristallise en aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther et surtout dans l'éthanol. Elle est alcaline, a un goût amer et se combine facilement avec les acides. Elle fond à 90° et se volatilise à 140°. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, elle s'hydrate et se décompose de la manière suivante :



La synthèse de l'*atropine* a été faite, en 1879 (*Ladenburg et Rügheimer*), en combinant l'acide tropique avec la tropine.

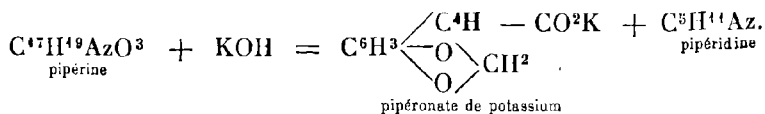


L'atropine est très vénéneuse, elle possède la propriété de dilater la pupille et produit la sécheresse de la gorge.

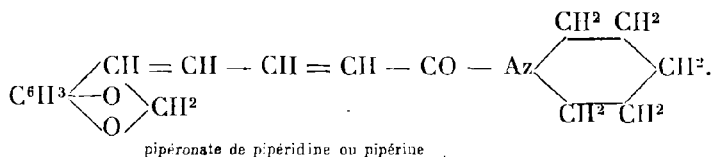
La *pipérine* a été extraite du poivre par *Ærsted* (1819), c'est une substance sans saveur, cristallisée en prismes clinorhombiques, fusibles à 128°.

C'est une base faible ; elle se dissout dans l'éthanol, l'éther et l'eau bouillante. Sa solution alcoolique a une saveur piquante et poivrée.

La pipérine est décomposée par KOH (en solution alcoolique), de la manière suivante (*von Babo* et *Keller*, 1836) :



La formule de la pipérine est la suivante :

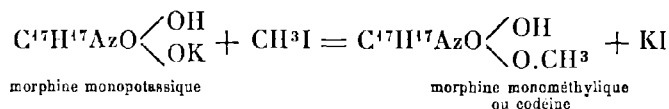


La *morphine* existe dans la proportion de 10-15 p. 100 dans l'opium de Smyrne, lequel est le suc desséché du pavot (*fig. 254, papaver somniferum*). Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits, sa saveur est amère; absorbée en petite quantité, elle possède des propriétés narcotiques.

Traitée à chaud par le zinc en poudre, elle donne le phénantrène. De ses réactions il résulte que sa molécule contient deux groupes oxhydriques, dont l'hydrogène peut être remplacé par le potassium ou être éthérifié par un radical hydrocarboné.

Ainsi *Grimaux*, en 1882, traitant une solution de morphine dans KOH

par CH_3I , a obtenu la codéine :



On connaît de même la méthylcodéine ou diméthylmorphine: $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{AzO}(\text{OCH}_3)^2$.

Sous l'action de la chaleur, la morphine perd H_2O en se transformant en *apomorphine*: $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$, qui est employée en médecine comme vomitif.

La morphine donne une coloration rouge avec AzO^3H et bleue avec AuCl^3 . Elle est très vénéneuse; son antidote est le café.

La *codéine* ou méthylmorphine cristallise en gros prismes orthorhombiques, fusibles à 150° , solubles dans l'éther. Elle est employée en médecine, elle est vénéneuse.

La *pilocarpine* s'extrait du *pilocarpus pennatifolius*. Elle est liquide, dextrogyre, soluble dans l'eau, l'éthanol et le chloroforme. Avec HCl et AzO^3H elle donne des sels bien cristallisés. Bouillie avec de l'eau, elle se décompose en triméthylamine et en acide pyridine-lactique (qui correspond à l'acide lactique de fermentation):

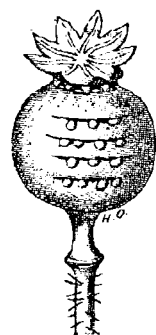
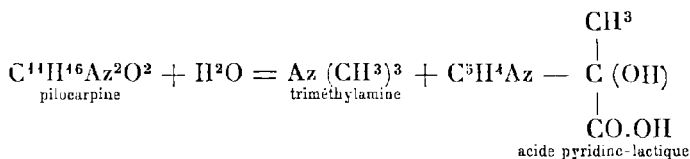
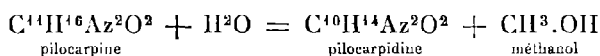


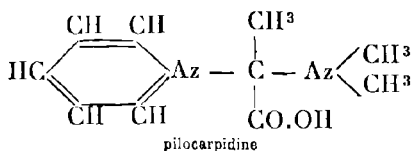
Fig. 254. — Papaver somniferum.

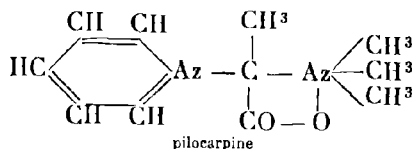


Les acides hydratent la pilocarpine en la transformant en *pilocarpidine* et méthanol:



La formule de constitution de ces corps est la suivante:





La pilocarpine provoque la transpiration et la salivation. Elle est très vénéneuse.

La *quinine* se trouve unie à d'autres alcaloïdes (cinchonine, cinchonidine, quinidine, etc.) dans les quinquinas (*cinchona calisaya*, *cinchona succirubra* et *c. huanuco*), qui poussent jusqu'à des altitudes de 1 600 à 2 500 mètres. L'écorce de ces arbres contient jusqu'à 1 p. 100 de quinine.

La quinine est une substance amorphe incolore et inodore, d'un goût très amer, elle fond à 177°. Dissoute dans les acides, elle est lévogyre. Sa solution dans l'eau est fortement alcaline et absorbe CO², en se transformant en carbonate de quinine soluble. Elle donne avec les acides des sels solubles, parmi lesquels les plus importants sont les *sulfates de quinine*:

Le *sulfate basique de quinine* ou *sulfate ordinaire*, C²⁰H²⁴(Az²O²)², SO⁴H² + 7H²O, cristallise en aiguilles prismatiques fines et soyeuses; il est efflorescent et perd à l'air 14,13 p. 100 de son poids. Il est difficilement soluble dans l'eau (1 partie de sulfate pour 581 parties d'eau à 15°).

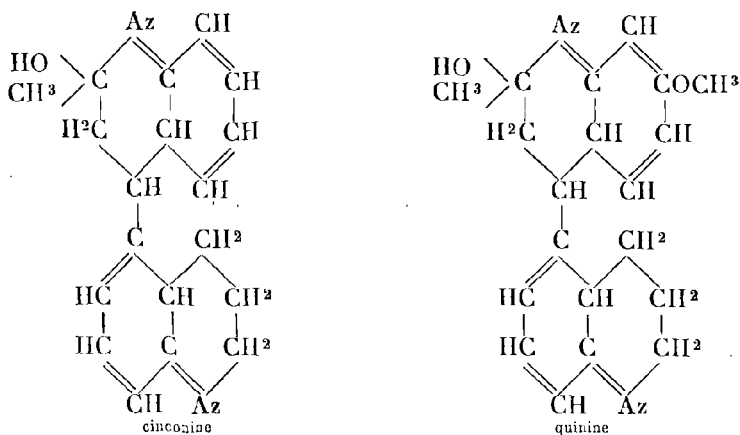
Il se dissout facilement dans l'eau acidulée par SO⁴H² en donnant le *sulfate neutre*. Cette solution est très amère.

Le sulfate basique est la forme sous laquelle on emploie habituellement la quinine en médecine.

Le *sulfate neutre de quinine* (improprement nommé sulfate acide): C²⁰H²⁴. (Az²O²), SO⁴H² + 8H²O se dissout très facilement dans l'eau et s'obtient en dissolvant le sulfate basique dans l'acide sulfurique. En distillant la quinine avec KOH on obtient la quinoléine, la méthylquinoléine (*lépidine*) et le méthanoate de potassium.

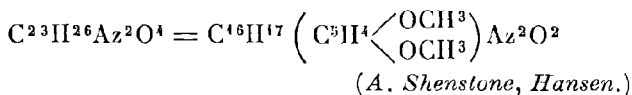
La quinine est de la méthylcinchonine, absolument comme la codéine est de la méthylmorphine.

Les formules de constitution de la quinine et de la cinchonine semblent être les suivantes:



La *strychnine*, $C_{21}H_{22}Az_2O_2$, s'extrait du *strychnos nux vomica*. C'est une substance solide, elle cristallise en octaèdres à base rectangulaire, est incolore, sans odeur, d'une saveur très amère. Elle fond à 284° et bout dans le vide à 270° ; elle est lévogyre, peu soluble dans l'eau, l'éthanol et l'éther, et extrêmement vénéneuse; distillée avec KOH en solution alcoolique, elle donne la quinoléine et ses homologues. Elle peut donner des produits de substitution; on connaît la mononitro et la dinitro-strychnine.

La *brucine* est de la *strychnine* dans laquelle 2H sont remplacés par 2 groupes ($O.CH^3$):



SUBSTANCES GÉLATINEUSES et ALBUMINEUSES

On trouve dans les liquides de l'économie animale et végétale, ainsi que dans les tissus organisés, des substances azotées complexes qui contiennent du soufre et du phosphore, et qui ne se rapprochent d'aucune des fonctions étudiées jusqu'à présent. Ces corps ont été étudiés dans ces derniers temps par *Schützenberger*. On obtient par leur distillation des substances variées: amides, amines et des composés de la série de la pyridine, en même temps que du sulfure et du cyanure d'ammonium. Elles se divisent en deux groupes:

1° Les *substances gélatineuses* ou *glutineuses* (colles), parmi lesquelles on peut citer les corps suivants:

La *gélatine*, qui existe dans les graines et spécialement dans le gluten du blé, et son isomère, l'*osséine*, qui se trouve dans les os.

L'éthanol la précipite de sa solution aqueuse, en donnant une masse

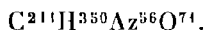
solide transparente, sans odeur ni saveur. Dissoute dans l'eau chaude, elle forme la *colle forte*. Elle perd cette propriété si on la fait bouillir avec de l'acide éthanôïque concentré ou avec de l'acide azotique. Le tannin précipite la gélatine de sa solution en formant avec elle une combinaison imputrescible : c'est pour cela que l'on emploie le tannin pour *tanner* les peaux, qui contiennent toujours de la gélatine.

Bouillie avec l'acide sulfurique, elle donne du glyocolle, de la leucine et d'autres acides amidiques, ainsi que des corps de la série pyridique.

Dans le commerce, on extrait la gélatine en faisant bouillir les os en vase clos (autoclaves). La colle de poisson (ichthyocolle) est de la gélatine pure que l'on retire de la membrane interne de la vessie natatoire de l'esturgeon. On la décolore par l'acide sulfurique. La colle ordinaire (colle forte) se fabrique avec des résidus de peaux, de cornes, etc.

La *chondrine* se prépare en faisant bouillir les cartilages et les tendons. Elle produit aussi de la colle par l'action de l'eau bouillante et se distingue de la première parce qu'elle est précipitée de sa solution aqueuse par l'alun, l'éthanoate de plomb et d'autres sels métalliques. Le chlorure de mercure ne la précipite pas comme la première et, si on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique, elle ne donne que de la leucine et pas de glyocolle.

2° Les *substances albuminoïdes*, qui se divisent en trois groupes : *albumine*, *fibrine* et *caséine*. *Schützenberger* leur donne comme formule générale :



Décomposées par $SO\ H^2$ ou $Ba(OH)^2$ à chaud, elles donnent du glyocolle, de la leucine, de l'acide aspartique, etc., et par fermentation putride elles donnent du phénol et des ptomaines.

a) Parmi les *albumines* on trouve les substances suivantes :

L'*albumine du blanc d'œuf*, qui se coagule à 72°, est précipitée par l'éthanoate de plomb et est dextrogyre. Elle se dissout dans les alcalis et se précipite par les acides, l'éthanol et l'éther. *Gauthier* (1869) et *Béchamp* ont prouvé que dans le blanc d'œuf il y a plusieurs sortes d'albumine, qui se distinguent les unes des autres par leur pouvoir rotatoire.

L'*albumine du sérum du sang* nommé *sérine* diffère de la première par son pouvoir rotatoire et par cette propriété que, injectée dans les veines d'un animal, elle est assimilée, tandis que la première est éliminée par les reins.

L'*albumine végétale* a une grande ressemblance avec l'albumine de l'œuf et se trouve dans le suc cellulaire des plantes. La *vitelline*, qui se trouve dissoute dans le jaune d'œuf, est un mélange d'albumine et de caséine.

b) Les *fibrines* se comportent, au point de vue chimique, comme l'albumine insoluble, dont elle se distingue par sa structure fibreuse et par la propriété qu'elle possède de décomposer l'eau oxygénée.

La *fibrine du sang* se coagule, quand le sang arrive au contact de l'air, en donnant une masse fibreuse élastique. Lorsqu'elle est séchée, elle devient dure et fragile, elle est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué.

La *fibrine des muscles*, nommée *myosine*, se trouve à l'état de dissolution dans la masse musculaire, d'où elle peut être précipitée par une solution diluée de chlorure de sodium.

La *fibrine végétale* existe dans le gluten des graines des céréales unie à la *glutine* (Rilthausen).

c) Les *caséines* comprennent les deux substances suivantes :

La *caséine du lait* semble être de l'albumine dissoute dans les alcalis. Les acides la précipitent, mais la chaleur ne la coagule qu'à 130°-140°.

La *caséine végétale*, nommée *légumine*, se trouve dans les graines des légumineuses ; elle est identique à la précédente et est précipitée par les acides.

Résolutions prises par la Commission internationale pour la réforme de la nomenclature chimique, réunie à Genève du 19 au 22 avril 1892.

1. — A côté des procédés habituels de nomenclature, il sera établi pour chaque composé organique un nom *officiel* permettant de le retrouver sous une rubrique unique dans les tables et dictionnaires.

La Commission exprime le vœu que les auteurs prennent l'habitude de mentionner dans leurs mémoires, entre parenthèses, le nom officiel à côté du nom choisi par eux.

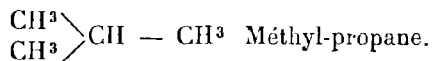
2. — On décide de ne s'occuper, pour le moment, que de la nomenclature des composés de constitution connue, et de remettre à plus tard la question des corps de constitution inconnue.

I. Hydrocarbures

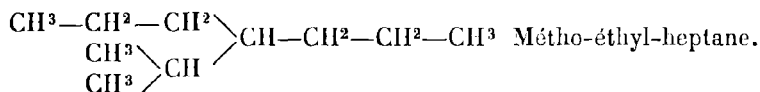
3. — La désinence *ane* est adoptée pour tous les hydrocarbures saturés.

4. — Les noms actuels des quatre premiers hydrocarbures normaux saturés (*méthane, éthane, propane, butane*) sont conservés ; on emploiera les noms tirés des nombres grecs pour ceux qui contiennent plus de quatre atomes de carbone.

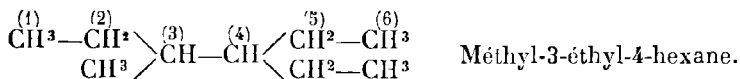
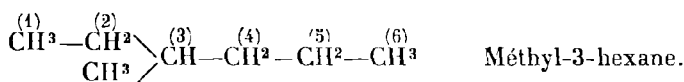
5. — Les hydrocarbures à chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des hydrocarbures normaux, et on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on puisse établir dans leur formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales.



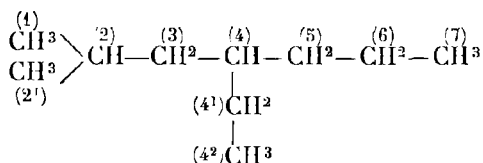
6. — Lorsqu'un radical hydrocarboné est introduit dans une chaîne latérale, on emploiera les préfixes *métho-*, *étho-*, etc., au lieu de *méthyl-*, *éthyl-*, ces derniers étant réservés pour les cas où la substitution se fait dans la chaîne principale.



7. — La position des chaînes latérales sera désignée par des chiffres indiquant celui des atomes de carbone de la chaîne principale auquel elles sont attachées. Le numérotage partira de l'extrémité de la chaîne principale la plus rapprochée d'une chaîne latérale. Dans le cas où les deux chaînes latérales les plus voisines des extrémités seraient placées symétriquement, la plus simple décidera du choix.



8. — Les atomes de carbone d'une chaîne latérale seront désignés par le même chiffre que l'atome de carbone auquel la chaîne est attachée. Ils porteront un indice qui fixera leur rang dans la chaîne latérale en partant du point d'attache.

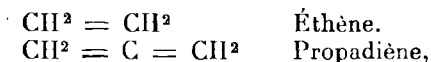


9. — Dans le cas de deux chaînes latérales attachées au même atome de carbone, l'ordre dans lequel ces chaînes seront énoncées correspondra à leur ordre de complication, et les indices de la plus simple seront accentués.

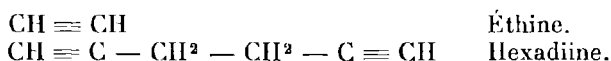
10. — Le même mode de numérotage est adopté pour les chaînes latérales reliées à des chaînes fermées.

11. — Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison *-ane* de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison *-ène* ; s'il y a deux

doubles liaisons, on terminera en *diène*; s'il y en a trois, en *triène*, etc.

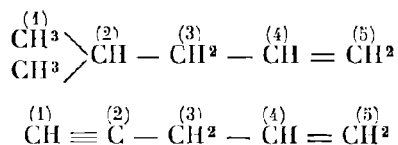


12. — Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront pareillement en *-îne*, *-diîne*, *-triîne*.

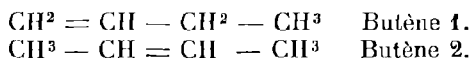


13. — S'il y a simultanément des doubles et triples liaisons, on emploiera les désinences *-énine*, *-diénine*, etc.

14. — Les hydrocarbures non saturés seront numérotés comme les hydrocarbures saturés correspondants. Dans le cas d'ambiguïté ou d'absence de chaîne latérale, on placera le n° 1 au carbone terminal le plus rapproché de la liaison de l'ordre le plus élevé.



15. — Si cela est nécessaire, la place de la double ou triple liaison sera indiquée par le numéro du premier atome de carbone sur lequel elle s'appuie.



16. — Les hydrocarbures saturés à chaîne fermée prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants de la série grasse précédés du préfixe *cyclo-* (cyclohexane pour hexaméthylène).

17. — Le numérotage des hydrocarbures est conservé pour tous leurs produits de substitution.

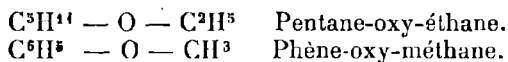
II. Fonctions

18. — On donnera aux *alcools* et *phénols* le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe *-ol* (méthanol, penténol).

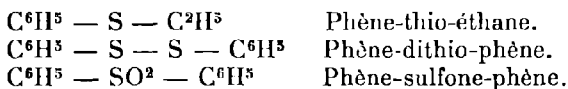
19. — Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera, entre le nom de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe, une des particules *di*, *tri*, *tétra*, indiquant l'atomicité (propane-triol pour glycérine, hexane-hexol pour mannite).

20. — Le nom de *mercaptan* est abandonné, et cette fonction exprimée par le suffixe *-thiol* (éthane-thiol).

21. — Les éthers-oxydes seront désignés par les noms des hydrocarbures qui les composent, reliés par la particule *-oxy-* (décision provisoire).



22. — Les sulfures seront désignés de même par la syllabe *-thio-*, intercalée entre les noms des carbures, les disulfures par *-dithio-*, les sulfones par *-sulfone-* (décision provisoire).



23. — Les *aldéhydes* seront caractérisés par le suffixe *-al*, ajouté au nom de l'hydrocarbure dont elles dérivent ; les aldéhydes sulfurés par le suffixe *-thial*.



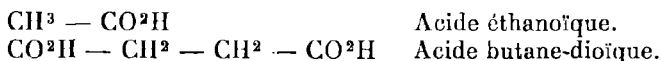
24. — Les *cétones* recevront la désinence *-one*.



Les dicétones, tricétones, thiocétones, seront désignés par les suffixes *-dione*, *-trione*, *-thione*.

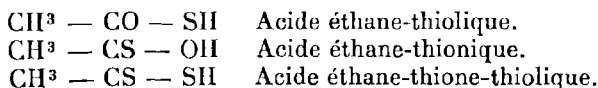
25. — La nomenclature actuelle des *quinones* est conservée.

26. — Le nom des *acides* monobasiques de la série grasse est tiré de celui de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe *-oïque*. On désignera de même les acides polybasiques par les terminaisons *-dioïque*, *trioïque*, *tétroïque*.

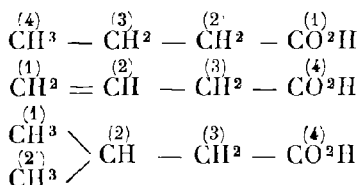


27. — Dans les acides de la série grasse, le carboxyle sera considéré comme faisant partie intégrante du squelette de carbone.

28. — Les acides dans lesquels un ou deux atomes de soufre remplacent autant d'atomes d'oxygène du carboxyle seront dénommés comme suit : le soufre simplement lié à l'atome de carbone sera désigné par *-thiol* ; si la liaison est double, on emploiera la particule *-thione-*.



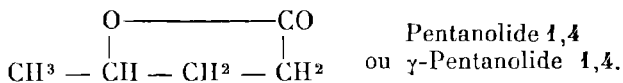
29. — Dans les acides monobasiques dont le squelette de carbone correspond à une chaîne normale ou symétrique, le carbone du carboxyle porte le n° 1. Dans les autres cas, on conserve le numérotage de l'hydrocarbure correspondant.



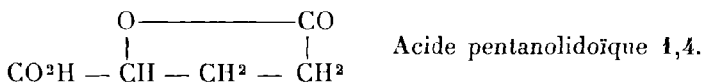
30. — On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers composés.

31. — Les anhydrides d'acides conservent leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants (anhydride éthanoïque).

32. — Les lactones seront désignés par le suffixe *-olide*. La position occupée, dans la chaîne principale, par l'oxygène alcoolique par rapport au carbonyle, pourra être exprimée par les lettres grecques α , β , γ , δ , à côté du numérotage habituel.



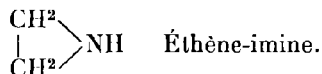
Les acides lactoniques dérivant d'acides bibasiques seront nommés comme les lactones dont ils dérivent, en ajoutant le suffixe *-oïque*.



33. — *Amines*: pas de changement pour les ammoniacs composés (éthylamine, éthylméthylamine, éthène-diamine). Lorsque le groupe NH^2 sera considéré comme groupe substituant, il sera exprimé par le préfixe *amino-*.

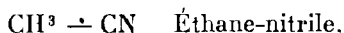


Les corps où le groupe bivalent NH ferme une chaîne composée de radicaux positifs, seront appelés *-imines*.



La Commission propose de nommer le groupe NH^2 *amigène*, et le groupe NH *imigène*.

fait partie de la chaîne principale, on fera suivre le nom de l'hydrocarbure du suffixe *-nitrile*.



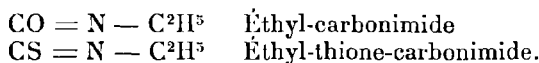
La question est laissée en suspens pour le cas où ce groupe fait partie d'une chaîne latérale.

Dans la série aromatique, on adopte le préfixe *ciano-*.



42. — *Carbylamines*. La nomenclature actuelle est conservée.

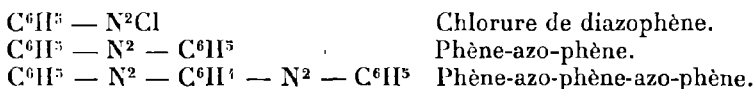
43. — *Éthers isocyaniques*. Suffixe *-carbonimide*.



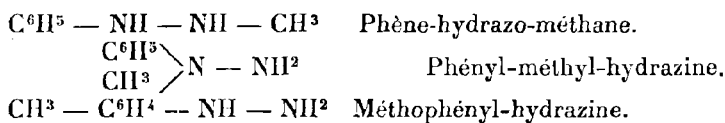
44. — *Cyanates*. Ce nom est réservé aux éthers véritables qui, par saponification, fournissent l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanate par celui de *thiocyanate*.

45. — *Dérivés nitrés*. Rien à changer à la nomenclature actuelle.

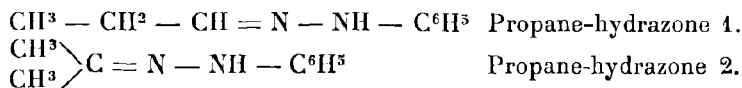
46. — *Dérivés azoïques*. Les dénominations *azo*, *diazo*, *hydrazo*, *azoxy*, sont conservées, mais le mode d'énonciation de ces composés est modifié comme suit :



47. — Les *hydrazines* symétriques sont considérées comme dérivés hydrazoïques et dénommées comme tels. Les hydrazines asymétriques sont désignées par les noms des radicaux qu'elles renferment, suivi du suffixe *-hydrazine*.



48. — Le nom des *hydrazones* est formé en remplaçant la terminaison *-al* ou *-one* des aldéhydes et des cétones par le suffixe *-hydrazone*.

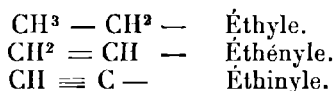


Le terme d'*osazone* est remplacé par celui de *dihydrazone*.

49. — Une discussion plus approfondie sur la nomenclature des composés à *fonction complexe* est ajournée, et l'étude de cette question est renvoyée à la Commission internationale, pour qu'elle prépare sur ce point un projet qui sera soumis à un prochain Congrès. La Commission devra chercher à concilier les exigences de la nomenclature parlée avec celles d'une terminologie applicable aux dictionnaires.

III. Radicaux

50. — Les noms des radicaux monovalents dérivant des hydrocarbures par élimination d'un atome d'hydrogène sont terminés en *-yle*. Cette désinence remplace la terminaison *-ane* pour les radicaux des hydrocarbures saturés ; elle est ajoutée au nom complet de l'hydrocarbure lorsque celui-ci n'est pas saturé.



51. — Les radicaux à fonction alcoolique, c'est-à-dire ceux qui dérivent des alcools par enlèvement d'un atome d'hydrogène uni directement au carbone, sont nommés en ajoutant *-ol* au radical de l'hydrocarbure correspondant.



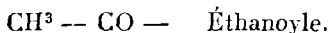
52. — Les radicaux des aldéhydes sont nommés comme ceux des alcools en remplaçant *-ol* par *-al*.



53. — Les radicaux des acides qui ont conservé la fonction acide, c'est-à-dire qui dérivent de l'acide correspondant par élimination d'un atome d'hydrogène lié au carbone, sont dénommés de même en remplaçant *-ol* par *oïque*.



Ceux, au contraire, qui dérivent de l'acide par enlèvement de l'oxydyle carboxylique sont dénommés en remplaçant la terminaison *-oïque* de l'acide par *-oyle*.



54. — Lorsque deux radicaux sont unis au même atome, le plus compliqué est énoncé le premier (phényl-éthyl-hydrazine, pentyl-méthylamine).

IV. Série aromatique

55. — Dans les dérivés aromatiques, et dans tous les corps renfermant une chaîne fermée, toutes les chaînes latérales seront considérées comme des groupes substituants.

C^6H^5-CHO	Phène-méthylal.
$C^6H^5-CH^2-CH^2OH$	Phène-éthylol.
$C^6H^5-CO^2H$	Acide phène-carbonique (ou -carboxylique).
$C^5H^3N(CO^2H)^2$	Acide pyridine-dicarbonique (ou -dicarboxylique).

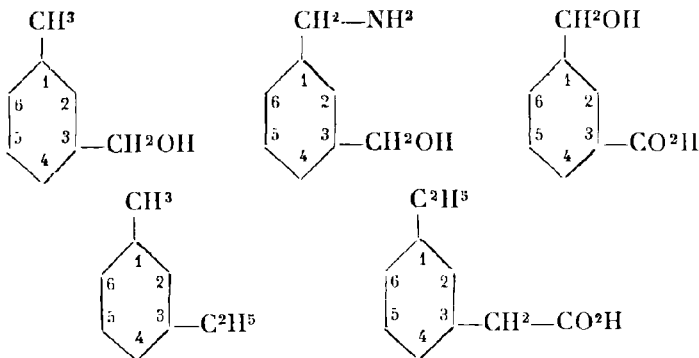
Les exigences de la langue décideront du choix entre ces deux dernières expressions.

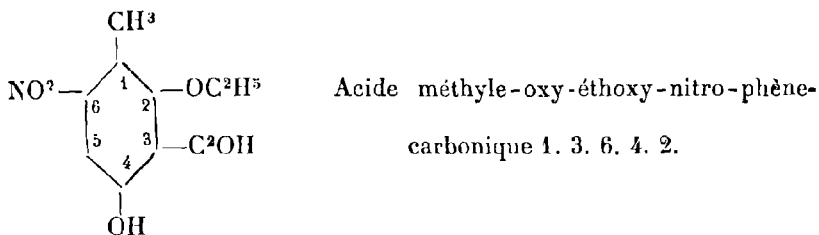
56. — Les atomes de carbone du noyau benzénique et les chaînes latérales qui s'y rattachent sont numérotés de 1 à 6.

57. — Dans un dérivé polysubstitué du benzène, on attribuera l'indice 1 au groupe substituant dans lequel l'atome lié directement au noyau a le poids atomique le moins élevé.

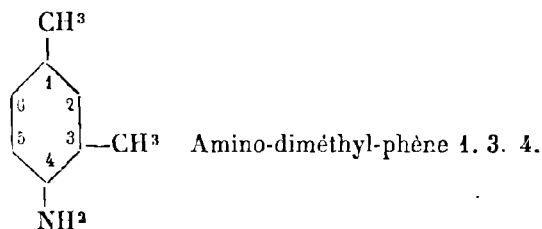
58. — La place 1 étant ainsi fixée, on énoncera successivement les indices des groupes en suivant l'ordre des poids croissants des atomes directement liés au noyau. En cas d'identité de deux atomes liés au noyau, on considérera les autres atomes du groupe en les classant suivant l'ordre des poids atomiques.

Dans le cas où il existe plusieurs chaînes latérales, on placera en première ligne celles qui ne renferment qu'un seul atome de carbone. Pour classer ces chaînes entre elles, on considérera si elles dérivent du groupe CH^3 par remplacement de 1 ou 3 atomes d'hydrogène, et, dans chacune de ces catégories, la modification qui entraînera le moindre accroissement du poids moléculaire passera la première; les chaînes à plusieurs atomes de carbone seront classées entre elles d'une manière analogue.

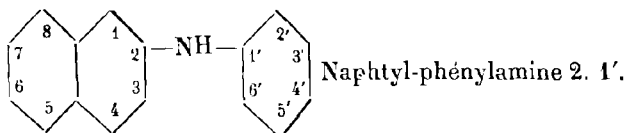




59. — Quand le même groupe substituant se répétera plusieurs fois, on adoptera, pour lui attribuer l'indice 1, celui qui donnera au groupe d'espèce différente énoncé ensuite l'indice le moins élevé.



60. — Lorsque deux noyaux benzéniques seront liés directement ou indirectement, les indices du noyau énoncé le dernier seront accentués.



61. — La discussion sur la nomenclature des corps renfermant des chaînes fermées non saturées est ajournée jusqu'au moment où la publication des idées de M. Armstrong sur ce sujet aura permis à la Commission de les comparer avec les propositions de M. Bouveault.

62. — La Commission invite les rédacteurs des grands journaux chimiques à s'entendre sur l'application des principes qu'elle a adoptés.

Aux personnes qui veulent se mettre plus au courant de la question de la nomenclature chimique nous pensons rendre un véritable service en ajoutant aux conclusions prises par le Congrès de Genève les indications suivantes :

En première ligne, il faut indiquer l'importante étude de M. A. COMERS: *Nomenclature chimique*, dans le *Dictionnaire de chimie de Wurtz*, II^e supplément, pages 1060-1076. — Ensuite, l'étude de M. FERD. FIEMANN: *Über die Beschlüsse des internationalen*,

in Genf vom 19 bis 22 April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur, dans les « *Berichte d.d. chemischen Ges.* », XXVI, page 1595.

Les conclusions du Congrès de Pau — section de chimie — sont contenues dans le volume de l'Association française pour l'avancement des sciences, 21^e session. Pau, 1892, pages 189-190. — A voir aussi: *La Nomenclature chimique du Congrès de Pau*, par A. COMBES. *Revue générale des sciences pures et appliquées*, n^o 17, 1892.

Les conclusions du Congrès de Besançon — section de chimie — qui a suivi celui de Lausanne, en Suisse, où M. GRAEBE, de Genève, avait proposé et fait adopter le mot *Phène* à la place de celui de *Benzène* (Association pour l'avancement des sciences, 22^e session. Besançon, 1893, pages 196-197).

NOTES BIOGRAPHIQUES
SUR
QUELQUES-UNS DES PLUS GRANDS CHIMISTES

Baeyer, Adolphe, né le 30 novembre 1835 à Berlin. Son père était un général prussien fort érudit. Il a débuté comme professeur à l'Académie commerciale de Berlin et a enseigné ensuite à l'Université de Strasbourg.



Il occupe actuellement à Munich la chaire de chimie qu'a illustrée le grand *Liébig*. C'est un des plus grands chimistes de l'Allemagne. Il a découvert les fluorescéines et le scatol, a introduit la poudre de zinc comme substance réductrice et a fait de nombreuses synthèses importantes : celles de l'oxy-indol, de l'isatine et du bleu d'indigo. Il a pris

une part des plus actives au dernier congrès de chimie (nomenclature chimique, Genève, 1892).

Balard, Antoine-Jérôme, né le 30 septembre 1802, à Montpellier, mort à Paris en avril 1876, a succédé à *Thénard* comme professeur de chimie à la Sorbonne et en 1850 a occupé la place de *Pelouze* au Collège de France.

Balard a découvert le brome en 1826 et a étudié spécialement les dérivés bromés et l'extraction des sels de l'eau de mer.

Berthelot, Marcellin-Pierre-Eugène, né le 29 octobre 1827 à Paris, est actuellement professeur au Collège de France, et secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences. Il a été ministre de l'Instruction publique en France. En 1848, en faisant la synthèse de l'éthine (acétylène), il a ouvert une voie nouvelle à la chimie organique, qui est en grande partie sa création.

Il est non seulement le plus grand chimiste de France, mais l'un des plus grands chimistes de notre temps. Depuis plus de vingt ans il se trouve à la tête des hommes qui ont créé la thermochimie. Ses principales publications sont les suivantes :

Chimie organique fondée sur la synthèse, 1860. *La synthèse chimique*, 1875. *Mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, 1879. *Les origines de l'alchimie*, 1885. *Chimie des anciens*, 1889. *La révolution chimique, Lavoisier*, 1890.

Berthelot a énoncé cette admirable vérité : « *La chimie crée l'objet de ses études.* »



Berthollet, Claude-Louis (comte de), né le 9 décembre 1748 à *Annecy*, (Savoie), mort le 6 novembre 1822 à *Arcueil*, près Paris. Il a étudié d'abord la médecine et en 1794 était professeur de chimie à l'École

normale et à l'École polytechnique de Paris. Il a été l'un des premiers membres de l'Académie et l'un des plus grands chimistes du commencement du siècle.

Dès 1785 il a partagé les vues du grand *Lavoisier* sur la nouvelle direction donnée à la chimie. Il a fait des recherches sur l'ammoniaque, l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré, le chlore et le fulminate d'argent. Il a découvert le chlorate de potassium et a formulé les lois, dites de Berthollet, suivant lesquelles se font les décompositions des sels.

Éléments de l'art de la teinture, 1791. *Recherches sur la loi d'affinité*, 1807. *Essai de statique chimique*, 1803.

Berzélius, Jöns Jacob, né le 29 août 1779 à Westerlösa (Ostgöthland), mort le 7 août 1848, à Stockholm. Il a étudié la médecine et a été quelque temps médecin militaire à Stockholm. En 1807 il fut nommé professeur de chimie et de pharmacie.

Il a créé la théorie électrochimique, a déterminé un grand nombre de poids atomiques et a simplifié les méthodes d'analyse.

Berzélius a été un professeur éminent et a produit des élèves comme: *Rose, Mitscherlich, Wöhler, Gmelin, Magnus, Arfvedson, Kolbe*, etc.

Bunsen, Robert-Wilhelm, né le 31 mars 1811 à Göttingen, a été nommé en 1836 professeur de chimie à Cassel, en 1838 à Marburg, en 1851 à Breslau, en 1852 à Heidelberg, où il vit retiré de la chaire depuis 1889. Ses travaux sont peu nombreux en chimie organique où il a cependant étudié le cacodyle et ses dérivés; mais il a été un des plus grands chercheurs en chimie analytique où il a introduit de nombreuses méthodes pour l'analyse des corps solides et des gaz.

En collaboration avec *G. Kirchhoff*, il a créé l'analyse spectrale et a découvert le *rubidium* et le *césium*. Ses travaux principaux sont:

Volumetrische Analyse, 1857. *Gasometrische Methoden*, 1857. *Chemische Analyse durch spectralbetrachtung mit Kirchhoff*, 1861. *Anleitung zur Untersuchung der Aschen und Mineral wasser*, 1875. *Flammenreactionen*, 1880.

Chevreul, Michel-Eugène, né le 29 août 1786 à Angers, mort à Paris le 9 avril 1889, à l'âge de 103 ans. En 1810 il fut nommé professeur de chimie à l'Institut de *Fourcroy*. Depuis 1826 jusqu'à sa mort il a été directeur de la manufacture des Gobelins à Paris, et de 1830 à 1879 il a professé la chimie au Muséum (Jardin des plantes). En 1813, il commença son travail sur la constitution des matières grasses; puis il s'occupa de nombreuses questions de chimie pure et appliquée et consacra plus de 20 années à l'étude physique et chimique de l'harmonie des couleurs. Il a en quelque sorte fondé la chimie agronomique, à laquelle il a donné une vive impulsion.

Il a fait partie de l'Académie des sciences pendant près de trois quarts de siècle.

Recherches chimiques sur les corps gras, 1823. Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels, 1864.

Dalton, John, né le 5 septembre 1766 à Eaglesfield (Cumberland), mort le 27 juillet 1844 à Manchester : a été professeur de physique et de mathématiques au New-College de Manchester ; il a fait de nombreuses conférences scientifiques en Angleterre et en Ecosse et s'est rendu célèbre par l'introduction de la théorie atomique et par la découverte de la loi *des proportions multiples*. *New system of chemical philosophy, 1808.*

Davy, Humphry, né le 17 décembre 1778 à Penzance (Cornouailles), mort le 29 mai 1829 à Genève, étudia d'abord la chirurgie et la pharmacie. En 1802 il fut professeur à l'Institut royal de Londres. Il voyagea beaucoup en France et en Italie et fit des travaux scientifiques de la plus grande importance.

L'électrochimie est sa création. C'est par l'électricité qu'il a isolé le potassium, le sodium, le magnésium, le calcium, le baryum, etc. Il a préparé le chlorure de carbonyle, l'hydrogène phosphoré solide, l'amalgame d'ammonium, et a prouvé qu'il existe des acides dépourvus d'oxygène (hydracides).

Il s'est occupé de chimie agricole et a inventé la lampe de sûreté employée dans les mines de houille.

Elements of chemical philosophy, 1810-1814.



Dumas, Jean-Baptiste, né le 14 juillet 1800 à Alais, mort à Cannes le 11 avril 1884. Il fut d'abord pharmacien à Genève, où il a publié des travaux sur le sang ; puis, sur le conseil de *Humboldt*, il vint à Paris en

1823. Il a été l'un des fondateurs de l'École centrale, en même temps que professeur à la Sorbonne et à la Faculté de médecine, et ministre de l'Agriculture et du Commerce de 1849 à 1852. Il a fait faire de grands progrès à la chimie organique, en réalisant de nombreuses synthèses et par l'introduction de la théorie de la substitution (1834).

Il a fait l'analyse de l'eau, de l'air, du bioxyde de carbone, a déterminé le poids atomique de l'iode, du phosphore, du soufre, du mercure, etc. C'est à lui que l'on doit la théorie des homologues.

Traité de chimie appliquée aux arts, 1828. *Leçons sur la philosophie chimique*, 1837.



Friedel, Charles, né à Strasbourg, le 12 mars 1832, professeur de chimie organique à la Sorbonne, où il a remplacé en 1885 son maître et ami *Wurtz*. Auparavant il était professeur de minéralogie à cette même Université. Il est membre de l'Académie des sciences et s'est illustré par des travaux extrêmement remarquables, tant dans le domaine de la minéralogie que dans celui de la chimie organique. Il a reproduit par voie artificielle un grand nombre de minéraux, tels que le quartz, le feldspath, etc., et a fait de nombreuses synthèses, en particulier la première synthèse de la glycérine, en collaboration avec *Silva*. Il faut citer encore la découverte du premier alcool secondaire, le propanol 2, l'étude des composés du silicium, faite avec *Crafts* et *Ladenburg*, etc. Par l'emploi du chlorure d'aluminium il a mis à la disposition des chimistes une des méthodes la fois les plus simples et les plus générales pour obtenir de nouveaux dérivés, particulièrement les composés à chaîne cyclique.

Le laboratoire qu'il dirige actuellement à la Sorbonne est le point de départ de nombreux et importants travaux de chimie organique.

C'est là que sont venues se former de nombreuses générations de chimistes de tous pays. *Friedel* a présidé le Congrès de chimie qui a siégé à Genève en 1892.

Cours de chimie organique : série grasse, 1887. Cours de chimie organique : série aromatique, 1887.

Gay-Lussac, Louis-Joseph, né le 6 décembre 1778 à Saint-Léonard, près de Limoges, mort le 9 mai 1850 à Paris. Il entra à l'École polytechnique en 1798 et, étant encore élève, à 24 ans, il présenta à l'Académie des sciences son travail sur la dilatation des gaz et des vapeurs. En 1808 il fut nommé professeur à la Sorbonne. *Liebig* fut un de ses élèves les plus illustres. Il découvrit le bore en 1808, étudia l'iode dans un mémoire resté un modèle de clarté et de précision. Il découvrit l'éthane-dinitrile (cyanogène) en 1815. Le 24 août 1804, en compagnie de *Biot*, il s'éleva en ballon à 4.000 mètres, et le 16 septembre de la même année il fit seul une ascension à 7.000 mètres dans le but de faire des observations scientifiques. En 1808 il formula la loi suivant laquelle les gaz se combinent. En 1832 il fut nommé professeur au Muséum.



Hoffmann, Auguste-Guillaume, né le 8 avril 1818 à Giesen, mort le 5 mai 1892 à Berlin, s'occupa d'abord de philosophie et de droit, puis il étudia la chimie avec *Liebig*. En 1845 il fut nommé professeur à Bonn, et en 1848 professeur au Royal College of Chemistry et à la Monnaie de Londres, d'où il passa à Berlin en 1865. Il prit une part

importante au développement de la chimie organique et étudia longtemps, en même temps que *Würtz*, les ammoniacques composées et les matières colorantes (anilines).

Hoffmann a été un des chimistes les plus éminents de l'Allemagne et s'est trouvé longtemps à la tête d'une pléiade de chimistes formés dans son laboratoire. Il s'est distingué également comme écrivain et a publié de remarquables biographies de chimistes, en particulier celles de *Würtz*, *Wöhler*, *Dumas*, et tout récemment *Griess*.

Kékulé, Auguste-Friederich, né le 7 septembre 1829 à Darmstadt, fut professeur à l'Université de Gand (1858-1865), puis à Bonn, où il s'illustra par ses travaux; en 1859 il introduisit en chimie, en prenant pour base la tétravalence du carbone, la théorie de la constitution du benzène, qui simplifia et rendit plus intéressante l'étude de la chimie organique. Par ses travaux, et surtout par ses vues théoriques, il a contribué d'une manière prodigieuse au développement de la chimie organique.

Lehrbuch der organischen Chemie, 1859. *Chemie der Benzol-derivaten*, 1867.



Lavoisier, Antoine-Laurent, né le 26 août 1743 à Paris, mort sur l'échafaud pendant la Terreur (8 mai 1794), est l'un des plus grands génies que la France ait produits et l'un de ceux dont l'humanité s'honore le plus. Avec *Lavoisier* la chimie a commencé à devenir une science; il l'a fait sortir de la voie obscure où se traînait jusqu'alors l'alchimie, pour montrer le rôle important qu'elle doit jouer dans la science et l'avenir grandiose auquel elle doit tendre. De nombreuses découvertes furent faites par lui dans un temps relativement court. Aussi l'illustre chimiste *Würtz* a-t-il pu dire avec raison (introduction

au *Dictionnaire de chimie*) que *la chimie est une science française*. C'est Lavoisier qui a introduit la balance dans les laboratoires et, par l'emploi de cet instrument, il a pu formuler la loi de la conservation de la matière : *Rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature*. Ses travaux sur l'oxygène, l'air, l'eau, la combustion et la respiration, font époque dans la science par la clarté du style et la profondeur de la pensée, en même temps que par l'exactitude des méthodes. La nomenclature moderne date également de lui.

Lavoisier aimait la science et la cultivait avec passion. Il était riche et occupait une haute situation dans son pays. Il faisait partie des *fermiers généraux*, chargés de recouvrer les impôts. Malgré son intégrité bien prouvée, il paya de sa vie le fait d'avoir succédé à d'autres fermiers moins scrupuleux que lui. La haine contre ces hommes fut si grande et si vivace que Lavoisier, qui est incontestablement l'un des plus grands génies qu'ait produits la France, n'a pas encore sa statue, bien qu'il soit absolument prouvé qu'il était un noble cœur, un caractère intègre, et par-dessus tout un admirateur passionné de la science et un chercheur infatigable.

On a retrouvé presque tous ses écrits et ses instruments qui, par les soins de M. Grimaux, chimiste d'élite, ont été exposés à Paris en 1889. La meilleure biographie de Lavoisier, dans laquelle on peut étudier la vie malheureusement trop courte de ce grand homme, est :

Lavoisier, 1743-1794, d'après sa correspondance, ses manuscrits, ses papiers de famille et d'autres documents inédits, par ÉDOUARD GRIMAUX, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, agrégé de la Faculté de médecine. Paris, 1888.

C'est en 1763 que Lavoisier commença à présenter ses travaux à l'Académie des sciences, qui eut ensuite l'honneur de le compter parmi ses membres; ils ne se terminèrent que le jour de sa mort. Il a été publié, par les ordres du ministère de l'Instruction publique, les *Œuvres de Lavoisier*. Paris, 1864, 4 volumes.

Lavoisier était admirablement secondé dans ses travaux et jusque dans son laboratoire par sa femme, qui tenait registre des recherches nouvelles et qui, après la mort de son époux, a publié un grand nombre de travaux inédits et interrompus par sa mort.

Pasteur, Louis, né le 27 décembre 1822 à Dôle (Jura), occupa en France et dans le monde scientifique la même situation qu'a eue Lavoisier au siècle dernier. En 1848 il fut professeur au Lycée de Dijon et de 1849 à 1854 à l'Université de Strasbourg. Ses premiers travaux sont relatifs à la cristallographie et à la polarisation rotatoire. Ils le conduisirent à l'étude des fermentations et de là à l'étude des organismes inférieurs qui produisent les maladies infectieuses (microbes). Par ses magnifiques travaux sur les fermentations, Pasteur n'a pas peu contribué à augmenter la richesse de la France.

C'est grâce à lui que l'on connaît des procédés scientifiques pour conserver les vins, la bière, fabriquer le vinaigre; c'est lui qui a indiqué la cause de la maladie des vers à soie, du rouget du porc, etc.

Les travaux qu'il a entrepris ensuite, par un enchaînement naturel d'idées, sur la rage et le charbon ont rendu son nom célèbre dans le monde entier. Il dirige actuellement l'Institut qui porte son nom et où l'on applique les résultats de ses recherches au traitement préservatif de la rage, en même temps que de nombreux élèves formés par Pasteur se livrent aux travaux de bactériologie les plus importants.

Étude sur le vinaigre, 1868. Étude sur le vin, 1872. Étude sur la bière, 1876.



Liebig, Justus, né le 15 mai 1803 à Darmstadt, mort le 18 avril 1873 à Munich, étudia d'abord la pharmacie, puis la chimie à Bonn, Erlangen et Munich. De 1822 à 1824 il fut envoyé à Paris, où se trouvaient réunis pour travailler *Mitscherlich, Gustave* et *Heinrich Roze, Runge*, etc. Paris possédait à cette époque une pléiade d'hommes de science illustres comme *Gay-Lussac, Thénard, Dulong, Chevreul, Vauquelin, Al. de Humboldt* qui habita longtemps la capitale de la France.

En 1824 il fut nommé professeur à l'Université de Giessen, où l'importance de ses travaux contribua à former une véritable école de chimie, à laquelle se formèrent : *Fehling, Frankland, Fresenius, Gerhardt, Hoffmann, H. Kopp, Muspratt, Regnault, Stenhouse, Strecker, Williamson, Würtz*, etc.

Il a trouvé le moyen de séparer le nickel du cobalt et a été l'un des promoteurs de la théorie des radicaux. Il a publié des travaux importants sur les cyanures et leur emploi dans la dorure et l'argenterie, ainsi que sur l'éthanal (aldéhyde éthylique). *Liebig* a pris également une part active aux progrès de la chimie physiologique.

Die chemie in ihren Anwendungen auf Agrikulture und Physiologie, 1876. *Organische chemie in ihren Anwendungen auf Physiologie und Pathologie*, 1846. *Chemische Briefe*, 1878. *Naturwissenschaftliche Briefe für moderne Landwirtschaft*, 1859. *Suppe für Säuglinge*. *Jahresberichte über die Fortschritte der chemie*, 1847-1857. *Handwörterbuch der reinen und angewandten chemie* (1842-1856). *Annalen der Chemie und Pharmacie* (1832.)



Mendelejeff, Demetrius, est un des plus grands chimistes de la Russie. Il est professeur à l'École polytechnique de Saint-Petersbourg, s'est aussi occupé de physique et a fait des recherches sur la capillarité. Après les essais de *Chancourtois* (1862), *Newlands* (1865) et de *Lothar Meyer* (1869), *Mendelejeff*, en 1869, proposa une classification des éléments d'après leurs poids atomiques.

Le *gallium*, découvert en 1875 par *Lecoq de Boisbaudran*, et le *germanium*, découvert en 1886 par *Winkler*, étaient prévus déjà dans son *Système périodique des éléments*. Son *Traité de chimie* a été récemment traduit en allemand (*Grundlagen der Chemie*, 1892, Leipzig).

Sainte-Claire Deville, né le 11 mars 1818 à Saint-Thomas (Antilles), mort le 1^{er} juillet 1881 à Paris, fut professeur à la Sorbonne et directeur du laboratoire de l'École normale; il s'est illustré par ses recherches sur la dissociation et sur l'aluminium, le silicium, le bore et le platine.

Scheele, Karl-Wilhelm, né le 19 décembre 1742 à Stralsund, mort

le 21 mai 1786 à Köping en Suède, passa toute sa vie, comme pharmacien, dans les conditions les plus modestes et fut à peu près inconnu de ses compatriotes. Quoiqu'il soit mort jeune, ses travaux sont si variés et si nombreux qu'il occupe après *Lavoisier* la première place parmi les chimistes du siècle passé. Il a découvert l'oxygène, le chlore, le fluorure de silicium, l'hydrogène arsénié, les acides du manganèse, du molybdène, du tungstène et de l'arsenic. Il fit en chimie organique de nombreuses découvertes ; la glycérine, l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide urique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide galique et l'acide tannique ont été isolés par lui.

Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, 1768.

Schützenberger, Paul, né en 1827 à Colmar, a été professeur à l'École industrielle de Mulhouse et jusqu'en 1870 à l'Université de Strasbourg. En 1876 il fut nommé professeur au Collège de France à la place de *Balard*. Il a publié de nombreux travaux parmi lesquels il faut citer en particulier : *Mémoire sur les matières albuminoïdes, 1879. Traité de chimie générale, 6 vol., 1879-1886.*



Würtz, Charles-Adolphe, né le 17 novembre 1817 à Strasbourg, mort le 12 mai 1884 à Paris, étudia la pharmacie et la médecine et fut élève de *Liebig, Balard* et *Dumas*.

Il succéda à *Dumas* dans la chaire de chimie à la Faculté de médecine de Paris, et en 1877 on créa pour lui une chaire de chimie organique à la Sorbonne.

Ce fut un professeur illustre et un travailleur infatigable. Il contribua puissamment au développement de la chimie organique et fut un ardent

défenseur et le promoteur en France de la théorie atomique. Il découvrit en 1849 les carbimides et les ammoniacques composées, en 1856 il prépara les glycols, puis l'aldol, etc.

Leçons de philosophie chimique, 1864. *La théorie atomique*, 1879. *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, 1868. *Traité élémentaire de chimie médicale*, 1864. *Traité de chimie biologique*, 1885.

Wähler, Friederich, né le 31 juillet 1800 à Eschersheim, près de Francfort-sur-Mein, mort le 23 septembre 1882 à Göttingen, étudia d'abord la médecine, puis la chimie avec *Gmelin* et *Berzélius*. Il fut professeur à l'École professionnelle de Berlin (1825-1831) et en 1836 fut nommé professeur à Cassel. Comme *Liebig*, il eut de nombreux élèves qui devinrent des chimistes éminents, tels *Beilstein*, *Fittig*, *Knopp*, *Kolbe*, *Limpricht*, *Scheerer*, *Staedeler*, etc.

Ses travaux embrassent la chimie minérale et la chimie organique ; c'est lui qui fit la première synthèse organique, celle de l'urée (1828) ; il a découvert l'azoture de bore, a isolé l'aluminium et a démontré l'analogie qui existe entre le silicium, le carbone et le titane.

Grundriss der Chemie, 1833. *Die Mineralanalyse in Beispielen*, 1861. *Lehrbuch der Chemie*.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

	Pages.
Quelle place occupe la chimie dans l'ensemble des connaissances humaines. — Matière. — Corps, leur classification. — Molécules, atomes, corps simples et corps composés. — Symboles, formules et équations chimiques. — Valence des atomes.....	1
Phénomènes et lois thermochimiques. — Réactions exothermiques. — Réac- tions endothermiques. — Dissociation. — Lois de la thermochimie	13
Distinction de la physique et de la chimie	22
Analyse. — Synthèse.....	23
Principe de la conservation de la matière. — Lois des combinaisons chimiques. — Poids moléculaires. — Poids atomiques	24
Table des corps simples. — Leur classification	37

CHIMIE INORGANIQUE

GROUPE I

Hydrogène	41
-----------------	----

GROUPE II. — MÉTALLOÏDES

Famille I

Fluor	55
Chlore. — Industrie du chlore. — Régénération du manganèse.....	56

	Pages.
Brome	65
Iode	67
Combinaisons des halogènes avec l'hydrogène.	
Acide fluorhydrique	70
Acide chlorhydrique	71
Acide bromhydrique	77
Acide iodhydrique	78
Combinaisons des halogènes entre eux	79
Famille II	
Oxygène ordinaire. — Ozone	80
Soufre. — Sélénium. — Tellure	91
Eau. — Eau oxygénée	97
Hydrogène sulfuré. — Bisulfure d'hydrogène	109
Combinaisons de Cl, Br, I, avec O et H	114
Anhydride hypochloreux. — Anhydride chloreux. — Acide hypochloreux. — Acide chlorique.	
Combinaisons de S avec O et H	117
Acide hydrosulfureux. — Acide sulfureux. — Bioxyde de soufre. — Acide sulfurique. — Acide disulfurique. — Anhydride sulfurique. — Acide hyposulfureux. — Série thionique.	
Famille III	
Azote. — Air atmosphérique	136
Phosphore	147
Arsenic. — Antimoine. — Bismuth	153
Combinaisons des corps de la Famille III avec H	156
Ammoniaque. — Hydroxylamine	157
Phosphures d'hydrogène. — Arséniures d'hydrogène	163
Combinaisons des corps de la Famille III avec ceux de la Famille I. — Chlorures de phosphore. — Chlorure d'azote	168
Combinaisons des corps de la Famille III avec O, et avec O et H	169
Composés de l'azote. — Acide hypoazoteux. — Acide azoteux. — Acide azotique. Protoxyde d'azote. — Bioxyde d'azote. — Trioxyde d'azote. — Tétraoxyde d'azote. — Pentoxyde d'azote	171
Composés du phosphore. — Acide hypophosphoreux. — Acide phosphoreux. — Acide orthophosphorique. — Acide métaphosphorique. — Acide diphosphorique. — Trioxyde de phosphore. — Pentoxyde de phosphore	182
Composés de l'arsenic. — Acide arsénieux. — Acide arsénique. — Trioxyde d'arsenic. — Pentoxyde d'arsenic	189

TABLE DES MATIÈRES

355

	Pages.
Recherche toxicologique de l'arsenic	192
Composés de l'antimoine et du bismuth	193

Famille IV

Carbone. — Silicium. — Étain	194
Combinaisons de ces corps avec H et les halogènes. — Avec O. — Avec O et H..	206
Composés du carbone. — Acide orthocarbonique. — Acide carbonique ordinaire. — Oxyde de carbone. — Bioxyde de carbone.....	209
Composés du silicium. — Acide orthosilicique. — Acide silicique ordinaire. — Bioxyde de silicium.....	219
Sulfure de carbone.....	222

Famille V

Bore. — Acide borique	223
-----------------------------	-----

GRUPE III. — MÉTAUX

Famille I

a) Métaux alcalins. — Considérations générales.....	227
Sodium. — Chlorure. — Bromure. — Iodure. — Hypochlorite. — Oxydes. — Hydrate. — Sulfates. — Azotate. — Carbonate. — Borate.....	229
Potassium. — Chlorure. — Bromure. — Iodure — Hypochlorite. — Chlorate. Oxydes. — Hydrate. — Azotate. — Poudre. — Carbonate.....	243
b) Argent. — Chlorure. — Iodure. — Oxydes. — Azotate.....	252

Famille II

a) Métaux alcalino-terreux	257
Calcium. — Chlorure. — Oxyde. — Hydrate. — Sulfate. — Phosphates. — Carbonate. — Silicate. — Verres.....	258
Strontium. — Baryum. — Oxydes. — Azotate.....	266
b) Magnésium. — Oxyde. — Sulfate. — Carbonate.....	267
c) Zinc. — Oxyde. — Sulfate.....	270
Cadmium.....	273
Mercure. — Chlorures. — Iodures. — Oxydes. — Sulfure. — Azotates. — Sulfates.	274
d) Cuivre. — Chlorures. — Sulfate. — Carbonates.....	279
Plomb. — Chlorure. — Iodure. — Sulfure. — Oxydes. — Carbonate	284

Famille III

a) Or. — Chlorure. — Oxyde.....	292
---------------------------------	-----

Famille IV

	Pages.
Considérations générales.....	294
a) Aluminium. — Chlorure. — Bromure. — Iodure. — Oxyde. — Hydrate. — Aluns. — Silicate. — Argiles.....	296
b) Chrome. — Chlorures. — Oxydes. — Chromates de potassium.....	306
c) Manganèse. — Chlorure. — Oxydes. — Permanganate de potassium.....	308
d) Fer. — Fontes. — Aciers. — Chlorures. — Oxydes. — Sulfures. — Sulfates. — Carbonate.....	309
Nickel. — Cobalt	320
e) Platine. — Chlorure.....	321
Coup d'œil général sur les éléments et leurs combinaisons.....	324
Acides. — Bases. — Sels.....	326
Lois de Berthollet.....	330
Classification des éléments.....	332
Système périodique des éléments.....	338

 CHIMIE ORGANIQUE

Notions préliminaires.....	339
Hydrocarbures	344
Nomenclature. — Radicaux hydrocarbonés.	
Hydrocarbures saturés. — C^nH^{2n+2}	351
Méthane.....	358
Hydrocarbures non saturés	360
Série C^nH^{2n} . — Éthène	»
» C^nH^{2n-2} . — Éthine	367
» C^nH^{2n-4}	373
» C^nH^{2n-6}	374
Constitution du phène. — Propriétés générales de ces carbures.....	375
Phène ou benzène.....	384
Série C^nH^{2n-8}	386
» C^nH^{2n-10}	»
» C^nH^{2n-12} . — Naphtène.....	»
» C^nH^{2n-14}	389
» C^nH^{2n-16}	»
» C^nH^{2n-18} . — Anthracène.....	390
Pétrole. — Gaz de l'éclairage	391

TABLE DES MATIÈRES

357

	Pages.
Combinaisons des hydrocarbures avec F, Cl, Br, I. — Méthane monochloré. —	
Éthane iodé. — Chloroforme. — Iodoforme.....	395
Composés organo-métalliques.....	400
Hydrates des hydrocarbures. — Alcools et Phénols.....	401

Alcools

Classification. — Propriétés générales.....	402
Alcools monoacides.	
<i>Alcools primaires</i>	409
Méthanol.....	411
Éthanol.....	412
<i>Alcools secondaires</i>	413
<i>Alcools tertiaires</i>	414
Alcools diacides ou glycols.....	419
Alcools triacides.	
Propane-triol (glycérine).....	418
Alcools tétracides.	
Érythrite.....	413
Alcools pentacides.	
Arabite. — Xylite. — Adonite.....	425
Alcools hexacides.	
Mannite. — Dulcite. — Sorbite.....	
Alcools heptacides ...	428

Phénols

Phénols monoacides.	
Phénol ordinaire.....	421
Phénols biacides.....	423
Phénols triacides. — Pyrogallol.....	434
Alphénols.....	425

Aldéhydes	
État naturel. — Préparation. — Propriétés générales.	
Éthanal.....	Pages. 43
Cétones	441
Quinones	444
Corps à fonctions mixtes	
446	
Monoses ou glucoses.	
Glucose. — Lévuiose.....	447
Bioses ou diglucoses (Saccharoses).	
Sucre de canne. — Lactose.....	450
Trioses ou triglucoses.	
454	
Alcools polyglucosiques.	
Amidon. — Cellulose.....	454
Fermentations.	
Fermentations alcoolique, acétique, lactique, putride.....	458
Acides	
Classification. — Préparation. — Propriétés.....	
459	
Acides monobasiques.	
Acide méthanoïque.....	467
» éthanoïque.....	468
» phène-méthanoïque (benzoïque).....	471
Acides bibasiques.	
Acide éthane-dioïque (oxalique).....	472
» butane-dioïque (succinique).....	473
» phène-diméthanoïque (phtalique).....	474
Acides-alcools. — Acides-phénols.	
Acide propanoloïque (lactique).....	476
» butanoloïque (malique).....	478
» butane-diol-dioïque (tartrique).....	480
» méthyl-pentanol-trioïque (citrique).....	485
» phénol-méthanoïque (salicylique).....	487
» phène-triol-méthanoïque (gallique).....	488
» tannique.....	489

Éthers

	Pages.
Éthane-oxy-éthane	491
Amines	493
Phénylamine. — Paraleucaniline	499
Triamine du triphénylméthane	500
Amines acides.	
Glycocolle. — Bétaïnes. — Névrine. — Lécitine	502
Hydrazines	504
Dérivés azoïques et diazoïques	505
Phosphines. — Arsines. — Stibines	506

Amides

Urée	507
Nitriles.	
Acide cyanhydrique. — Cyanures. — Méthanol-nitrile (acide cyanique). — Cyanogène	512
Pyridine et quinoléine	519

Alcaloïdes

Pipéridine. — Conicine. — Nicotine. — Atropine. — Pipérine. — Morphine. — Codéine. — Pilocarpine. — Quinine. — Strychnine. — Brucine	520
Substances gélatineuses et albumineuses	528
Résolutions prises par la Commission internationale pour la réforme de la nomenclature chimique (Congrès de Genève, avril 1892).....	530
Notes biographiques sur quelques-uns des plus grands chimistes....	541