

ABRÉGÉ
DE CHIMIE

L'IMP. SIMON RAISON ET COMP. RUE D'ÉPERFROID, 4.

A B R É G É
D E C H I M I E

PAR

H. DEBRAY

AVEC NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES

49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

1871

Droits de traduction et de reproduction réservés

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ABRÉGÉ

DE CHIMIE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

1. Phénomènes physiques et chimiques. — Les corps matériels qui nous entourent produisent sur nos sens des impressions variées, d'où résulte pour nous la connaissance de leurs *propriétés*. Ces propriétés éprouvent de nombreux changements, les uns temporaires, les autres permanents; les premiers sont désignés sous le nom de phénomènes physiques, les autres sont les phénomènes chimiques.

Si l'on chauffe une barre de fer supposée primitivement à la température de 0°, on voit sa longueur augmenter à mesure que sa température s'élève; si elle revient à la température de 0°, elle se raccourcit peu à peu et revient à sa longueur initiale. A ce moment, elle a repris toutes les propriétés dont elle jouissait avant l'expérience. Supposons, au contraire, qu'on expose une barre de fer à l'air humide, on la voit peu à peu se rouiller, c'est-à-dire se recouvrir d'une couche terreuse brunâtre, qu'on appelle la *rouille*; au bout d'un temps suffisant, tout le fer a disparu pour faire place à cette nouvelle matière. Ici le changement subi par le fer est profond et durable; la rouille n'a, en effet, ni l'éclat, ni la dureté, ni la ténacité, ni la malléabilité du fer; elle est terne, friable, et de faibles compressions la réduisent en poussière. C'est là le type du phénomène chimique, le phénomène de la variation de longueur du fer avec la température est le type du phénomène physique.

Si l'on examine avec attention les circonstances dans lesquelles le fer se transforme en rouille, on voit qu'il est nécessaire que ce métal se trouve

au contact de l'eau et de l'un des éléments de l'air que nous apprendrons bientôt à connaître, l'oxygène. On peut facilement démontrer par l'expérience l'existence du fer, de l'oxygène et de l'eau dans la rouille ; par conséquent l'altération éprouvée par le fer tient donc à ce que la matière qui le compose peut s'unir à la matière d'autres corps au contact desquels il est placé. Aussi le fer en se rouillant a-t-il augmenté de plus de la moitié de son poids. On peut donc définir le phénomène chimique un phénomène qui se produit au contact des corps, et d'où résulte un changement profond et durable dans leurs propriétés. Le phénomène physique résulte, au contraire, de l'action des forces telles que la pesanteur, ou des agents impondérables (chaleur, électricité, lumière) sur les corps matériels. Ceux-ci ne peuvent donc éprouver aucun changement appréciable dans leur composition intime ou dans leur poids.

La chimie a surtout pour but d'étudier les phénomènes chimiques ; mais il nous sera facile tout à l'heure de mieux préciser l'objet et l'étendue de cette science.

2. Corps simples, corps composés. — Il existe des corps *simples*, c'est-à-dire des corps dont on n'a pu jusqu'ici retirer qu'une seule espèce de matière, tels sont le fer, le mercure, etc., et ces corps, au

nombre de 64 connus aujourd'hui, forment en s'unissant entre eux, deux à deux, trois à trois, les nombreux corps composés répandus sur notre globe. On peut, par une expérience bien simple, mettre en évidence l'existence de corps composés. On introduit dans un petit tube de verre fermé à l'une de ses extrémités une poussière rouge, qu'on pourrait appeler *rouille de mercure*, puisqu'elle se forme à la surface de



Fig. 1.

ce métal quand on le chauffe au contact de l'air, mais que l'on désigne aujourd'hui sous le nom d'*oxyde de mercure*. On chauffe assez fortement le tube de verre sur des charbons ardents (fig. 1), et l'on voit bientôt se déposer sur les parois supérieures et froides du tube des gouttelettes

du mercure métallique. On constate également que l'air contenu primitivement dans le tube est remplacé par un gaz jouissant de la singulière propriété de rallumer, avec une petite explosion, une allumette présentant seulement quelques points en ignition. Si l'on continue l'expérience un temps suffisant, l'oxyde de mercure disparaît complètement, en se résolvant dans les deux matières dont nous venons de parler. L'oxyde de mercure est donc un corps composé. Si, au contraire, nous prenons le mercure, il nous sera impossible, à quelque épreuve que nous le soumettions, d'en tirer deux ou plusieurs matières; nous pourrions bien l'altérer au contact des autres substances, mais seulement en lui ajoutant quelque chose ou, comme on dit, en le combinant à d'autres corps. Mais alors le poids du mercure aura augmenté du poids des corps qui se sont combinés à sa propre matière.

Nous reconnaitrons donc le *corps composé* à ce caractère, qu'il est possible d'en retirer deux ou plusieurs matières distinctes dont la somme des poids représente le poids de la substance primitive. Nous reconnaitrons le *corps simple* à l'impossibilité où l'on est, dans l'état actuel de la science, de modifier ses propriétés d'une manière profonde sans lui ajouter quelque chose, c'est-à-dire sans augmenter son poids.

3. But de la chimie. — Le but de la chimie sera donc l'étude des corps simples et des combinaisons qu'ils forment entre eux. Cette étude se compose de deux parties distinctes : la première, purement physique, comprend la description des propriétés extérieures, couleur, éclat, densité, etc.; elle donne, en quelque sorte, le signalement du corps que l'on étudie; la seconde, bien plus étendue, fait connaître les réactions mutuelles des corps, simples ou composés : elle constitue la chimie proprement dite.

4. Constitution des corps, cohésion, affinité. — Les corps matériels peuvent toujours être divisés en un certain nombre de parties; c'est en cela que consiste cette propriété générale connue sous le nom de divisibilité de la matière. Théoriquement, il semble que la matière doive être indéfiniment divisible, puisque, si petit que soit un corps, nous pouvons, par la pensée, le supposer divisé en deux ou plusieurs parties; mais l'expérience nous conduit à une conclusion tout opposée; il est impossible, en effet, d'expliquer la plupart des lois qui régissent la matière, et notamment les lois des combinaisons chimiques, à moins d'admettre la matière indivisible au delà d'un certain terme.

On admet donc que les corps matériels sont composés de parties inséparables ou extrêmement petites, situées à de petites distances les unes des autres, et laissant par conséquent entre elles des intervalles égale-

ment très-petits que l'on désigne sous le nom de pores. On s'explique ainsi les propriétés générales des corps matériels telles que la compressibilité, l'élasticité, etc. Ces parties insécables ont reçu le nom d'*atomes*. Dans le fer, par exemple, les atomes sont maintenus dans leurs positions respectives par une force considérable que l'on appelle *cohésion*. On juge de l'intensité de cette force, qui existe dans tous les corps solides, par l'effort plus ou moins grand qu'il faut faire pour les rompre ou pour les réduire en poussière. Si nous pulvérisons un corps composé tel que l'oxyde de mercure, chaque grain de poussière, si impalpable qu'il soit, n'en possède pas moins la composition du corps tout entier ; c'est-à-dire qu'on en pourrait retirer, par la chaleur, du mercure et de l'oxygène dans la proportion où ils existent dans la masse totale.

La cohésion, que nous pouvons détruire par une force mécanique, s'exerce donc dans ce corps entre des parties qui sont elles-mêmes composées puisqu'elles contiennent du mercure et de l'oxygène. Pour expliquer ce fait, on admet qu'un certain nombre d'atomes des divers corps simples qui existent dans un composé, sont d'abord unis par une force particulière qu'on nomme *affinité*, et forment ainsi un groupement déterminé auquel on donne le nom de *molécule*. Ces molécules identiques sont réunies par la cohésion dans les corps solides composés.

Ainsi un petit cristal d'oxyde de mercure est formé d'un grand nombre de molécules d'oxyde de mercure, que la cohésion soude pour ainsi dire entre elles, et chaque molécule d'oxyde de mercure résulte de la réunion d'un atome de mercure et d'un atome d'oxygène, réunion qui s'effectue sous l'influence de l'*affinité*.

En résumé, on suppose dans les corps composés l'existence de deux forces, l'*affinité* qui lie entre eux les atomes dissemblables des corps simples pour en former des molécules et la *cohésion* qui ne s'exerce dans les solides qu'entre les parties similaires des corps, atomes ou molécules suivant que ces parties physiquement insécables sont simples ou composées.

COHÉSION. — CAUSES QUI LA FONT VARIER. — SES EFFETS.

5. **Action de la chaleur.** — La chaleur modifie la cohésion ; en général, les corps ont d'autant moins de cohésion qu'ils sont plus chauffés, et il arrive nécessairement un moment où leur cohésion devient nulle, puisqu'ils passent de l'état solide à l'état liquide ou gazeux. Il n'existe, en effet, qu'un petit nombre de corps qui n'aient pu encore

être fondus ou volatilisés, mais ces exceptions disparaissent peu à peu à mesure que les moyens d'obtenir de hautes températures se perfectionnent. Nous ne parlerons, bien entendu, que des corps indécomposables par la chaleur.

On trouve un exemple remarquable de la diminution de cohésion éprouvé par un corps solide lorsqu'on élève sa température dans le travail du fer. Ce métal, si résistant à froid, prend sous le marteau toutes les formes qu'on veut lui donner, lorsqu'il est suffisamment chauffé.

6. Dissolution. — On amène également les corps solides à l'état liquide, en les mettant au contact d'un liquide convenablement choisi. C'est ainsi, pour employer l'expression ordinairement usitée, que l'on fait fondre du sucre ou du sel de cuisine dans de l'eau, de la bougie stéarique dans l'alcool. Cette fusion particulière a reçu le nom de *dissolution*. On dit que le sucre se dissout dans l'eau, la bougie stéarique dans l'alcool. Pour une température déterminée, un liquide dissout une quantité déterminée d'une substance donnée; ainsi, par exemple, un litre d'eau à 0° dissout 103 grammes de salpêtre, à 25° la même quantité d'eau en dissout 535 grammes. Ces poids de salpêtre sont appelés *coefficients de solubilité* du salpêtre dans l'eau à 0° et à 35°. Le coefficient de solubilité d'une substance à une température donnée dans un liquide est donc le poids de cette substance qui se dissout dans un litre dans ce liquide, à cette température. Nous reviendrons sur ce sujet à propos des sels.

7. Cristallisation. — Lorsque la cause qui a détruit complètement la cohésion cesse d'agir, en général, les molécules se groupent de nouveau et forment des solides convexes terminés par des faces planes et de forme géométrique régulière, qu'on désigne sous le nom de *cristaux*. Ce passage de l'état liquide ou gazeux à l'état solide est appelé *cristallisation*.

8. Divers modes de cristallisation. — 1° *Par fusion.* — Si on laisse refroidir lentement une substance fondue, il se forme dans le sein de la masse liquide, sur les parois du vase qui la contient et à la surface, des cristaux souvent très-nets et très-volumineux, que l'on met en évidence en faisant écouler, à un moment donné, le liquide intérieur. Pour cela, quand on juge que la partie solidifiée est suffisante, on perce la surface de deux ouvertures: l'une pour l'écoulement du liquide, l'autre pour la rentrée de l'air qui doit prendre la place du fluide écoulé.

On fait d'ordinaire l'expérience sur le soufre ou sur le bismuth; dans

ce dernier cas, on perce les deux trous dans la couche supérieure au moyen d'un fer rougi.

2° *Par sublimation.* — Certains corps, comme l'arsenic, passent, sans fondre, de l'état liquide à l'état de vapeurs ; le refroidissement lent de ces vapeurs détermine la cristallisation. On fait l'expérience sur l'arsenic ; on introduit une certaine quantité de ce corps dans une cornue, de manière à la remplir au quart au plus. On chauffe sur des charbons ardents le fond de la cornue, l'arsenic se réduit en vapeurs qui vont se condenser sur les parois supérieures et dans le col de la cornue, et y forment une abondante cristallisation. On laisse refroidir la cornue et on la brise de manière à séparer le fond de la partie supérieure, où sont les cristaux.

On donne le nom de sublimation à ce passage direct de l'état solide à l'état de vapeurs ; de là le nom que porte cette méthode que l'on emploie pour obtenir un assez grand nombre de substances à l'état de cristaux.

3° *Par dissolution.* — Les matières solubles dans un liquide s'y dissolvent plus rapidement quand le liquide est chaud que lorsqu'il est froid ; très-souvent même la quantité de matière dissoute est d'autant plus considérable que la température de dissolution est plus élevée. Dans ce cas, le refroidissement du liquide saturé du sel, c'est-à-dire ayant dissous tout le sel qu'il peut dissoudre, à une température élevée amenant nécessairement le dépôt d'une partie de la matière, celle-ci se dépose sur les parois du vase, en cristaux d'autant plus volumineux que le refroidissement a été plus lent. La plupart des sels solubles dans l'eau peuvent y cristalliser de cette façon ; mais il en est quelques-uns, comme le sel de cuisine ou sel marin, qui ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid ; on ne les obtient cristallisés que par l'évaporation d'une portion du liquide préalablement saturé de sel. C'est de cette manière que, dans les pays chauds, on retire le sel marin de l'eau de la mer. La première méthode est connue sous le nom de *méthode par refroidissement*, la seconde sous le nom de *méthode par évaporation*.

9. **Systèmes cristallins.** — Chaque corps, en cristallisant, affecte des formes régulières qui lui sont particulières ; la connaissance de ces formes est du plus haut intérêt pour le chimiste, parce qu'elle suffit souvent à elle seule pour caractériser un corps. Nous ne pouvons dire ici que quelques mots de ce sujet important qui est du ressort de la cristallographie.

Les cristaux d'un même corps ne sont pas tous identiques, mais ils peuvent se rattacher à une *forme type*, dont ils dérivent tous par des modifications simples, réglées par la *loi de symétrie de Haüy*. Cette loi

peut s'énoncer ainsi : *une modification effectuée sur l'une des parties d'un cristal doit affecter de la même manière toutes les parties identiques de ce cristal*. Un exemple fera suffisamment comprendre l'application de cette loi. Supposons d'abord un cube (fig. 2) ; on peut le modifier en remplaçant un sommet par une facette triangulaire *abc*. Cette facette, devant également affecter les parties identiques du cristal, devra être également inclinée sur les trois faces du cube qui se coupent au point A ; de plus, les huit sommets du cube étant identiques, nous devons retrouver cette même facette à la place de chacun de ces sommets. Le solide ainsi obtenu n'est donc plus un cube, c'est un cubo-octaèdre, mais on dit qu'il appartient au *système cubique*. On entend, en effet, sous cette dénomination, *l'ensemble des formes qui peuvent dériver du cube par des modifications symétriques*.

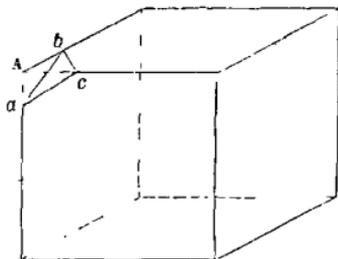


Fig. 2.

On sait, depuis Haüy, que toutes les formes cristallines sont comprises dans six systèmes cristallins, qui sont :

- 1° Le système du cube ;
- 2° Le système du prisme droit à base carrée ;
- 3° Le système du prisme droit à base rectangle ;
- 4° Le système du prisme hexagonal régulier ou système rhomboédrique ;
- 5° Le système du prisme oblique à base carrée ;
- 6° Le système du prisme oblique à base de parallélogramme.

10. **La cristallisation est un moyen de purifier les corps.**

— Ce n'est pas seulement pour étudier la forme des corps qu'on les fait cristalliser dans l'industrie, c'est surtout pour les purifier. Ainsi, par exemple, le salpêtre ou azotate de potasse brut contient parfois 25 p. 100 de matières étrangères. On le dissout dans l'eau chaude où il est extrêmement plus soluble qu'à la température ordinaire et on le laisse refroidir. Il se dépose alors en cristaux sur les parois du vase ; les impuretés restent surtout en dissolution dans le liquide qui les baigne auquel on donne le nom d'*eau mère*. Mais le cristal en se formant emprisonne toujours, entre ses lamelles, un peu de son *eau mère* et retient, par conséquent, des matières qui y sont dissoutes. Aussi pour obtenir les corps dans un état de pureté parfaite, il est nécessaire de les faire recristalliser plusieurs fois dans l'eau pure et d'agiter la liqueur pendant la cristallisation, afin d'empêcher la production de gros cristaux qui retiennent

naturellement plus d'eau mère sous le même poids que les petits.

Ce mode de purification est assez général, il n'est en défaut que dans le cas où les sels mélangés sont isomorphes.

11. Isomorphisme. — Deux corps sont dits isomorphes lorsque, présentant la même forme cristalline, ils peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions ⁴.

Nous pouvons citer comme exemple l'alun ordinaire et l'alun de chrome, qui, isolément, cristallisent dans le système cubique. Si l'on mélange, en effet, des dissolutions d'alun ordinaire et d'alun de chrome, on r'obtiendra qu'une seule espèce de cristaux cubiques, qui contiendront à la fois de l'alumine et de l'oxyde de chrome, dans des proportions quelconques.

Le sel marin et l'alun cristallisent tous deux dans le système cubique ; mais si l'on mélange deux dissolutions de ces corps, on obtiendra par évaporation deux espèces de cristaux cubiques ; les uns formés exclusivement de sel marin, les autres d'alun. Ces deux corps ne sont donc pas isomorphes, quoiqu'ils aient la même forme cristalline. On voit donc que l'isomorphisme suppose autre chose que l'identité des formes, mais aussi la même fonction chimique, c'est-à-dire la possibilité de se remplacer, molécule à molécule, dans des composés, sans qu'il en résulte de changement essentiel dans leurs propriétés.

La découverte de l'*isomorphisme* est due à Mitscherlich.

12. Dimorphisme. — Un même corps peut affecter deux formes cristallines incompatibles, c'est-à-dire appartenant à des systèmes différents. C'est en cela que consiste le *dimorphisme*.

Le carbonate de chaux est dans ce cas. On le trouve en Islande sous forme de rhomboédres volumineux, mais il peut aussi affecter la forme de prismes droits à base rectangle. Il constitue alors la variété connue sous le nom d'*arragonite*.

Le soufre fondu cristallise en prismes obliques à base carrée ; par évaporation dans le sulfure de carbone, on l'obtient en octaèdres, dérivant du prisme droit à base rectangle.

13. Polymorphisme. — Il y a même des substances qui sont polymorphes. Tel est l'oxyde de titane, qui cristallise sous trois formes incompatibles, c'est-à-dire appartenant à trois systèmes cristallins différents.

⁴ Les corps isomorphes composés ont la même composition chimique. Nous expliquerons ce qu'il faut entendre par là quand nous parlerons de la composition des sels.

DE L’AFFINITÉ. — CAUSES QUI LA FONT VARIER.

14. Affinité. — Les phénomènes chimiques s’accomplissent *comme s’il existait* entre les atomes des corps qui s’unissent, une attraction ou force particulière à laquelle on a donné le nom d’affinité; mais il n’est démontré nullement que l’affinité soit une force spéciale. Nous ne connaissons rien de sa nature intime, nous étudions seulement les circonstances dans lesquelles la combinaison s’effectue ou se détruit et les phénomènes qui accompagnent la formation ou la destruction des composés.

On emploie encore souvent le mot affinité pour représenter une qualité, c’est-à-dire la propriété possédée par certains corps de s’unir à d’autres corps et non à tous. Cette propriété se manifeste avec une énergie variable que nous mesurons d’une manière approximative par la chaleur dégagée au moment de la combinaison.

15. La combinaison ne s’effectue qu’au contact. — On voit bien rarement la combinaison s’effectuer entre corps solides, parce que le contact de leurs molécules, si parfait qu’il nous paraisse, est ordinairement insuffisant; mais si l’un des corps est liquide ou gazeux, ou si tous deux sont liquides ou gazeux, la combinaison se produit avec facilité, parce que la condition d’un contact parfait se trouve alors réalisée. On peut mettre en évidence la nécessité de cette condition dans l’acte de la combinaison en plongeant dans une dissolution de baryte contenue dans un verre à pied, une baguette imprégnée d’acide sulfurique; dès que le contact des deux corps a lieu, on voit à l’instant même le liquide se troubler; il s’y produit en effet une poussière ténue, qu’on appelle ordinairement *précipité*, qui est formée par la combinaison de l’acide sulfurique et de la baryte. Mais, si petite que soit la distance de l’extrémité de la baguette et de la surface de la dissolution de baryte, celle-ci conserve sa transparence.

16. Elle n’a lieu qu’à partir d’une température déterminée. — Le mercure ne s’altère pas au contact de l’oxygène de l’air à la température ordinaire; mais si l’on chauffe ce métal en présence de l’air à une température voisine de son ébullition, il se forme à la surface du métal des écailles cristallines rouges d’oxyde de mercure (*précipité per se*).

De même l’oxygène et l’hydrogène, qui sont les éléments de l’eau,

peuvent être mélangés dans la proportion même où ils entrent dans ce corps (2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène), sans qu'il y ait une combinaison; pour qu'elle ait lieu, il faut que le mélange soit porté à une température de 4 à 500° environ. Il y a donc, pour chaque mélange de deux corps susceptibles de se combiner, une certaine température au-dessous de laquelle leur union n'a pas lieu dans les circonstances de pression déterminées.

17. Quand deux corps se combinent, il y a, en général, dégagement de lumière et d'électricité. — On démontre facilement qu'il y a dégagement de chaleur et de lumière dans la combinaison en faisant chauffer dans un matras de verre à fond plat un mélange intime de 2 parties de cuivre en planures et de 1 partie de soufre en fleur, le soufre fond, et bientôt le mélange devient incandescent dans toute sa masse.

Il suffit d'ailleurs de faire remarquer que l'acte de la combustion des divers charbons ou du bois dans nos foyers, à l'aide duquel nous produisons la chaleur utilisée par l'homme de tant de manières différentes, est le résultat de la combinaison du carbone contenu dans ces matières, avec l'un des éléments de l'air, l'oxygène, dont le nom et la propriété principale ont déjà été indiqués plus haut.

Le phénomène de la combustion de l'huile ou du gaz est également un phénomène de combinaison; c'est à lui que nous devons la lumière avec laquelle nous nous éclairons pendant la nuit. Les piles électriques sont, comme on le sait, des sources puissantes d'électricité; elles doivent également leur action aux phénomènes chimiques qui se produisent dans leur intérieur.

Il faut remarquer que ce dégagement de chaleur et de lumière est d'autant plus considérable que les corps mis en présence ont des propriétés plus différentes. Ainsi, par exemple, le cuivre et l'argent peuvent être fondus ensemble sans qu'il en résulte à aucun moment un dégagement de chaleur sensible; le soufre, essentiellement différent par ses propriétés des métaux, se combine avec eux, ainsi que nous l'avons vu pour le cuivre, en produisant beaucoup de chaleur et de lumière.

18. Le composé a ordinairement des propriétés bien différentes des composants. — La rouille ne possède évidemment aucune des propriétés caractéristiques du fer, de l'oxygène et de l'eau qu'elle contient; le charbon et le soufre sont solides, sans odeur sensible; de leur combinaison résulte un liquide très-fluide, très-volatile et d'une odeur repoussante, connue sous le nom de sulfure de carbone. Le sel marin est formé par la combinaison d'un gaz verdâtre, doué d'une

odeur suffocante et très-dangereux à respirer (le chlore), et d'un métal (le sodium) blanc comme l'argent, quand il est récemment fondu, mais que l'air ou l'eau altèrent avec une extrême facilité, en donnant naissance à un produit très-caustique, pouvant ronger énergiquement les chairs ; néanmoins le sel marin ne présente aucune de ces fâcheuses propriétés ; il est même employé, comme on le sait, chez tous les peuples de la terre, comme l'assaisonnement indispensable de la plupart des aliments.

19. **Loi des proportions définies.** — La combinaison du plomb et du soufre peut nous servir d'exemple : si l'on chauffe ensemble dans un matras, ou mieux dans un petit creuset, 13 parties de plomb et 2 parties de soufre, l'union des deux corps a lieu avec dégagement de chaleur ; le creuset contient alors du sulfure de plomb ou *galène*, différent par toutes ses propriétés du soufre et du plomb. Il ne reste plus alors ni soufre ni plomb. Si l'on avait mis une plus grande quantité de soufre, 5 parties par exemple, pour 13 de plomb, une partie du soufre se serait volatilisée pendant la réaction, deux seulement se seraient combinées au plomb. Inversement, si l'on chauffait ensemble 2 parties de soufre et 20 parties de plomb par exemple, la réaction aurait encore lieu ; mais en laissant refroidir lentement la matière formée, on trouverait au fond du creuset les 7 parties de plomb en excès réunies en une seule masse (culot). Le sulfure de plomb résultant de l'union des 2 parties de soufre et des 13 de plomb, étant plus léger, se serait solidifié au-dessus. Toutefois il ne faut pas croire que deux corps ne puissent jamais s'unir que dans une seule proportion ; l'azote et l'oxygène peuvent se combiner dans cinq proportions différentes ; mais ce qu'il faut bien comprendre, c'est que les cinq corps qui résultent de cette action réciproque, bien distincts les uns des autres par l'ensemble de leurs propriétés, ont tous une composition particulière bien définie, qu'il nous est absolument impossible de faire varier, dans quelques circonstances que nous les produisons.

20. **Distinction entre le mélange et la combinaison.** — Il est facile maintenant d'établir une distinction bien nette entre le mélange et la combinaison. Dans le mélange, les proportions sont nécessairement quelconques, et de plus les corps y conservent leurs propriétés essentielles. Supposons en effet qu'on soit parvenu à broyer ensemble du soufre et du cuivre, de manière à obtenir une poussière impalpable dans laquelle l'œil ne distingue plus les fragments des deux corps, il nous sera toujours possible de mettre chacun d'eux en évidence, soit à l'aide d'un microscope suffisamment puissant, soit, dans le cas

particulier qui nous occupe, par des dissolvants appropriés; le sulfure de carbone, par exemple, dissoudra tout le soufre et laissera le cuivre divisé. Il n'en serait plus de même si l'on avait une combinaison de soufre et de cuivre; le microscope le plus puissant n'y montrerait rien d'hétérogène, et le sulfure de carbone ne dissoudrait plus trace du soufre qui est contenu.

21. Circonstances qui modifient l'affinité. — L'affinité peut être modifiée par un certain nombre de circonstances, dont les principales sont : la *chaleur*, la *lumière*, l'*électricité*.

1° *Influence de la chaleur.* — La chaleur détermine dans beaucoup de cas la combinaison des corps. On prend un mélange formé de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, contenu dans un flacon résistant à ouverture étroite; en approchant le goulot du flacon d'une bougie enflammée, on détermine la combinaison des deux gaz, d'où résulte une production de vapeur d'eau. On voit alors une flamme pâle sortir du goulot et une détonation, semblable à celle d'un coup de pistolet, se fait entendre. Il faut prendre la précaution, quand on fait cette expérience, d'envelopper le flacon d'un linge humide très-épais destiné à arrêter les éclats du verre, si l'appareil venait à se briser.

Mais une chaleur trop forte détruit en général toutes les combinaisons; ainsi l'eau est partiellement décomposée en hydrogène et oxygène à la température élevée à laquelle le platine commence à se ramollir.

Le mercure chauffé au contact de l'air, à une température voisine de l'ébullition, se combine avec l'oxygène de l'air. Si l'on chauffe la poudre rouge qui résulte de la combinaison à une température plus élevée, on la décompose et on régénère le mercure et l'oxygène.

2° *Influence de la lumière.* — La lumière détermine la combinaison d'un mélange, à volumes égaux, de chlore et d'hydrogène; à la lumière diffuse, l'union des deux corps est lente; elle est au contraire instantanée à la lumière solaire directe. L'art du photographe repose, au contraire, sur la singulière propriété possédée par la lumière de décomposer certains sels, et notamment les sels d'argent.

3° *Influence de l'électricité.* — Dans une éprouvette graduée (*fig. 5*), dont les parois sont traversées par deux fils de platine ayant leurs extrémités en regard, on introduit sur la cuve à mercure un mélange formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène; puis on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange; il se produit une explosion, le mercure s'abaisse d'abord, puis il remonte et remplit l'éprouvette; on voit alors les parois primitivement sèches de l'éprouvette ruisseler d'humidité. La combinaison des deux gaz a en effet formé de l'eau.

Si, au contraire, on fait passer dans le même tube, rempli de gaz ammoniac, une série continue d'étincelles, on voit le volume du gaz augmenter peu à peu jusqu'à devenir double; à ce moment il ne reste plus dans l'éprouvette qu'un mélange d'azote et d'hydrogène, qui sont les éléments du gaz ammoniac.

Le courant de la pile est l'un des moyens de décomposition les plus puissants que nous connaissons. A l'aide de la pile, nous décomposons un grand nombre de sels, et nous forçons, par exemple, les métaux qu'ils contiennent à se déposer sur des objets métalliques,

en couche d'épaisseur quelconque, sans altérer leur relief général. La galvanoplastie, la dorure et l'argenture sont fondées sur cette importante propriété.

4° *Influence des corps poreux.* — Dobeireiner constata en 1811 ce fait singulier en apparence, que l'action réciproque des corps était singulièrement modifiée par la présence de certains corps poreux, tels que la mousse de platine. On le constate ordinairement par l'expérience suivante : on attache un peu de cette mousse de platine à l'extrémité d'une tige métallique, au moyen d'un fil de même métal très-fin ; puis on fait descendre sur elle une éprouvette en verre contenant le mélange de 2 parties d'hydrogène et de 1 d'oxygène. On voit bientôt la mousse de platine devenir incandescente ; une vive explosion se fait alors entendre. En opérant avec une éprouvette épaisse assez large, on peut sans danger la tenir avec la main par la partie supérieure (fig. 4).

En remplaçant la mousse de platine par une poussière extrêmement ténue de ce métal, connue des chimistes sous le nom de *noir de platine*, on obtient presque instantanément le même effet. Il faut, dans ce cas, attacher à l'extrémité du fil un petit tampon d'amianté, que l'on saupoudre de noir de platine. Mais il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence d'une force particulière (action de présence) pour expliquer ces expériences. Les corps poreux, et en particulier la mousse de pla-

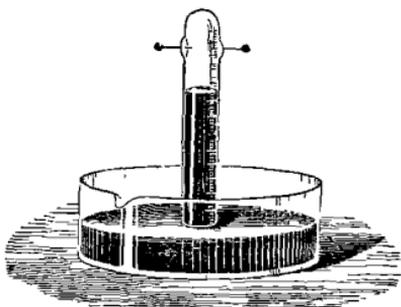


Fig. 3.

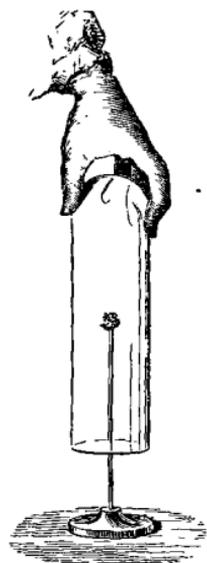


Fig. 4.

tine, ont la propriété de condenser les gaz dans leurs pores. Cette condensation dégage assez de chaleur pour faire rougir le platine qui détermine alors l'enflammation du mélange gazeux.

22. Lois des proportions multiples. — Nous avons dit que l'azote pouvait se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène pour former des produits caractérisés par des propriétés bien distinctes. Si nous cherchons les poids d'oxygène unis à une même quantité d'azote dans ces divers composés, nous trouvons que :

Le premier contient, pour 14 d'azote..	8 d'oxygène.
Le deuxième — 14 —	16 —
Le troisième — 14 —	24 —
Le quatrième — 14 —	32 —
Le cinquième — 14 —	40 —

On voit ainsi que les quantités d'oxygène pouvant s'unir à une même quantité d'azote sont entre elles dans des rapports simples, exprimés ici par les nombres 1, 2, 3, 4 et 5. C'est en cela que consiste la loi des proportions multiples que nous allons généraliser à l'aide d'autres exemples.

On connaît cinq composés du manganèse¹ formés de la manière suivante :

Le premier contient.. . . .	28 de manganèse et	8 d'oxygène.
Le deuxième —	28 —	12 —
Le troisième —	28 —	16 —
Le quatrième —	28 —	24 —
Le cinquième —	28 —	32 —

On voit que les quantités d'oxygène sont encore dans des rapports simples exprimés par les nombres 1, 3/2, 2, 3 et 7/2.

La loi des proportions multiples s'étend également aux matières résultant de l'union en plusieurs proportions de corps composés, comme les sels qui sont formés d'un acide et d'une base. Nous en donnerons seulement deux exemples.

La soude s'unit en trois proportions à l'acide carbonique; les trois sels qui en résultent contiennent :

Le premier.. . . .	51 de soude et	22 d'acide carbonique.
Le deuxième.. . . .	57 — et	55 —
Le troisième.. . . .	51 — et	44 —

¹ Nous avons omis à dessein un composé de manganèse et d'oxygène, formé de 28 de métal et de 10 2/5 d'oxygène, parce que ce composé doit être envisagé comme une combinaison du premier oxyde et du second. Il est donc inutile d'ajouter le rapport $\frac{10 \frac{2}{5}}{8}$ ou $\frac{4}{3}$ à ceux que nous venons d'énumérer.

Les quantités d'acide carbonique sont entre elles dans les rapports simples exprimés par les nombres 1, $\frac{3}{2}$ et 2.

L'acide azotique forme avec l'oxyde de mercure trois composés.

Le premier contient, pour 54 d'acide. . .	108	d'oxyde rouge de mercure.	
Le deuxième — 54 — . . .	216	—	—
Le troisième — 54 — . . .	324	—	—

Les quantités de base sont donc entre elles comme les nombres 1, 2, 5.

On peut donc énoncer d'une manière générale la loi des proportions multiples : quand deux corps (simples ou composés) se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant supposé fixe, les poids de l'autre seront entre eux dans des rapports simples exprimés par les nombres 1, $\frac{3}{2}$, 2, etc.

23. Lois de Gay-Lussac. — Un certain poids d'un corps composé contient toujours la même proportion des mêmes éléments. Ce fait général établi surtout par Proust est ordinairement connu sous le nom de *loi des proportions définies*. Mais les proportions des corps simples, dont la réunion constitue les corps composés, ne présentent pas ce rapport de simplicité qu'on est habitué à trouver dans les lois de la nature. Ainsi, par exemple, 103^{gr},5 de plomb et 16 grammes de soufre s'unissent pour former 119^{gr},5 d'un composé naturel bien défini, la galène. Si l'on considère, au lieu des poids, les volumes des gaz ou des vapeurs des corps simples combinés dans les corps composés, on arrive à des lois d'une simplicité remarquable, découvertes au commencement de ce siècle par Gay-Lussac. Voici la première :

Les volumes de deux gaz ou de vapeurs qui se combinent, mesurés à une même pression et à la même température, sont entre eux dans des rapports simples.

Les exemples qui suivent sont choisis de manière à mettre en évidence les rapports de volume les plus fréquents.

- 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène s'unissent pour former de l'acide chlorhydrique.
- 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène donnent de l'eau.
- 1 volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'hydrogène donnent de l'acide sulfhydrique.
- 1 volume d'azote et 5 volumes d'hydrogène donnent du gaz ammoniac.

La seconde loi est relative au rapport existant entre le volume des gaz ou des vapeurs combinés et le volume du gaz ou de la vapeur du corps résultant de leur union. On peut l'énoncer ainsi :

Le volume d'un gaz composé ou de la vapeur d'un corps composé est

toujours dans un rapport simple avec les volumes des gaz ou vapeurs qui le constituent (ces volumes étant supposés mesurés à la même température et à la même pression). Exemples :

- 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène donnent 2 volumes d'acide chlorhydrique.
- 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène donnent 2 volumes de vapeur d'eau.
- 1 volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'hydrogène donnent 2 volumes d'acide sulfhydrique.
- 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène donnent 2 volumes de gaz ammoniac.

Il ressort de ces exemples que si la combinaison s'effectue à volumes inégaux, il y a condensation, c'est-à-dire que le volume du composé est moindre que la somme des volumes des composants. Au contraire, si la combinaison s'effectue volume à volume, elle a généralement lieu sans condensation. La contraction est de $\frac{1}{3}$ du volume total quand les gaz se combinent dans le rapport de 1 à 2, comme cela a lieu dans l'eau; elle est de $\frac{1}{2}$ si ce rapport est exprimé par les nombres 1 à 3 (gaz ammoniac). Nous aurons l'occasion de faire ressortir toute la généralité de ces énoncés dans l'étude des gaz composés.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

24. Acides, bases, sels, corps neutres. — Nous désignons sous le nom d'*acides*, des corps tels que le vinaigre, le vitriol (acide sulfurique), ayant la propriété de rougir la teinture bleue de tournesol dans laquelle on les verse.

Les *bases* sont des composés oxygénés des métaux, dont le type est la potasse ou la soude. La dissolution de ces corps, versée dans la teinture de tournesol rougie par un acide, la ramène au bleu; la base détruit donc l'effet produit par l'acide, c'est ce qu'on exprime en disant qu'elle le neutralise.

Le produit résultant de l'union d'un acide et d'une base est un *sel*.

Enfin on désigne sous le nom de corps *neutres* ceux qui n'ont point d'action sur la teinture du tournesol, bleue ou rouge.

La teinture de tournesol ne permet de reconnaître un acide, une base ou un corps neutre, que si ces corps sont solubles dans l'eau; nous connaissons cependant beaucoup de bases et d'acides insolubles; nous verrons plus tard les caractères à l'aide desquels nous constatons leur

acidité ou leur basicité, quand nous étudierons les sels. Pour l'instant, acceptons la possibilité d'une telle distinction.

25. Nous connaissons aujourd'hui 64 corps simples. Aucune règle fixe n'a présidé à la formation de leurs noms. Les uns ont conservé le nom qu'ils portaient avant l'époque où Guyton de Morveau, de concert avec Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, posa les bases de la nomenclature actuelle (1787). Tels sont le fer le plomb, l'étain, etc. Beaucoup d'autres, découverts plus récemment, ont tiré leur nom de celui que porte leur composé le plus important ; tels sont le potassium, le sodium, le calcium, trouvés dans la potasse, la soude, la chaux. D'autres, enfin, portent un nom significatif, rappelant une propriété du corps ; ainsi le nom d'oxygène ($\delta\acute{\xi}\acute{o}\varsigma$, acide ; $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$, j'engendre) et celui d'azote (de α , privatif, et de $\zeta\omega\acute{\nu}$, vie).

Le nom d'un corps simple devrait avant tout être bref et sonore et se prêter facilement à la production de mots composés.

26. **Division des corps simples en métalloïdes et en métaux.** — Les métaux possèdent, quand ils sont en masse suffisante, un éclat particulier appelé *éclat métallique* ; ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité ; enfin, en s'unissant à l'oxygène, ils donnent naissance au moins à une base (24).

Les métalloïdes sont dépourvus de cet éclat, ils conduisent mal la chaleur et l'électricité ; enfin, et c'est là le caractère qui les sépare le plus nettement des métaux, ils ne forment jamais de bases en s'unissant à l'oxygène.

Nous connaissons 15 métalloïdes et 49 métaux. Les deux tableaux suivants contiennent les noms de ces corps, rangés par ordre alphabétique.

Métalloïdes.

Arsenic, As..	75,00	Chlore, Cl..	35,50	Phosphore, Ph.	31,00
Azote, Az..	14,00	Fluor, Fl..	19,00	Sélénium, Se.	59,75
Bore, Bo..	10,89	Hydrogène, H.	1,00	Silicium, Si..	21,00
Brome, Br..	80,00	Iode, I.	127,00	Soufre, S.	16,00
Carbone, C.	6,00	Oxygène, O.	8,00	Tellure, Te.	64,50

Métaux.

Aluminium, Al..	13,75	Iridium, Ir..	98,50	Rhodium, Rh.	52,16
Antimoine, Sb..	120,60	Lanthane, La..	48,00	Rubidium, Rb.	»
Argent, Ag..	108,00	Lithium, Li..	7,00	Ruthénium, Ru.	52,16
Baryum, Ba..	68,50	Magnésium, Mg..	12,00	Sodium, Na.	23,00
Bismuth, Bi..	106,43	Manganèse, Mn..	27,50	Strontium, St.	45,84
Cadmium, Cd..	56,00	Mercure, Hg..	100,00	Tantale, Ta.	92,29
Calcium, Ca..	28,00	Molybdène, Mo..	48,00	Terbium, Te.	»
Cérium, Ce..	47,25	Nickel, Ni..	29,50	Thallium, Tl..	»

Chrome, Cr..	26,28	Niobium, »	»	Thorium, Th..	59,50
Cobalt, Co..	29,50	Or, Au..	98,20	Titane, Ti..	25,10
Cæsium, Cs..	»	Osmium, Os..	99,50	Tungstène, W..	92,00
Cuivre, Cu..	31,75	Palladium, Pd..	53,25	Uranium, U..	60,00
Didyme, Di..	»	Pelopium, »	»	Vanadium, Vn..	68,46
Erbium, Er..	»	Platine, Pt..	98,50	Ytrium, Y..	52,18
Étain, Sn..	59,00	Plomb, Pb..	103,50	Zinc, Zn..	35,00
Fer, Fe..	28,00	Potassium, K..	39,14	Zirconium, Zr..	33,58
Glucinium, Gl..	6,96				

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

Les corps simples, en s'unissant entre eux, peuvent donner naissance à un grand nombre de composés qu'on a voulu désigner par des noms significatifs, c'est-à-dire capables de rappeler à l'esprit la composition et les propriétés principales de ces corps. Voici la marche qu'on a suivie pour arriver à ce but important.

Nomenclature des composés binaires.

27. Supposons qu'il s'agisse d'un composé binaire, formé de chlore et de plomb, on lui donne le nom de *chlorure de plomb*, c'est-à-dire que l'on fait suivre de la terminaison *ure* le radical du mot chlore, on ajoute ensuite le nom du métal uni au chlore. On comprend alors ce que c'est que du chlorure de cuivre, du chlorure d'argent. Le nom de chlore ainsi modifié spécifie donc le genre du composé, le nom du métal détermine l'espèce.

Le sulfure de fer est un composé de soufre et de fer ; on a pris le radical du mot latin *sulfur* pour éviter le nom peu euphonique de *sulfure de fer*. On dit aussi phosphore de zinc, par abréviation, au lieu de phosphore de zinc ; il ne peut évidemment en résulter de confusion.

Personne n'appelle le composé de chlore et de plomb plombure de chlore ; on convient, en effet, de mettre le premier, en le modifiant par la terminaison *ure*, le nom du corps électro-négatif ; le corps électro-positif s'écrit toujours le second. Voici, d'ailleurs, ce qu'il faut entendre sous ces dénominations. Le chlorure de plomb est décomposé par le courant de la pile en chlore qui se rend au pôle positif et en plomb métallique qui va au pôle négatif. On convient d'appeler *électro-négatifs* les corps qui se rendent au pôle positif de la pile, et *électro-positifs* ceux qui vont au pôle négatif.

Remarquons que ces dénominations de corps électro-positifs et électro-négatifs n'expriment pas une propriété absolue, mais bien un rap-

port de propriétés. Ainsi le phosphore est électro-négatif par rapport au fer, il est électro-positif par rapport au chlore. C'est-à-dire qu'il se rend au pôle négatif quand on décompose par la pile le chlorure de phosphore.

Les métalloïdes peuvent être considérés comme électro-négatifs par rapport aux métaux ; dans les composés résultant de l'union de ces deux espèces de corps le nom du métal sera donc toujours mis le dernier Exemples :

Siliciure de cuivre,

Carbure de fer.

D'après Berzelius, on peut ranger les métalloïdes dans l'ordre suivant, qui est tel qu'un corps est électro-négatif par rapport à ceux qui le suivent, et électro-positif par rapport à ceux qui le précèdent.

Oxygène fluor¹? chlore, brome, iode, soufre, sélénium, azote, phosphore, arsenic, bore, carbone, tellure, silicium, hydrogène.

On appellera donc le composé de chlore et de soufre, chlorure de soufre, le composé de soufre et d'arsenic, sulfure d'arsenic, etc.

Il existe deux composés de soufre et de chlore contenant, pour une même quantité de soufre, des quantités de chlore variant dans le rapport de 1 à 2. On appelle alors le composé le moins chloré *protochlorure de soufre*, et le second, *bichlorure*. Les particules *proto, bi*, expriment ainsi le rapport de composition des corps.

Le soufre et le potassium forment cinq composés, dans lesquels les quantités de soufre 16, 32, 48, 64, 80, unies à 39 de potassium, sont entre elles dans les rapports exprimés par les nombres 1, 2, 3, 4. On exprime les mêmes rapports dans la nomenclature, en faisant précéder le mot composé *sulfure de potassium* des particules *proto, bi, tri, quadri, quinti*.

Dans les deux chlorures de fer, le rapport des deux quantités de chlore est celui de 1 à 3/2 ; on appelle le premier chlorure *protochlorure*, le second, *sesquichlorure*.

28. Exceptions aux règles précédentes. — 1° Les combinaisons des métaux entre eux portent le nom d'*alliages* ; les plus importants ont conservé le nom sous lequel ils sont connus dans les arts depuis longtemps. Ainsi, le bronze est un alliage de cuivre et d'étain, le laiton est un alliage de cuivre et de zinc. On a conservé le nom d'*amalgame* aux alliages qui contiennent du mercure.

¹ On n'a pas encore isolé le fluor, et on ne connaît pas son véritable rang dans la série que nous écrivons ; Berzelius ne l'a placé au second rang que par suite d'hypothèses sur la composition de l'acide qu'on retire des fluorures.

2° L'azoture d'hydrogène était connu autrefois sous le nom d'*ammoniaque* ; les chimistes ont toujours continué à lui conserver ce nom. L'azoture de carbure est appelée *cyanogène*.

3° Plusieurs combinaisons binaires des métalloïdes sont des acides. Exemples : combinaisons du chlore, du brome et de l'hydrogène, du soufre et du carbone. On leur donne alors le nom générique d'*acides* et l'on spécifie le composé, au moyen d'un nom formé de deux radicaux des noms des métalloïdes et de la terminaison *ique*, employée, comme nous allons le voir, dans la désignation de tous les acides oxygénés. On dira donc acide chlorhydrique, sulfocarbonique pour désigner les combinaisons acides du chlore et de l'hydrogène du carbone et du soufre. Le radical du nom des corps électro-négatifs est placé le premier comme dans la formation des noms des composés binaires.

Nomenclature des composés binaires oxygénés.

29. D'après la règle établie plus haut (27), les composés binaires oxygénés devraient s'appeler *oxures* : oxure de plomb, composé d'oxygène et de plomb ; mais à raison de l'importance spéciale attribuée à l'oxygène par Lavoisier, qui venait d'en faire connaître les propriétés principales, et pour ne pas changer les noms qu'il avait dû former pour représenter les corps dont il venait de révéler la constitution intime, on convint d'établir pour les composés de l'oxygène une nomenclature spéciale, dont voici les règles.

1° *Nomenclature des composés basiques ou neutres.* — Les composés binaires oxygénés, basiques ou neutres, sont désignés sous le nom d'*oxydes* : oxyde de plomb, oxyde d'azote. Cette règle est généralement suivie ; cependant l'usage a conservé à quelques oxydes métalliques les noms sous lesquels ils étaient désignés avant que leur composition fût connue : c'est ainsi qu'on dit potasse, soude, chaux, alumine, pour oxydes de potassium, de sodium, de calcium et d'aluminium.

Il en est de même pour l'eau, composée d'oxygène et d'hydrogène ; on n'a jamais pu songer à faire accepter, même par les savants, le nom d'*oxyde d'hydrogène* que lui assigne la nomenclature.

Si l'oxygène forme avec un même corps plusieurs composés neutres ou basiques, on les distingue entre eux comme les composés binaires ordinaires, à l'aide des préfixes *proto*, *bi*, *sesqui*.

Ainsi les trois premiers composés oxygénés du manganèse s'appelleront protoxyde, sesquioxyde, bioxyde de manganèse ; les oxydes de l'azote portent les noms de protoxyde et de bioxyde d'azote.

2° *Nomenclature des composés acides oxygénés.* — Tous ces composés portent le nom générique d'acides.

Si le corps né forme avec l'oxygène qu'un seul acide, on en indique la nature à l'aide d'un seul mot composé, formé par une abréviation du nom du corps suivi de la terminaison *ique*.

Acide carbonique,

Acide chromique,

Mais si l'on connaît deux acides formés par le même corps, on forme encore le nom du plus oxygéné d'après la règle qui vient d'être indiquée; pour le moins oxygéné, on remplace la terminaison *ique* par la terminaison *eux*.

Acide sulfurique,
Acide sulfureux,

Acide phosphorique.
Acide phosphoreux.

Ces conventions, suffisantes à l'époque de Lavoisier, n'ont plus permis de désigner tous les composés acides quand leur nombre s'est accru. C'est ce qui est arrivé notamment quand on a découvert deux nouveaux acides du soufre, l'un intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, l'autre moins oxygéné que l'acide sulfureux. On a appelé le premier acide hyposulfurique, le second hyposulfureux. Si l'on trouvait un acide plus oxygéné que l'acide terminé en *ique*, on le ferait précéder de la préfixe *hyper* ou *per*. Exemple : acide hyperchlorique ou perchlorique. On a donc ainsi le moyen de nommer cinq acides oxygénés; on en trouve un exemple pour les acides du chlore :

Acide hypochloreux,
— chloreux,
— hypochlorique.

Acide chlorique,
— perchlorique ou hyperchlorique.

Ces règles suffisent, sauf quelques rares exceptions où l'on a recours à une nomenclature spéciale.

NOMENCLATURE DES SELS.

50. L'acide détermine le genre du sel : il se rend, en effet, au pôle positif quand on décompose un sel par la pile; l'oxyde sert à déterminer l'espèce. Le nom du genre se forme en remplaçant la terminaison *ique* du nom de l'acide par la terminaison *ate*. Le sel formé par la combinaison de l'acide carbonique et de la chaux ou oxyde de calcium s'appelle donc carbonate d'oxyde de calcium ou de chaux, et les carbonates sont des sels formés par l'acide carbonique. Autres exemples : sulfate de pro-

oxyde de fer, azotate de sesquioxyde de fer. La terminaison *eux* des acides se remplace par la terminaison *ite* dans les sels de ces acides. Ainsi le sulfite d'oxyde de cuivre est formé par la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxyde de cuivre. L'hyposulfite de soude contient de l'acide hyposulfureux et de la soude, etc.

Un acide et une base peuvent souvent se combiner en plusieurs proportions ; en général, l'un des composés résultant est neutre, ceux qui renferment plus d'acide sont eux-mêmes acides, ceux qui contiennent plus de base sont basiques. Les premiers pourraient être appelés simplement sels acides, les seconds sels basiques, mais il est préférable d'indiquer, au moyen des préfixes *sesqui*, *bi*, etc., qui nous ont déjà servi, le rapport de composition existant entre un sel donné et le sel neutre. C'est pourquoi nous désignerons les carbonates et les azotates cités comme exemples dans la loi des proportions multiples (21) par les noms suivants :

Carbonate neutre de soude	(22 d'acide carbonique et 51 de soude),
Sesquicarbonate de soude	(35 — et 31 —),
Bicarbonate de soude	(44 — et 51 —).

Les préfixes s'appliquant à l'acide carbonique, il est inutile d'indiquer autrement qu'il s'agit de sels acides.

Azotate neutre d'oxyde de mercure	(54 d'acide azotique et 108 d'oxyde de mercure),
Azotate bibasique	— (54 — et 216 —),
Azotate tribasique	— (54 — et 324 —).

31. **Remarque.** — Afin d'abrégier le discours, quand un métal ne forme qu'un oxyde salifiable, ou qu'un seul de ses oxydes est intéressant à étudier on supprime dans le nom du sel le mot oxyde, et on dit :

Azotate neutre de mercure, Azotate tribasique de mercure.

Mais il est bien convenu que le mot oxyde doit être *sous-entendu*.

32. **Sels doubles.** — Certains sels peuvent se combiner entre eux en proportions définies ; en général, ils ont le même acide ; on les désigne alors en faisant suivre le nom générique du sel des noms des deux bases.

Exemples :

- Sulfate d'alumine et de potasse (combinaison de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse).
- Sulfate de potasse et de magnésie (combinaison de sulfate de potasse et de sulfate de magnésie).

33. Combinaison de l'eau avec les oxydes et les acides. —

On désigne ces combinaisons sous le nom d'*hydrates*. Comme l'eau joue le rôle d'élément électro-positif par rapport aux acides et d'élément électro-négatif par rapport aux bases, il est bon, afin de rester fidèle à la convention relative à l'ordre des noms, de dire acide borique hydraté plutôt qu'hydrate d'acide borique. On dira, au contraire, hydrate d'oxyde de cuivre, hydrate de potasse (composés d'eau et d'oxyde de cuivre ou de potasse).

34. Composés de la chimie organique. — On n'a établi aucune règle précise pour la nomenclature des composés produits dans l'organisme sous l'influence de la vie ou des corps qui en dérivent. Les conventions ordinaires étaient évidemment insuffisantes pour dénommer un nombre immense de corps formés par la réunion d'un très-petit nombre d'éléments, tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, qui forment à eux seuls, en se combinant deux à deux, trois à trois ou quatre à quatre, la pluralité des composés organiques. On a seulement divisé ces composés en trois grandes classes, les composés acides, les composés alcalins et les composés neutres, et l'on a cherché à spécifier chaque corps par un nom rappelant son origine ou ses propriétés.

Acide citrique, trouvé dans le citron,
 Acide tartrique, retiré du tartre des vins,
 Sucre, retiré du jus sucré de beaucoup de plantes,
 Quinine, base extraite du quinquina.

On comprend facilement toute l'insuffisance d'une pareille nomenclature; mais malheureusement, même à notre époque où la chimie organique a fait tant de progrès, il n'existe aucun système d'ensemble permettant de dénommer tous les corps d'une manière rationnelle. Toutefois nous devons dire que les chimistes modernes, en s'occupant surtout de la classification des corps organiques en séries, ont été conduits à imaginer des nomenclatures partielles, qui facilitent singulièrement l'étude de la chimie organique; nous ne pouvons nous en occuper ici, leur exposition se joint tout naturellement à l'étude des composés qu'elles comprennent.

35. Notations chimiques et équivalents. — Le tableau des corps simples (26) contient, à côté de chaque nom, un symbole formé d'une ou de deux lettres pouvant servir à représenter le nom lui-même dans une écriture plus abrégée. Ainsi C représente le carbone, Ca, le calcium, Cd, le cadmium; la seconde lettre sert, comme on le voit, à écarter toute confusion. Devant chaque symbole se trouve un nombre appelé

nombre proportionnel ou *équivalent*, qui satisfait à la condition suivante: Lorsque deux corps se combinent, c'est suivant la proportion indiquée par ces nombres proportionnels ou par des multiples simples. Ainsi l'eau est formée de 8 parties d'oxygène et de 1 d'hydrogène, l'ammoniaque de 14 d'azote et de 3 (3+1) d'hydrogène. Nous ne nous inquiéterons pas pour l'instant de l'origine des équivalents, nous nous bornerons à montrer tout le parti que les chimistes peuvent tirer de leur emploi et de celui des symboles.

Supposons qu'il s'agisse du sulfure de plomb, nous pouvons représenter ce corps par la formule Pb_3S_2 , composé de deux symboles, du plomb et du soufre; les nombres 103,5 et 16 placés, dans le tableau des corps simples, à côté de ces symboles, indiquent en outre les proportions suivant lesquelles les deux corps se combinent, ils font donc connaître la composition du sulfure de plomb.

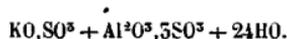
Nous avons vu (21) que 14 parties d'azote peuvent s'unir à 8 d'oxygène ou à 16, 24, 32 et 40 de ce corps, pour donner naissance aux divers composés oxygénés de l'azote; nous représenterons le premier composé par la formule AzO , qui nous rappelle en même temps la composition du corps, puisque Az correspond à 14 et O à 8; le second composé, contenant deux fois plus d'oxygène, se représentera par la formule AzO^2 , l'exposant 2 indiquant seulement qu'il faut multiplier 8 par 2 pour avoir le poids d'oxygène s'unissant à 14 d'azote; les trois autres seront représentés, par la même raison, par les formules AzO^3 , AzO^4 et AzO^5 . Ce dernier est l'acide azotique.

Soit maintenant à formuler l'azotate de potasse. La formule suivante KO, AzO^5 , qui nous fait connaître la nature des éléments constitutifs de ce corps, nous apprend également sa composition, K correspond en effet à 39 de potassium, O à 8 d'oxygène et AzO^5 à (14+40) ou 54 d'acide azotique. La virgule placée entre le symbole de la potasse et celui de l'acide azotique indique que le sel contient de la potasse et de l'acide azotique. Si l'on n'avait eu en vue que le rappel des éléments qui le constituent, sans rien préjuger sur leur arrangement, la formule



eût été suffisante.

L'acide sulfurique se représentant par SO^5 , essayons de comprendre la formule suivante, qui est celle de l'alun ordinaire.



Elle nous apprend que ce corps contient du sulfate de potasse KO, SO^5 , combiné à du sulfate d'alumine, $Al^2O^3, 3SO^5$, et à de l'eau, HO . On en déduit, en outre, que 87 parties de sulfate de potasse y sont unies à 172 de sulfate d'alumine et à 216 d'eau pour former 475 parties d'alun ordinaire. Il faut, en effet remarquer, pour trouver ces nombres, que le chiffre 3 placé devant SO^5 indique que le poids de cet acide ($16+24=40$) doit être triplé, de sorte que ($28+24$) d'alumine sont unis à 120 d'acide sulfurique dans le sulfate d'alumine privé d'eau ; le facteur 24 placé avant HO signifie également que la quantité d'eau représentée par HO ($1+8=9$) doit être multipliée par 24.

Nous n'insisterons pas plus longtemps sur cette écriture symbolique due à Berzelius, et sur le parti qu'on en peut tirer ; nous n'aurons une idée nette de son importance véritable que par la suite, quand nous la verrons nous faciliter l'explication des phénomènes les plus compliqués, et nous faire même très-souvent prévoir les rapports de composition existant entre les corps qui se produisent dans une réaction et ceux qui y interviennent, ce qui eût été parfois impossible avec le langage ordinaire. Aussi est-il peu de découvertes en chimie qui aient autant contribué aux progrès de cette science, que l'emploi de ces notations.

CHIMIE INORGANIQUE

LIVRE PREMIER

MÉTALLOÏDES

CHAPITRE PREMIER

OXYGÈNE, O=8

. De tous les corps connus, l'oxygène est le plus répandu dans la nature. L'air en contient le $\frac{1}{5}$ de son volume, l'eau les $\frac{8}{9}$ de son poids. Il entre comme élément essentiel dans la plupart des tissus des végétaux et des animaux, et l'on peut dire sans exagération qu'il forme au moins le $\frac{1}{3}$ du poids de l'écorce terrestre.

Il fut découvert en 1774 par Priestley, en Angleterre, et par Scheele, en Suède. Mais c'est à Lavoisier que l'on doit la connaissance de ses pro-

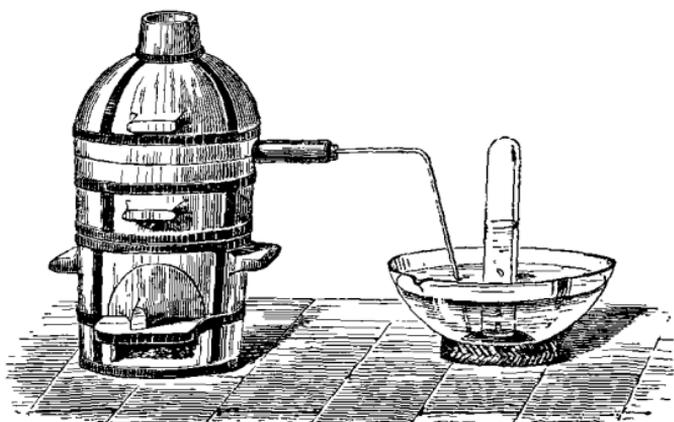


Fig. 5.

priétés principales et du rôle important qu'il joue dans les phénomènes de la combustion et de la respiration.

56. Préparation de l'oxygène. — 1° *Par le bioxyde de manganèse.* On extrait ordinairement ce gaz du bioxyde de manganèse ou manganèse du commerce, produit naturel assez commun. On remplit à peu près aux trois quarts une cornue de terre (*fig.* 5) de bioxyde de manganèse pulvérisé, et l'on bouche le col de la cornue avec un bouchon de liège traversé par un tube recourbé appelé *tube abducteur*, qui se rend dans une cuve à eau. La cornue est placée dans un fourneau à réverbère où on la chauffe progressivement au rouge. Le bioxyde de manganèse se décompose alors en perdant le $\frac{1}{3}$ de son oxygène qui se dégage. Il reste dans la cornue un oxyde de manganèse, brun rougeâtre qui contient donc tout le manganèse du bioxyde uni seulement aux $\frac{2}{3}$ de son oxygène.

C'est ce que l'on exprime par la formule suivante :



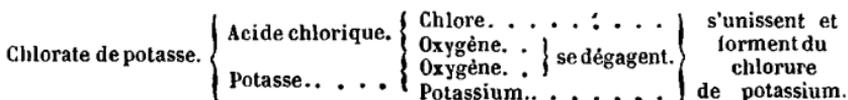
Ou bien encore en chassant le dénominateur des exposants fractionnaires



On obtiendrait 85 litres de gaz de 1 kilogramme de bioxyde de manganèse pur. Celui du commerce en fournit seulement de 60 à 65 litres.

Cette méthode ne fournit pas d'oxygène bien pur. Il est ordinairement mélangé de 2 ou 3 p. 100 d'acide carbonique et d'autant d'azote qui proviennent de la décomposition éprouvée au rouge par le carbonate et l'azotate de chaux et de magnésie contenus dans le bioxyde de manganèse naturel. La chaux et la magnésie restent dans la cornue avec l'oxyde brun. On peut bien enlever l'acide carbonique au moyen de la potasse, mais il est impossible de séparer l'azote de l'oxygène.

2° *Par le chlorate de potasse.* La décomposition du chlorate de potasse par la chaleur fournit de l'oxygène pur. Le chlorate de potasse est un sel formé d'acide chlorique (acide oxygéné du chlore) et de potasse (oxyde de potassium). Sous l'influence de la chaleur le chlore et le potassium s'unissent pour former du chlorure de potassium et l'oxygène se dégage. C'est ce que montre le tableau suivant.

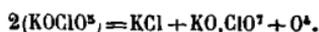


On représente également cette réaction par la formule :



On chauffe le chlorate de potasse dans une petite cornue de verre avec un fourneau à main. Le sel fond d'abord, puis semble bouillir par suite du dégagement de l'oxygène, on augmente peu à peu à la chaleur en ayant soin que le dégagement de gaz ne soit jamais trop rapide afin de ne pas produire dans l'appareil une pression qui pourrait le rompre et projeter sur l'opérateur une matière fondue capable de le brûler gravement.

On obtient environ 12 litres de gaz en décomposant complètement 30^{gr} de chlorate de potasse. Quand on décompose le chlorate de potasse par la chaleur, on remarque que le sel fondu d'abord s'épaissit ensuite et que le dégagement s'arrête quand le 1/3 de l'oxygène total s'est dégagé, il faut chauffer davantage pour terminer l'opération. Voici ce qui se passe; la moitié du chlorate de potasse se décompose d'abord en chlorure de potassium et oxygène, mais cet oxygène ne se dégage pas tout entier, une partie sert à transformer le chlorate en un produit plus oxygéné, que l'on appelle perchlorate (KO, ClO⁷), plus difficile à décomposer que le chlorate. On a donc :



Le perchlorate se décompose à son tour en chlorure de potassium et oxygène en fournissant les 2/3 de la quantité totale d'oxygène.



On empêche la production du perchlorate et l'on rend ainsi le dégagement d'oxygène plus régulier en mélangeant le chlorate de potasse avec son poids d'oxyde rouge de manganèse. Le bioxyde de manganèse, l'oxyde de cuivre et d'autres oxydes produiraient le même effet. Le mode d'action de ces oxydes n'est pas bien connu.

57. **Propriétés physiques de l'oxygène.** — L'oxygène préparé par ces diverses méthodes est un gaz sans odeur, sans couleur et sans saveur. Son poids spécifique est 1,1056. On aura donc le poids d'un certain volume d'oxygène en multipliant le poids du même volume d'air, pris dans les mêmes circonstances de température et de pression, par ce nombre 1,1056. Ainsi 1 litre d'oxygène à 0°, et sous la pression de 760, pèse 1^{gr},293 × 1,1056 = 1^{gr},437. Il est peu soluble dans l'eau; 21 litres d'eau dissolvent 1 litre d'oxygène : ce que l'on exprime en disant que son *coefficient de solubilité* est 1/21. L'oxygène, soumis à un froid de 110° au-dessous de 0° en même temps qu'on exerçait sur lui une

pression de 40 atmosphères, a conservé l'état gazeux. Nous verrons que la plupart des gaz passent dans ces conditions à l'état liquide et même à l'état solide. Les gaz qui, comme l'oxygène, n'ont pu être liquéfiés usqu'ici, sont dits *permanents*.

38. Propriétés chimiques. — L'oxygène est éminemment propre à la combustion. Que l'on plonge, en effet, dans une éprouvette contenant de l'oxygène une allumette que l'on vient d'éteindre, mais qui présente encore quelques points rouges, on la voit se rallumer avec une petite explosion, et brûler avec vivacité tant qu'elle reste dans ce gaz. Ce caractère nous permettra facilement de reconnaître s'il reste encore de l'air dans les appareils où on prépare l'oxygène. Une allumette imparfaitement éteinte, comme dans l'expérience précédente, se rallumera à l'extrémité du tube abducteur aussitôt que l'oxygène commencera à se dégager. On met encore en évidence cette propriété de l'oxygène par les expériences suivantes :

On introduit dans un flacon à large ouverture, rempli d'oxygène, un petit godet de terre, soutenu par un fil de fer qui s'enfonce dans un large bouchon que l'on fait reposer sur les parois du goulot. Si l'on met dans le godet un morceau de charbon rouge, aussitôt qu'il a le contact de l'oxygène, on le voit brûler avec rapidité, en produisant une assez vive lumière ; la combustion cesse bientôt et le charbon s'éteint. Si alors on examine le gaz contenu dans le flacon, on voit qu'il est devenu impropre à la respiration et à la combustion, qu'il trouble l'eau de chaux et rougit la teinture de tournesol. Ces propriétés caractérisent le gaz acide carbonique.

Si l'on remplace le charbon par un morceau de soufre enflammé, on voit celui-ci brûler avec une flamme *bleuâtre* beaucoup plus vive que celle qu'il produit en brûlant dans l'air. Quand la combustion est terminée, l'oxygène a disparu ; il est remplacé par un gaz d'une odeur suffocante, impropre à la combustion, et rougissant vivement la teinture bleue de tournesol que l'on introduit dans le flacon. C'est du gaz acide sulfureux.

Avec le phosphore, l'expérience est plus brillante. Aussitôt que le phosphore enflammé a le contact de l'oxygène, il brûle avec une flamme si vive que l'œil a peine à en supporter l'éclat. Il se produit, pendant la combustion, des flocons blanchâtres, qui viennent tapisser les parois du vase. Ils sont remarquables par l'énergie avec laquelle leur dissolution rougit la teinture bleue de tournesol ; on a donc encore un acide, l'acide phosphorique (*fig. 6*).

On comprend alors pourquoi Lavoisier a donné à ce corps le nom

d'oxygène ($\delta\acute{\xi}\acute{\upsilon}\varsigma$, acide, γεννάω, j'engendre); mais il faudrait bien se garder de croire que l'oxygène soit le seul corps qui puisse engendrer des acides. On connaît aujourd'hui un certain nombre d'acides qui ne contiennent pas d'oxygène.

Le fer fortement chauffé lance parfois, quand on le forge, des parcelles métalliques qui brûlent avec vivacité dans l'air; nous devons donc nous attendre à le voir brûler plus vivement encore dans l'oxygène; c'est ce qu'on réalise dans l'expérience suivante, due à Inghenouz.

On suspend à un bouchon de liège une lame de ressort aussi mince que possible, que l'on a préalablement contournée en spirale (fig. 7). L'extrémité inférieure de ce ressort est effilée; on l'engage dans un morceau d'amadou. On enflamme d'abord l'amadou et l'on plonge le ressort dans un flacon contenant de l'oxygène, dont le fond est recouvert d'eau. Le bouchon de liège qui soutient le ressort forme alors la tubulure. L'amadou brûle avec vivacité dans l'oxygène et porte au rouge la pointe d'acier, qui peut alors s'unir à l'oxygène. La combinaison se fait avec énergie, et la chaleur dégagée est si intense que l'on voit l'extrémité du ressort se transformer en un globule d'oxyde de fer fondu, tellement incandescent, qu'en tombant sur le fond du flacon il s'y incruste profondément, même après avoir traversé la couche d'eau qui le recouvre. Au commencement de l'expérience, le fer projette de tous côtés des étincelles brillantes, qui disparaissent quand le métal est recouvert par l'oxyde fondu, mais qui reparaisent aussitôt que le globule d'oxyde, devenu suffisamment pesant, s'est détaché du métal.

39. **Combustion.** — Ces diverses expériences établissent de la manière la plus incontestable que les corps ne brûlent dans l'oxygène que parce qu'ils se combinent avec lui. Comme dans toutes les combinaisons énergiques, il y a dégagement de chaleur et de lumière. — Ajoutons que si ces mêmes corps brûlent dans l'air, avec moins de vivacité, il est vrai, que dans l'oxygène, c'est parce que ce gaz y existe, mais mélangé avec une certaine proportion d'azote qui tempère ses propriétés trop actives.

40. **Combustion vive et combustion lente.** — Le fer exposé à l'air se ternit et peut même, au bout d'un temps suffisant, se transfor-



Fig. 6.

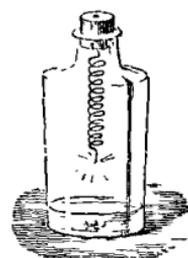


Fig. 7.

mer totalement en rouille. Ce corps est un hydrate de sesquioxyde de fer. C'est donc, en définitive, un produit d'oxydation de fer. Le phénomène de la production de la rouille est donc un phénomène de combustion ou d'oxygénation ; mais comme cette combustion n'a pas été accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible, nous lui donnerons le nom de *combustion lente*, pour la distinguer des précédentes, qui sont appelées, par opposition, *combustions vives*.

Toutefois, il ne faudrait pas croire que la combustion lente ne produise aucune chaleur ; comme toute combinaison chimique, l'oxydation du fer en dégage nécessairement, mais, comme l'oxydation est très-lente, la chaleur se dissipe à mesure qu'elle se produit. Quand l'oxydation est vive, toute la chaleur est dégagée en un instant ; elle peut alors porter à l'incandescence la masse d'oxyde de fer formé.

41. La respiration est un phénomène de combustion. — La respiration des animaux est encore un phénomène de combustion lente où il est facile de constater un dégagement de chaleur. Le sang noir ou veineux, se trouvant, dans les poumons, en contact avec l'oxygène de l'air, l'absorbe en dégageant de l'acide carbonique et se transforme en sang artériel. L'acide carbonique provient de la combustion, dans la profondeur des tissus, de certains principes carbonés du sang ; il en résulte assez de chaleur pour que toutes les parties du corps soient maintenues à une température constante chez chaque animal, mais plus élevée chez les animaux à respiration active (animaux à sang chaud) que chez ceux qui respirent lentement (animaux à sang froid).

C'est à Lavoisier que nous devons l'explication de la combustion et de la respiration ; avant lui, on était bien loin de soupçonner la moindre analogie entre ces deux ordres de phénomènes, si naturellement rapprochés par la découverte et l'étude des propriétés de l'oxygène.

42. Définition actuelle de la combustion. — Le cuivre brûle dans la vapeur de soufre, de même que le phosphore s'enflamme quand on le plonge dans le chlore. Le mot de *combustion* doit donc être pris dans un sens plus large que celui d'oxygénation ; il équivaut pour les chimistes actuels au mot de *combinaison*, et ce n'est que dans le langage habituel qu'on réserve au mot *combustion* le sens restreint que lui avait donné Lavoisier.

43. Comburants, combustibles. — Dans la combustion du charbon dans l'oxygène, l'oxygène est dit le corps *comburant*, le charbon est le corps *combustible*. Mais comme le sens du mot *combustion* vient d'être étendu, nous entendrons, sous la désignation de *comburants*, tous les corps qui jouent dans une combinaison le même rôle que l'oxygène.

et combustibles tous ceux qui jouent le rôle du charbon. Exemples : dans la combustion du cuivre dans le soufre, le cuivre est le combustible, le soufre le comburant. Dans la combustion du phosphore dans le chlore, analogue à celle du phosphore dans l'oxygène, le phosphore est combustible, le chlore comburant.

Ces désignations n'expriment évidemment qu'un rapport de propriétés : ainsi le soufre, comburant vis-à-vis du cuivre est combustible vis-à-vis de l'oxygène. On donne d'ailleurs un sens plus précis à ces mots de *comburants* et de *combustibles*, en disant que les premiers sont les éléments électro-négatifs des combinaisons ; les combustibles en sont les éléments électro-positifs (27).

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÈNE — EAU

HYDROGÈNE, H = 1

44. Préparation. — On l'extrait ordinairement de l'eau ou protoxyde d'hydrogène. Quelques métaux la décomposent à froid en s'emparant de son oxygène, et mettent l'hydrogène en liberté (potassium, sodium), mais ils sont trop coûteux pour pouvoir servir à la préparation de ce gaz ; on emploie de préférence le fer ou le zinc. (Découvert par Cavendish en 1777.)

1° *Par le fer à l'aide de la chaleur.* — On met (fig. 8) dans un fourneau long à réverbère un tube de fer ou de porcelaine contenant quel-

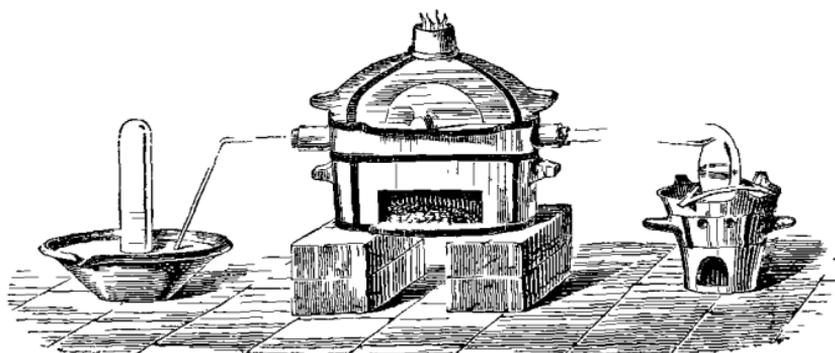


Fig. 8.

ques paquets de fils de fer fins. On adapte une cornue de verre, à moitié remplie d'eau, à l'une des extrémités de l'appareil, et à l'autre un tube abducteur qui se rend dans la cuve à eau. Le tube étant porté au rouge, on fait bouillir l'eau ; elle passe à l'état de vapeur et arrive au contact du fer incandescent, où elle est décomposée en oxygène, qui s'unit au fer, et en hydrogène, qui se dégage. On remarque que l'oxyde de fer formé dans cette circonstance est identique à celui qui se produit dans

l'expérience d'Inghenouz. La formule qui exprime la réaction est donc la suivante :



2° *Par le zinc et l'acide sulfurique.* — Dans la réaction précédente, l'eau n'a été décomposée par le fer que sous l'influence de la chaleur ; on peut produire la même décomposition à froid, en présence d'un acide étendu, mais alors il est préférable de remplacer le fer par le zinc, l'opération marche plus rapidement.

Dans un flacon de verre à deux tubulures (*fig. 9*), on introduit du zinc en grenaille et de l'eau de manière à remplir le flacon à moitié ; on

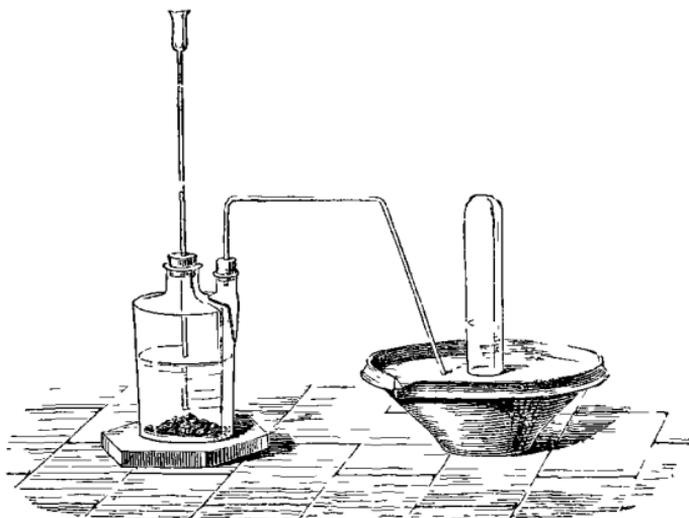
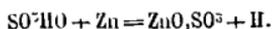


Fig. 9.

ajoute ensuite peu à peu de l'acide sulfurique par le tube à entonnoir qui traverse la tubulure du milieu. On voit alors une espèce d'ébullition se produire ; elle est due au dégagement des bulles d'hydrogène qui partent de tous les points du zinc et viennent crever à la surface de l'eau. On recueille l'hydrogène sur l'eau.

La théorie de la réaction est la suivante : le zinc seul ne décompose pas l'eau ; en présence de l'acide sulfurique, il s'empare de son oxygène en formant de l'oxyde de zinc qui s'unit à l'acide sulfurique et donne du sulfate de zinc soluble dans l'eau ; l'hydrogène de l'eau, mis en liberté, se dégage. La formule suivante représente la réaction :



45. Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, insipide lorsqu'il est pur ⁴. C'est le plus léger de tous les corps connus ; il pèse 14 fois 1/2 moins que l'air. Sa densité est représentée par le nombre 0,06926 ; 1 litre de ce gaz pèse donc 0,089 ; aussi peut-il servir à gonfler les ballons à l'aide desquels on s'élève dans l'air. Cette légèreté spécifique de l'hydrogène peut être mise en évidence par quelques expériences. On prend deux éprouvettes (*fig. 10*), on les place verticalement en mettant leur ouverture en bas. L'une d'elles contient de l'air, l'autre plus petite, est remplie d'hydrogène ; laissant la première immobile, on fait tourner l'autre, en tenant le bord de son orifice contre celui de l'éprouvette fixe, jusqu'à ce que les deux ouvertures soient au contact ; tout l'hydrogène passe alors dans l'éprouvette supérieure. En effet, une bougie allumée plongée dans cette éprouvette enflamme

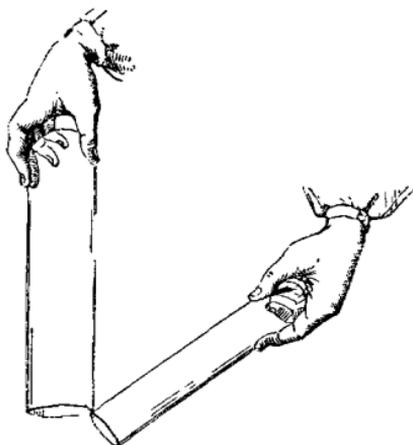


Fig. 10.

le gaz avec une légère détonation, tandis qu'elle continue à brûler dans l'éprouvette inférieure, qui ne contient plus que de l'air.

L'hydrogène est très-peu soluble dans l'eau ; il n'a pu être liquéfié jusqu'à ce jour.

46. Propriétés chimiques. — L'hydrogène est inflammable, c'est-à-dire qu'il brûle en se combinant à l'oxygène de l'air. Il est impropre à la respiration des animaux, qui périssent bientôt asphyxiés dans ce gaz ; il est également impropre à entretenir la combustion. On le démontre en plongeant dans une éprouvette remplie d'hydrogène, tenue verticalement l'orifice en bas, une bougie enflammée (*fig. 11*). Après avoir mis le feu aux premières couches de gaz, elle s'éteint dans l'intérieur de l'éprouvette, mais on peut la rallumer en la retirant lentement.

La combustion de l'hydrogène dans l'air est accompagnée d'une flamme très-pâle quoique très-chaude. Nous verrons bientôt que la chaleur dégagée par une flamme ne dépend nullement de son éclat plus

⁴ Ordinairement il contient un peu d'hydrogène arsénié, sulfuré et silicié parce que le zinc du commerce contient souvent du soufre, de l'arsenic et du silicium. L'acide sulfurique du commerce contient aussi le plus souvent un peu d'acide arsénique qui passe à l'état d'arséniure d'hydrogène dans cette expérience.

ou moins vif. On obtient une flamme continue d'hydrogène au moyen d'un appareil qui ne diffère de celui qui sert à la production de l'hydrogène que par le remplacement du tube abducteur par un tube droit et effilé à son extrémité. On ne devra enflammer l'hydrogène que lorsque tout l'air aura été chassé de l'appareil sans cela on produirait dans l'appareil une explosion qui le briserait et pourrait blesser grièvement l'opérateur.

Si l'on enflamme en effet, à l'aide d'une bougie, un mélange de 1 volume d'hydrogène et de 2 volumes $\frac{1}{2}$ d'air contenu dans un flacon de verre, il se produit une vive explosion. L'explosion serait plus violente encore avec un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène; aussi doit-on, quand on fait cette dernière expérience, prendre la précaution d'entourer le flacon d'un linge mouillé, on évite ainsi le danger que courrait l'opérateur si le flacon qu'il doit tenir à la main venait à se briser.

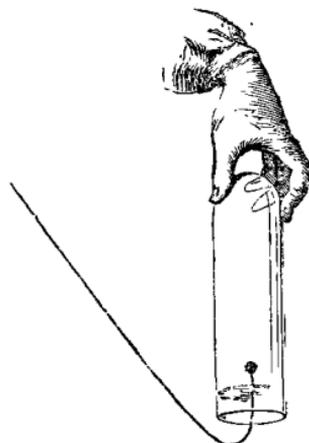


Fig. 11.

On peut expliquer facilement l'explosion produite par l'inflammation de ce mélange. L'hydrogène et l'oxygène, en se combinant, donnent naissance à de l'eau en produisant une énorme quantité de chaleur. Aussi l'eau est-elle, au moment de la combinaison, à l'état de vapeur tellement dilatée, que le flacon est insuffisant pour la contenir. Une grande partie de cette vapeur s'échappe donc au dehors en poussant violemment l'air devant elle, mais aussitôt la vapeur qui reste dans le flacon se condense en eau liquide par le contact des parois froides, l'air extérieur se précipite donc dans le flacon; de là un double ébranlement de l'air, qui produit le bruit intense que perçoit l'oreille.

Nous rappellerons que cette combinaison peut s'effectuer sous d'autres influences que celle de la chaleur directe, et notamment sous l'influence de la mousse de platine. Nous avons étudié ce phénomène au paragraphe 21.

47. Orgue philosophique. — Si l'on vient à entourer la flamme de l'hydrogène (*fig. 12*) d'un tube de verre que l'on abaisse peu à peu, on la voit d'abord se rétrécir, sans augmenter beaucoup de longueur, puis on entend un son déchirant ou agréable, suivant la position de la flamme dans l'intérieur du tube. En même temps, les bords de celle-ci présentent des dentelures visiblement animées d'un mouvement de vibration.

On admet que le courant d'air ascendant entraîne avec lui de l'hydrogène, et produit un mélange qui s'enflamme un instant après au-dessus

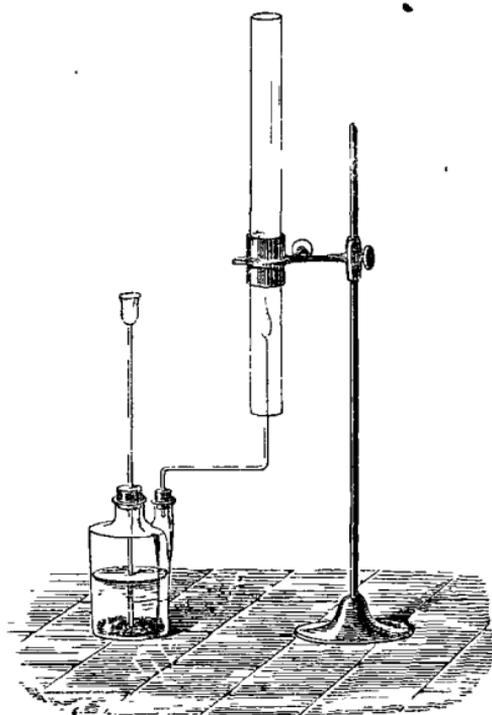


Fig. 12.

de la flamme, en produisant une série d'explosions très-rapprochées, d'où résulte le son. La masse gazeuse du tuyau doit donc entrer en vibration, de là le tremblement de la flamme; son rétrécissement est dû à ce qu'une portion de l'hydrogène est entraînée par l'air qui est au contact de la flamme et ne détone qu'au-dessus. On explique de la même manière le roulement qu'on entend toujours quand on insuffle de l'air dans une grande flamme, quelle que soit d'ailleurs la nature de la substance qui brûle.

48. Propriété endosmotique de l'hydrogène.

— Tous les gaz peuvent traverser plus ou moins facile-

ment des membranes végétales ou animales. C'est en cela que consiste le phénomène de l'*endosmose* des gaz. L'hydrogène surtout possède cette propriété au plus haut degré. Le dégonflement rapide des aérostats et des petits ballons en caoutchouc remplis d'hydrogène en est à preuve, l'hydrogène s'échappe plus rapidement de ces appareils que l'air ne rentre, il s'y produit donc un vide partiel.

49. Applications de l'hydrogène. — La combustion de l'hydrogène dégage une quantité de chaleur représentée par 34,500 calories, ce qui veut dire que 1 kilogramme d'hydrogène, en brûlant, développe assez de chaleur pour échauffer de 0° à 100° un poids d'eau représenté par 345 kilogrammes. Cette quantité énorme de chaleur peut, dans des circonstances déterminées, développer une température bien supérieure à celle que nous atteignons dans nos foyers à l'aide des combustions ordinaires.

1° *Chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.* — On obtient la tempéra-

ture maximum que l'on peut produire avec les gaz hydrogène et oxygène, en enflammant le mélange de ces deux gaz dans la proportion exacte de 2 à 1, à l'extrémité d'un tube étroit par lequel on le fait échapper; on obtient ainsi une flamme capable de fondre les métaux les plus réfractaires.

Les appareils employés à cet usage portent le nom de *chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène*.

Comme l'opérateur courrait un danger très-sérieux, si une certaine quantité de ce mélange détonant prenait feu dans l'appareil, il convient, afin de prévenir tout accident, de n'employer qu'un *chalumeau à gaz séparés*.

Ces chalumeaux, de formes variées, se composent tous essentiellement de deux tubes concentriques par lesquels on fait arriver les deux gaz, dont on règle d'ailleurs l'écoulement au moyen d'un robinet adapté à chacun des tubes. De cette manière les gaz ne se mélangeant qu'extérieurement à l'appareil ne produisent jamais d'explosion.

2° *Fusion du platine. — Volatilisation de l'argent.* — Si l'on veut fondre du platine, ou volatiliser de l'or ou de l'argent avec un de ces appareils, on place le métal dans une petite cavité pratiquée dans un morceau de *chaux vive*, et, tenant le chalumeau de la main droite, on dirige sur le métal le dard de flamme. Avec la main gauche, qui est libre, on réglera facilement l'ouverture des robinets. Si l'on opère sur l'argent, on verra ce métal disparaître avec rapidité, en donnant une vapeur épaisse que l'on peut condenser sur un morceau de porcelaine ou de terre placé sur le parcours de la fumée.

3° *Lumière de Drummond.* — Quand on fait ces expériences, on est frappé de l'éclat insupportable que prend la *chaux*. La lumière qui en résulte ne peut être comparée qu'à la lumière de la pile ou du soleil. Pour l'obtenir dans tout son éclat, il faut placer dans la flamme d'un chalumeau une petite pointe de craie ou de chaux, de manière à ne pas abaisser sensiblement sa température, on obtient ainsi la *lumière dite de Drummond*, du nom du chimiste anglais qui le premier a fait cette expérience.

4° *Soudure autogène.* — M. Desbassyns de Richemond a eu l'idée ingénieuse de faire servir la flamme de l'hydrogène alimentée par de l'air à la soudure des métaux, sans l'emploi d'alliages. On se sert beaucoup aujourd'hui de ce procédé pour souder de grandes lames de plomb; il suffit de rapprocher leurs bords bien grattés et de diriger sur eux le feu vif du dard du chalumeau. On promène en même temps dans la flamme un petit prisme de plomb, qui ajoute de la matière aux bords fondus des

plaques. Cette fusion purement locale donne des soudures parfaites, sans introduction de métal étranger. De là le nom d'*autogène* donné à cette espèce particulière de soudure, qui résiste mieux que l'ancienne à l'action des acides.

L'appareil de Desbassyns de Richemond se compose d'un chalumeau qui est mis en communication, à l'aide de tubes en caoutchouc, d'une

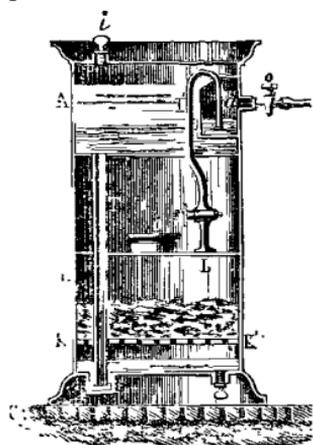


Fig. 15.

part, avec un appareil donnant de l'hydrogène d'une manière continue, d'autre part, avec un soufflet à air qu'on peut faire mouvoir avec le pied à l'aide d'une pédale; l'arrivée des deux gaz est d'ailleurs réglée au moyen des robinets du chalumeau. L'appareil générateur d'hydrogène (*fig. 15*) se compose de deux réservoirs en plomb A et B superposés et réunis par un tube en plomb T, partant du fond du réservoir supérieur et plongeant dans le réservoir inférieur B. Celui-ci porte un faux fond KK' percé de trous, destiné à supporter le zinc en morceaux que l'on introduit dans le réservoir B, par une large ouverture *c* fermée hermétiquement, quand l'appareil fonctionne, par une plaque métallique. On verse de l'acide sulfurique du commerce étendu de huit fois son poids dans le réservoir A par l'ouverture *i*, et l'on ouvre le robinet *r* du tube recourbé LL' destiné à laisser sortir l'hydrogène. L'acide, descendant par le tube T, mouille le zinc et l'attaque, l'hydrogène se dégage par le tube LL' et arrive dans la chambre *d*, d'où il s'échappe par l'orifice *o* muni d'un robinet.

On voit que l'hydrogène produit dans la chambre B ne peut entraîner avec lui de matières étrangères, telles que du sulfate de zinc, puisqu'il doit se laver dans de l'acide sulfurique étendu avant de sortir de l'appareil.

Si l'on ferme le robinet *r* l'hydrogène qui se produit fait remonter l'acide par le tube T dans le réservoir supérieur et l'action s'arrête.

La première fois qu'on se servira de cet appareil, il faudra bien en expulser l'air, afin d'éviter une terrible explosion; mais, une fois qu'il a fonctionné, il existe constamment plein d'hydrogène.

L'on utilise l'hydrogène pour gonfler les ballons qui doivent s'élever à de grandes hauteurs, mais, pour les ascensions ordinaires, le gaz de l'éclairage suffit.

COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux combinaisons, l'une est l'eau ordinaire ou protoxyde d'hydrogène HO, l'autre est l'eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène HO². Cette dernière combinaison a été obtenue par Thenard par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum BaO², qui donne à une basse température de l'eau oxygénée et du chlorure de baryum (BaO² + HCl, = HO² + BaCl). Ce corps, très-instable est doué d'un pouvoir oxydant considérable, parce qu'il cède très-facilement la moitié de son oxygène en régénérant l'eau ordinaire.

EAU, HO = 9.

50. L'eau existe dans la nature sous les trois états. Au sommet des hautes montagnes elle est à l'état solide (neiges et glaciers), à l'état liquide dans les mers, les lacs profonds et les grandes rivières, même durant les froids de l'hiver; enfin l'air contient constamment de l'eau à l'état de vapeurs.

L'eau toujours incolore sous une faible épaisseur est légèrement verdâtre en grandes masses. Elle est inodore et peu agréable au goût, si elle est parfaitement pure; l'eau que nous buvons avec plaisir contient toujours en dissolution un peu d'air et d'acide carbonique et quelques matières salines. On sait que l'eau en se refroidissant éprouve à 4° un maximum de densité, et que son point de congélation a été pris pour zéro de l'échelle thermométrique. La solidification de l'eau est accompagnée d'une grande augmentation de volume, 950 grammes ou centimètres cubes d'eau à 4°, donnent un volume de glace de 1 litre. Si l'on refroidit une eau boueuse, on peut obtenir des cristaux nets et isolés qui ont la

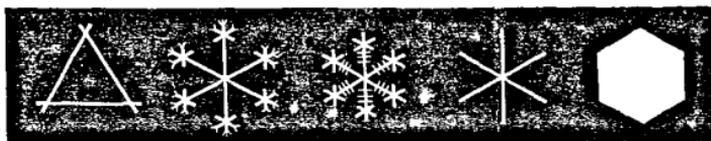


Fig. 14.

forme d'hexaèdres réguliers. On retrouve parfois dans le givre et dans la neige des assemblages de cristaux appartenant au système hexaédrique ou rhomboédrique (fig. 14).

Elle se réduit en vapeur, au contact de l'air, à toutes les tempéra-

Température.	Gas des marais.	Gas oléfiant.	Hydrogène sulfuré.	Acide sulfureux.	Ammoniaque.	Air atmosphérique
0	0,05449	0,2563	4,3706	79,789	1049,6	0,02471
5	0,04885	0,2153	3,9652	67,485	917,9	0,02179
10	0,04372	0,1857	3,5858	56,647	812,8	0,01953
15	0,03909	0,1615	3,3012	49,033	743,1	0,01822
20	0,03499	0,1488	2,9055	39,374	654,0	0,01704

Voici maintenant quelles sont les lois de la solubilité des gaz.

1^{re} LOI. *Les quantités d'un gaz dissoutes par l'unité de volume d'un liquide sont, à la même température, proportionnelles à la pression que ce gaz exerce sur la surface du liquide.*

2^e LOI. *Lorsqu'un mélange de plusieurs gaz est en présence d'un liquide, chacun d'eux se dissout comme s'il était seul dans le mélange.*

53. **Application.** — Pour bien faire comprendre l'usage de ces lois, nous allons rechercher la composition du mélange d'oxygène et d'azote dissous dans l'eau, par son contact avec l'air atmosphérique considéré comme mélange.

L'oxygène formant à peu près le $\frac{1}{5}$ du volume de l'air et l'azote les $\frac{4}{5}$, on doit supposer que chacun d'eux occupe tout l'espace offert à l'atmosphère, à la pression de $\frac{1}{5}$ de 760 millimètres pour l'oxygène, et de $\frac{4}{5}$ de 760 millimètres pour l'azote.

Un litre d'eau dissoudra donc à la température de 0°, par exemple, d'après la première loi, des quantités d'oxygène et d'azote qui seront respectivement le $\frac{1}{5}$ et les $\frac{4}{5}$ des coefficients de solubilité de l'oxygène et de l'azote à cette même température.

On aura donc pour le volume de l'oxygène dissous dans un litre d'eau $\frac{1}{5} \times 0,04114$ ou 0^u,0082, et pour celui de l'azote $\frac{4}{5} \times 0,02035$ ou 0^u,0163.

La composition de l'air dissous est donc en volumes :

Oxygène.	0,0082	ou en centièmes. . .	Oxygène.	33,7
Azote.	0,0163		Azote.	66,3
	<hr/>			<hr/>
	0,0245			100,0

Les nombreuses analyses de l'air extrait de l'eau, effectuées par divers chimistes depuis Gay-Lussac et de Humboldt, vérifient très-suffisamment ce résultat de la théorie.

54. **Action de la chaleur.** — La chaleur a pour premier effet de vaporiser l'eau, mais, si on porte celle-ci à une température élevée, elle se décompose partiellement en ses deux éléments. La première expérience relative à cette décomposition est due à M. Grove, elle peut se répéter de la manière suivante : on coule lentement du platine fondu

dans un mortier en fonte contenant de l'eau, il se dégage alors tout autour du métal des bulles d'un mélange détonant qu'on peut enflammer au moment où elles s'élèvent à la surface de l'eau.

55. Action de l'électricité. — L'électricité décompose également l'eau; pour cette expérience, on se sert du courant de la pile, l'hydrogène se rend au pôle positif, l'oxygène au pôle négatif. La lumière n'agit pas sur l'eau; l'action des métalloïdes et des métaux sur l'eau sera indiquée dans l'histoire de chaque corps.

56. Composition de l'eau. — L'eau est composé d'hydrogène et d'oxygène. Deux litres de vapeur d'eau à une certaine température, à une pression déterminée, contiennent deux litres d'hydrogène et un litre d'oxygène mesurés à la même température et à la même pression. En poids, 8 parties d'oxygène et 1 d'hydrogène forment 9 parties d'eau.

La composition de l'eau peut être établie par les expériences suivantes :

1° Décomposition de l'eau par la pile. — On se sert d'un verre dont le fond recouvert d'une matière isolante est traversé par deux lames de platine. On remplit le verre d'eau légèrement acidulée, afin de la rendre plus conductrice, et l'on recouvre les lames de deux éprouvettes graduées. On met chacun des fils de platine en communication avec les pôles d'une pile; on voit alors des bulles de gaz se dégager autour des fils et gagner le haut des éprouvettes. Celle qui recouvre le pôle négatif contient un volume de gaz double de celui qui se dégage dans l'éprouvette qui entoure le pôle positif.

Le gaz le plus abondant est de l'hydrogène, on le reconnaît à sa combustibilité; l'autre est de l'oxygène, car il rallume les corps qui présentent encore quelques points en ignition.

2° Décomposition de l'eau par le fer. — L'appareil dont Lavoisier s'est servi pour établir la composition de l'eau diffère peu de celui que nous avons décrit à la préparation de l'hydrogène (44). Comme une partie de la vapeur d'eau qui arrive dans le tube échappe à la décomposition, on faisait passer les gaz à leur sortie du tube dans un serpentín refroidi ou l'eau se condensait; on recueillait le gaz sur l'eau. Si l'on a pesé l'eau de la cornue au commencement et à la fin de l'expérience, et si l'on retranche de cette différence le poids de l'eau condensée dans le serpentín, on obtient le poids de l'eau décomposée. Comme on a le poids de l'hydrogène dégagé d'après son volume, on en déduit par différence le poids d'oxygène.

L'oxyde de fer produit dans cette circonstance est le même que celui qui prend naissance dans la combustion de ce métal dans l'oxygène. Il

est donc *nécessaire* d'admettre que l'eau est composée d'oxygène, fixé par le fer, et d'hydrogène qui se dégage.

Les deux expériences précédentes ne donnent pas de résultats bien précis, aussi la composition de l'eau n'est-elle connue avec exactitude en volume que par les expériences de Gay-Lussac et de Humboldt, et en poids par celle de M. Dumas.

57. **Analyse eudiométrique.** — Gay-Lussac et de Humboldt déterminèrent exactement la composition de l'eau en volume par la méthode eudiométrique. L'appareil dans lequel on fait l'expérience est connu sous le nom d'*eudiomètre* de Gay-Lussac.

Il se compose d'un tube en cristal épais, mastiqué à ses extrémités dans deux garnitures en cuivre munies de robinet et se terminant par des entonnoirs arrondis. L'appareil repose sur l'un de ses entonnoirs; la garniture supérieure porte un excitateur électrique composé d'une tige de cuivre, terminé par deux boules, et isolé de la garniture par un tube de verre qui entoure la tige (fig. 15). L'une des boules est extérieure à l'appareil, l'autre se trouve à l'intérieur, à une petite distance de la paroi métallique. Une petite règle en métal réunit les deux garnitures; elle porte des traits qui correspondent à des divisions égales du tube, mais son principal usage est d'établir une communication électrique entre les deux garnitures. Cette partie constitue l'eudiomètre proprement dit.

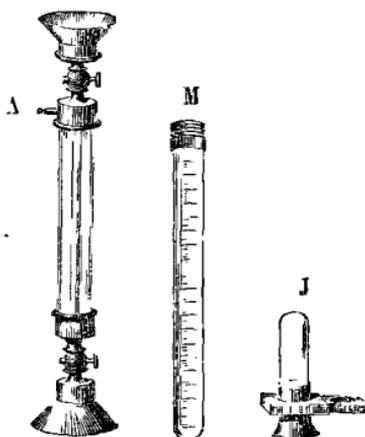


Fig. 15.

Voici comment on s'en sert. On le remplit complètement d'eau, et l'on introduit l'air et l'hydrogène. Pour rendre cette opération plus facile et plus exacte à la fois, on se sert d'une *jauge* J contenant, par exemple, 100 divisions du tube mesureur M. Cette jauge se compose d'un tube de verre monté sur une garniture en cuivre, portant une coulisse dans laquelle glisse une lame métallique, percée à une extrémité d'une ouverture circulaire de même diamètre que le tube. On peut, à l'aide de cette disposition, fermer le tube, si l'on amène la partie pleine de la lame devant son ouverture, ou l'ouvrir en faisant glisser la lame de manière à faire coïncider les deux ouvertures. La jauge étant remplie d'air, on pousse la lame pour fermer l'ouverture, on em-

prisonne ainsi un volume d'air déterminé. On le fait passer dans l'eudiomètre, on recommence pour l'hydrogène.

Le mélange introduit, on y fait passer une étincelle en approchant de la boule de l'excitateur électrique le plateau d'un électroscope chargé d'électricité. Il se produit une vive lueur dans le tube, et quand on rouvre le robinet inférieur, l'eau monte rapidement d'une certaine quantité. On détermine le volume du résidu à l'aide d'un *mesureur* M.

C'est un tube étroit et assez long, divisé en 200 parties d'égale capacité; 100 de ces parties équivalent au volume de la jauge. Il porte à sa partie inférieure une virole en cuivre qui permet de le visser sur le fond de la garniture supérieure de l'eudiomètre. Après l'avoir vissé, rempli d'eau sur l'entonnoir supérieur, on ferme le robinet inférieur et l'on ouvre le robinet supérieur de l'eudiomètre; le gaz, résidu gazeux, gagne le haut du tube gradué; on dévisse alors ce tube et on le porte sur la cuve à eau. On l'enfonce jusqu'au moment où le niveau de l'eau est le même dans le tube et dans la cuvette; on mesure alors le volume du gaz.

Pour déterminer la composition de l'eau avec cet appareil, il suffit d'y introduire 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène au moyen de la jauge et de faire passer l'étincelle dans le mélange; on constate alors, à l'aide du mesureur, la présence d'un petit résidu provenant de l'air échappé de l'eau au moment où le vide s'est fait dans l'eudiomètre. On ne peut songer à remplacer l'eau ordinaire par de l'eau récemment bouillie qui ne contient plus d'air, parce qu'alors elle dissoudrait une notable proportion d'oxygène et changerait ainsi le rapport des volumes. Il vaut mieux opérer avec l'eudiomètre à mercure perfectionné par Gay-Lussac (*fig. 16*). Il se compose d'un tube épais ou éprouvette en cristal, traversé à sa partie supérieure par une tige de métal et munie à sa partie inférieure d'une garniture en fer que l'on peut fermer par un bouchon à vis de même métal, supportant un fil qui se termine en boule à une petite distance de la tige supérieure. On introduit 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène en opérant sur la cuve à mercure, et l'on ferme l'éprouvette. Si l'on

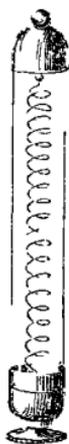


Fig. 16.

fait passer l'étincelle à travers le mélange, la combinaison a lieu sans que rien puisse sortir de l'eudiomètre; l'eau se condense, le mercure remplit totalement l'éprouvette quand on dévisse le bouchon qui fermait l'eudiomètre.

58. Il résulte des expériences précédentes que l'eau contient 2 volu-

mes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, mais rien ne nous indique le volume de vapeur d'eau qui en résulte. D'après les expériences de Gay-Lussac, confirmées depuis par M. Regnault, la densité de la vapeur d'eau est représentée par le nombre 0,622 ; si donc nous représentons par x le volume de vapeur d'eau qui provient de l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène; nous aurons pour représenter le poids de cette vapeur d'eau, le produit $x \times 0,622 \times d$, d étant le poids de l'air dans les circonstances où l'on considère cette vapeur ; les poids d'hydrogène et d'oxygène seront représentés respectivement par les produits

$$2 \times 0,06926 \times d \text{ et } 1,1056 \times d.$$

et comme le poids de l'eau est égal à la somme du poids des gaz qui la constituent on aura

$$x \times 0,622 \times d = 2 \times 0,06926 d + 1,1056 d.$$

ou en supprimant le facteur commun d .

$$x \times 0,622 = 2 \times 0,06926 + 1,1056.$$

d'où $x = 2$.

C'est ainsi que Gay-Lussac a établi le mode de condensation de l'eau.

59. Composition de l'eau en poids. — On peut déduire la composition de l'eau en poids de la composition en volumes, en se servant des densités de l'hydrogène et de l'oxygène. Les poids de volumes égaux de deux gaz sont, à une même température et à une même pression, dans le rapport des densités de ces gaz, le poids de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène seront donc dans le rapport du double de la densité de l'hydrogène à celle de l'oxygène ou $\frac{2 \times 0,06926}{1,1056}$,

on voit facilement que ce rapport est très-sensiblement égal à $1/8$. L'eau est donc composée en poids de 8 parties d'oxygène environ et 1 partie d'hydrogène. Il résulte tout naturellement de ce fait que la densité de l'oxygène est seize fois plus forte que celle de l'hydrogène.

60. Remarque. — La moindre erreur sur la densité de l'hydrogène et de l'oxygène peut altérer notablement le rapport de leur poids ; il est donc important de déterminer directement combien un poids connu d'eau renferme d'hydrogène et d'oxygène.

61. Synthèse de l'eau en poids. — Berzelius et Dulong, et plus récemment M. Dumas, avec plus d'exactitude, ont déterminé la composition de l'eau en s'appuyant sur le fait suivant : Si l'on fait passer de l'hydro-

gène *pur* et *sec* sur de l'oxyde de cuivre chauffé au-dessous du rouge dans un ballon en verre, l'oxyde de cuivre est réduit, c'est-à-dire ramené à l'état métallique, parce que son oxygène s'unit à l'hydrogène pour former de l'eau qui se dégage à l'état de vapeur. On condense exactement cette vapeur, et on détermine le poids de l'eau formée; on a d'ailleurs le poids de l'oxygène par la perte de poids du ballon contenant l'oxyde de cuivre; comme ces deux pesées peuvent se faire avec une grande exactitude, on a la différence entre le poids de l'eau, et celle de l'oxygène donne avec la même exactitude le poids de l'hydrogène. On trouve ainsi que 9 grammes d'eau contiennent 8 grammes d'oxygène et d'hydrogène.

L'appareil de M. Dumas se compose de deux parties : l'une destinée à purifier et à dessécher l'hydrogène, l'autre contient l'oxyde de cuivre et les tubes destinés à retenir l'eau (pl. I, fig. 2).

L'hydrogène préparé avec le zinc et l'acide sulfurique du commerce se dépouillait de ses impuretés en traversant une série de tubes en U contenant la ponce imprégnée de dissolutions d'azotate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse.

L'azotate de plomb absorbe l'acide sulfhydrique, le sulfate d'argent, l'arséniure d'hydrogène et la potasse, l'hydrogène silicié. De plus, deux autres tubes, plongés dans la glace, contiennent de l'acide phosphorique anhydre destiné à arrêter toute l'humidité du gaz ; pour s'en assurer, on en met un troisième plus petit, dont le poids doit rester invariable pendant toute la durée de l'expérience ; ce tube est pour cette raison appelé tube témoin.

La partie de l'appareil où s'exécute la synthèse de l'eau se compose d'un ballon de verre dur, pouvant résister sans se déformer, à la température du rouge sombre. Il contient de l'oxyde de cuivre bien sec et se trouve réuni à un deuxième ballon destiné à recueillir la majeure partie de l'eau formée dans l'expérience. Ce ballon est suivi d'une série de tubes en U contenant de l'acide phosphorique qui ne laissent sortir de l'appareil que de l'hydrogène bien sec. Un tube témoin termine l'appareil.

62. De l'eau à la surface de la terre. — L'eau que nous trouvons à la surface de la terre n'est jamais pure ; nous ne l'obtenons à cet état que par la distillation. La pluie elle-même, formée par la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, n'arrive à la terre que chargée des gaz (oxygène, azote, acide carbonique) contenus dans l'air. Elle peut même contenir parfois des traces d'acide azotique et d'azotate d'ammoniaque ; telles sont les eaux recueillies dans les pluies d'orage.

L'eau des fleuves, des rivières, des sources ou des puits, est néces-

sairement moins pure que l'eau de pluie. Elle renferme tous les principes qu'elle a pu dissoudre dans son contact plus ou moins prolongé avec le sol ; sa composition est donc variable avec la nature des terrains qu'elle a traversés.

65. **Gaz dissous dans l'eau ordinaire.** — On remplit d'une eau quelconque un ballon de 1 à 2 litres de capacité (*fig. 17*), fermé par un bouchon traversé par un tube qui doit être également rempli d'eau.

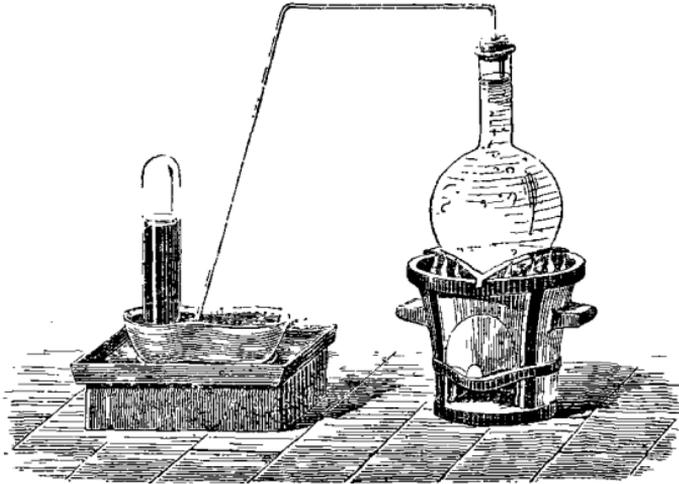


Fig. 17.

On engage l'extrémité du tube sous une éprouvette placée sur une cuve à mercure, et l'on chauffe le ballon jusqu'à l'ébullition ; on voit, à mesure que la température s'élève, du gaz se dégager de l'eau et se réunir dans l'éprouvette. On absorbe l'acide carbonique par la potasse ; le résidu est analysé par l'eudiomètre.

Si l'on fait l'expérience sur de l'eau de pluie qui a séjourné à l'air, on trouve que l'air extrait de cette eau contient de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote dans la proportion que l'on peut calculer d'après les lois de Dalton et de Henry (52 et 53). Un litre d'eau laisse dégager 24 centimètres cubes de gaz environ, contenant 2,4 pour 100 d'acide carbonique. L'eau ordinaire donne un volume de gaz plus considérable ; il est, en moyenne, pour les eaux potables, de 50 centimètres cubes par litre d'eau ; le mélange gazeux contient environ la moitié de son volume d'acide carbonique ; le reste est de l'air plus riche en oxygène que l'air ordinaire, et contenant en moyenne 32 pour 100 d'oxygène pour 68 d'azote. Mais cette proportion d'oxygène peut diminuer dans les eaux

souterraines qui ont traversé des terrains contenant des matières oxydables (sulfures de fer, etc.). M. Peligot en a fait connaître un exemple frappant : l'eau du puits de Grenelle, à sa sortie du tuyau d'arrivage, ne contient pas d'oxygène ; le gaz qu'on en dégage par l'ébullition est formé exclusivement d'acide carbonique et d'azote.

Il existe donc, sous le rapport de la quantité d'acide carbonique, une différence profonde entre l'eau de pluie et l'eau ordinaire ; c'est que l'acide carbonique existe à deux titres différents dans l'eau ordinaire : une portion y est seulement dissoute, d'après les lois ordinaires ; l'autre, et c'est de beaucoup la plus considérable, y est à l'état de combinaison ; elle forme des bicarbonates, et notamment du bicarbonate de chaux soluble. Aussi, toutes les fois qu'on fait bouillir de l'eau, le bicarbonate de chaux se décomposant en acide carbonique qui se dégage et en carbonate de chaux, on voit celui-ci se précipiter, à raison de son insolubilité dans l'eau dépouillée d'acide carbonique.

64. Matières solides dissoutes dans l'eau. — Un litre d'eau de rivière ou de source donne, quand on l'évapore à siccité, un résidu solide dont le poids varie de 1 à 3 décigrammes. Ce résidu est composé ordinairement de carbonate de chaux et de magnésie, de sulfate de chaux et de magnésie, de chlorures de potassium et de sodium, de silice. On y trouve aussi des traces d'azotates et des matières organiques.

On reconnaît la présence des plus importantes de ces matières aux caractères suivants :

L'eau qui contient du carbonate de chaux et de magnésie se trouble et laisse déposer ces matières sous forme de précipité blanc, quand on la porte à l'ébullition. L'azotate de baryte en dissolution, versé dans une eau qui contient des sulfates, donne un précipité de sulfate de baryte insoluble dans tous les réactifs. L'azotate d'argent donne, avec les chlorures, un précipité blanc caillebotté, noircissant à la lumière et soluble dans l'ammoniaque. La chaux est précipitée à l'état d'oxalate de chaux quand on verse dans l'eau qui en contient une dissolution d'oxalate d'ammoniaque.

L'eau distillée ne doit donc pas se troubler par aucun de ces réactifs.

65. Eaux potables. — Les eaux qui ne contiennent pas un poids de matières solides supérieur à celui que nous venons d'indiquer peuvent servir comme boisson, quand elles ont été suffisamment aérées, et, dans tous les cas, pour les usages domestiques. Telle est l'eau du puits de Grenelle ; son résidu solide ne dépasse pas 142 milligrammes par litre ; mais elle ne contient pas d'oxygène à sa sortie du puits ; il faut donc l'exposer à l'air pour qu'elle puisse prendre en dissolution la pro-

portion de gaz que l'on trouve dans les eaux courantes; car une eau peu aérée est d'un goût fade et d'une digestion difficile. Mais si la proportion de matières solides dépasse notablement 3 décigrammes par litre, l'eau doit, en général, être rejetée comme boisson; elle est lourde, c'est-à-dire d'une digestion difficile. Quand on trouve dans ces eaux une notable proportion de sulfate de chaux et de carbonate de chaux, il devient même impossible de les employer au savonnage et à la cuisson des légumes.

Les eaux qui contiennent du sulfate de chaux (eaux des puits de Paris), sont dites *séléniteuses*. En présence de l'eau de savon, leur chaux se combine aux acides gras du savon et forme des grumeaux qui s'attachent au linge, après avoir entraîné toutes les impuretés tenues en suspension dans l'eau. Quand on veut y faire cuire des légumes, le principe azoté de ces substances se combine au sulfate de chaux et produit une matière dure, insoluble, qui rend ces aliments coriaces et peu digestibles. On peut cependant corriger ces défauts en ajoutant à une eau séléniteuse un peu de carbonate de soude pour en précipiter la chaux à l'état de carbonate de chaux. Cette matière déposée, on peut employer l'eau au savonnage, à la cuisson des aliments, mais il est préférable de rechercher une autre eau pour boisson habituelle.

Les eaux trop chargées de carbonate de chaux sont également impropres au savonnage, toutefois il est facile de les dépouiller de cette substance en les faisant bouillir, ou en y ajoutant un peu d'eau de chaux, de manière à neutraliser l'excès d'acide carbonique.

Mais on devra rejeter toutes les eaux contenant des matières organiques en quantité un peu notable, quelle que soit d'ailleurs la proportion de matières solides y existant, parce que ces eaux se corrompent facilement, prennent une odeur désagréable et peuvent provoquer des maladies très-graves.

En résumé, on devra rechercher comme boisson une eau bien aérée, contenant assez d'acide carbonique (10 à 15 centimètres cubes par litre au moins), pour tenir en dissolution une petite quantité de carbonate de chaux. Elle contiendra, en outre, la plus petite quantité de matières solides, et surtout de sulfate de chaux. Il importe de la maintenir aussi fraîche que possible pendant l'été, afin d'éviter qu'elle ne se corrompe, si elle contient quelques matières organiques, comme cela arrive nécessairement pour toutes les eaux des villes, qui sont contenues dans de vastes réservoirs d'où elles se distribuent dans les habitations.

66. Essai pratique des eaux potables. — Les deux réactifs suivants permettront d'ailleurs de juger d'une manière approximative de la potabilité d'une eau.

Quand on verse dans une eau potable quelques gouttes de teinture alcoolique de bois de Campêche, elle se colore légèrement en bleu améthyste; mais si la proportion de carbonate de chaux est considérable, l'eau prend une couleur violette intense.

Quelques gouttes d'une teinture alcoolique de savon déterminent dans une eau potable un léger trouble, sans production de grumeaux; ceux-ci, au contraire, se produisent dès que la chaux est en quantité un peu plus considérable qu'il ne convient.

67. Analyse d'une eau potable. — Afin de donner une idée exacte de la composition complète d'une eau ordinaire, nous transcrivons ci-dessous le résultat d'une analyse de MM. Boutron et Henry faite sur l'eau de Seine prise au pont d'Ivry.

Substances contenues dans un litre.		
Matières gazeuses.	Acide carbonique..	0 ^{lit} ,015
	Air (oxygène et azote)..	0 ,005
Matières solides. .	Carbonate de chaux.	0 ^{gr} ,152
	Carbonate de magnésic.	0 ,060
	Sulfate de chaux.	0 ,020
	— de magnésic.	} 0 ,010
	— de soude.	
	Chlorure de sodium..	0 ,010
	Silice	0 ,008
Nitrc.	} traces.	
Matières organiques..		
		0 ^{gr} ,240

CHAPITRE II

AZOTE. — AIR ATMOSPHÉRIQUE

AZOTE, Az=14

L'azote fut confondu avec l'acide carbonique jusqu'en 1772, où Rutherford le distingua nettement de ce gaz.

68. **Préparation de l'azote.** — 1° *Par le phosphore.* — On l'extrait ordinairement de l'air. Ce fluide, comme nous le verrons bientôt, est un mélange formé presque exclusivement d'azote et d'oxygène. Il suffit donc d'absorber l'oxygène de l'air pour obtenir l'azote. On emploie souvent le moyen suivant. On met deux ou trois grammes de phosphore dans un têt en terre supporté par un flotteur de liège que l'on place sur une cuve à eau (fig. 18). On enflamme le phosphore et on le recouvre

avec une grande cloche pleine d'air. La combustion est vive, et la cloche se remplit d'épaisses vapeurs d'acide phosphorique qui se dissolvent peu à peu dans l'eau. Au bout de quelques instants, le phosphore s'éteint et l'eau monte dans la cloche. Au commencement de l'expérience, il s'échappe souvent des bulles gazeuses qui renverseraient la cloche si on ne la

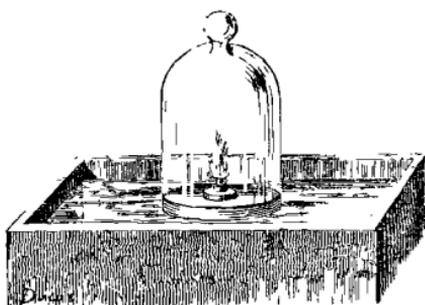


Fig. 18.

maintenait solidement avec la main. Ce fait provient de la dilatation éprouvée par l'air au contact du phosphore incandescent, qui l'emporte d'abord sur la diminution de volume résultant de l'absorption de l'oxygène. On fait ensuite passer le gaz dans des éprouvettes, où l'on constate ses propriétés.

Ce mode de préparation ne donne pas l'azote bien pur. Il contient encore un peu d'oxygène que le phosphore n'a pas absorbé, et la petite quantité d'acide carbonique qui est toujours contenue dans l'air. On

peut enlever cet oxygène en introduisant dans chaque éprouvette un bâton de phosphore qui absorbe lentement l'oxygène à froid, mais d'une manière complète. L'expérience dure plusieurs heures ; on sait qu'elle est terminée quand les bâtons de phosphore cessent d'être lumi-

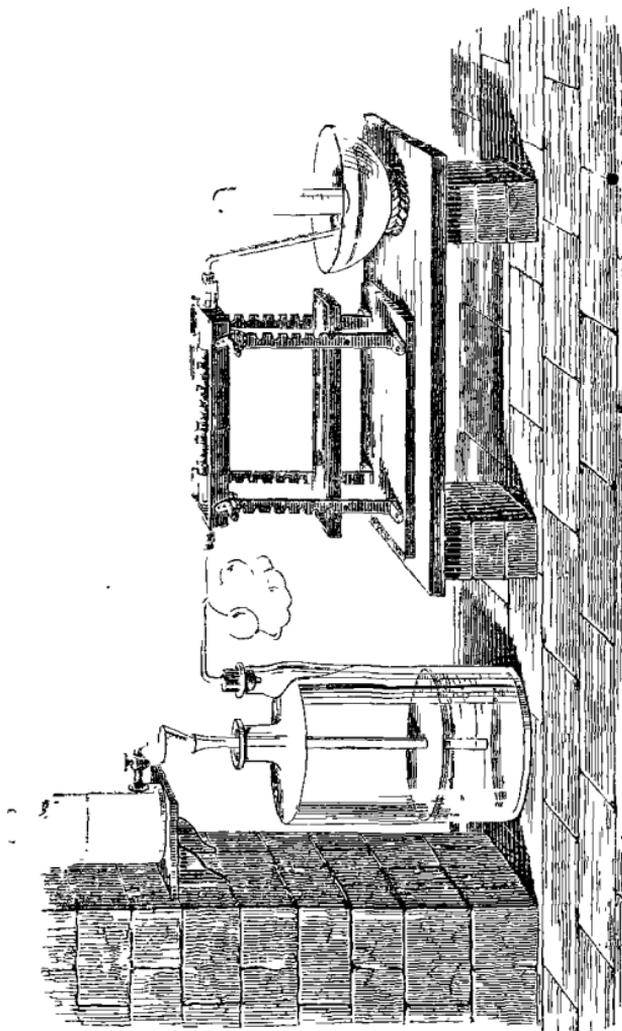


Fig. 19.

neux. On enlève l'acide carbonique en introduisant dans une éprouvette qui contient encore un peu d'eau un petit fragment de potasse. On ferme ensuite l'éprouvette avec la main, et l'on agite pour mettre l'acide carbonique en contact intime avec la dissolution qui doit l'absorber.

2° *Par le cuivre.* — On prépare plus facilement l'azote pur de la manière suivante. On fait passer de l'air, préalablement dépouillé de son acide carbonique, sur du cuivre chauffé au rouge, qui absorbe alors très-facilement l'oxygène de l'air.

Un grand flacon à deux tubulures contient de l'air. L'une des tubulures est traversé par un large tube terminé à sa partie supérieure par un entonnoir. Si l'on fait écouler de l'eau par ce tube, elle remplira la partie inférieure du flacon et chassera l'air, qui s'échappe par le tube adapté à la seconde tubulure (*fig. 19*). Cet air traverse d'abord un tube à boules de Liebig, contenant une dissolution concentrée de potasse qui absorbe l'acide carbonique. Il pénètre ensuite dans le tube de verre chauffé qui contient la tournure de cuivre ; il y perd son oxygène, qui s'unit au cuivre, et l'azote se rend, par un tube abducteur qui termine l'appareil, dans une cuve à eau où on le recueille.

Le tube de verre doit être peu fusible, et il est bon de l'entourer d'une feuille de clinquant afin d'éviter sa déformation.

69. **Propriétés physiques.** — L'azote est un gaz incolore, inodore et insipide. Sa densité est 0,9714 : 1 litre d'azote pèse donc $1,293 \times 0,9714 = 1,257$ à la température de 0° et sous la pression de 760. Il est très-peu soluble dans l'eau. 1 litre d'azote se dissout dans 40 litres d'eau. Il est permanent comme l'oxygène.

70. **Propriétés chimiques.** — L'azote est impropre à la respiration : les animaux meurent asphyxiés quand on les met sous une cloche contenant de l'azote. Il éteint les corps en combustion, mais ne s'enflamme pas. Il ne trouble pas l'eau de chaux, comme le fait l'acide carbonique, avec lequel on l'avait confondu avant Rutherford.

L'azote ne se combine *directement* qu'au bore et au titane. C'est-à-dire qu'il ne s'unit à aucun autre corps ; quelle que soit la température à laquelle on les met en contact avec l'azote. Il joue néanmoins un rôle important dans la nature ; il entre dans la composition de l'air ; des tissus d'animaux, et forme *indirectement*, avec beaucoup de corps, d'importantes combinaisons.

AIR

71. L'air au milieu duquel nous vivons est un gaz sans saveur, sans odeur, et qui, vu sous une grande épaisseur, possède une couleur bleue assez prononcée. On rapporte le poids spécifique des autres gaz à celui de l'air, qui a été pris pour unité. 1 litre d'air pèse 1,296 à 0° et sous 760,

La véritable composition de l'air n'est connue que depuis Lavoisier. Avant lui, on savait, d'après les expériences de Jean Rey (1630) sur la calcination de l'étain, et celles de Bayen (1774) sur la calcination du mercure, que certains métaux chauffés au contact de l'air se transforment, en augmentant de poids, en des matières qu'on désignait alors sous le nom de *chaux*, et que nous connaissons aujourd'hui sous le nom d'oxydes métalliques. Mais on ne savait pas si l'air était absorbable en totalité ou en partie ; ce fut là le point de départ des recherches de Lavoisier. Il vit bientôt que l'air était composé de deux principes, l'oxygène et l'azote.

72. Expérience de Lavoisier. — Lavoisier prit un ballon de verre à long col, dans lequel il introduisit du mercure (4 onces). Le col fut

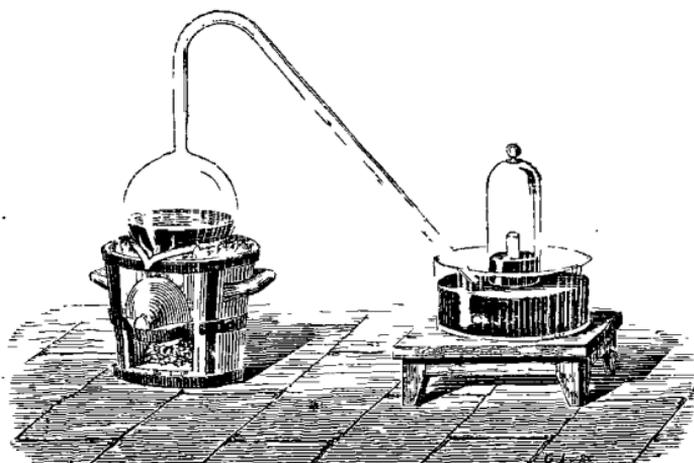


Fig. 20.

doublément recourbé, de telle façon que, le ballon placé sur un fourneau, la partie horizontale du tube courbé reposât sur le fond de la cuve à mercure, tandis que l'extrémité ouverte s'élevait notablement au-dessus du niveau de ce liquide (fig. 20).

Il mit alors une cloche graduée sur le mercure, de manière à emprisonner l'air du ballon, et pour que cette cloche pût tenir seule, et afin de pouvoir noter le volume de l'air emprisonné et sa pression, il aspira avec une pipette une portion de l'air de la cloche, ce qui permit au mercure de s'élever d'une certaine hauteur au-dessus de son niveau de la cuve. Le volume de l'air et sa pression étant connus, il chauffa le mercure un peu au-dessous de son point d'ébullition, pendant 12 ou 15 jours environ. Le premier jour, le mercure s'altéra peu ; mais les jours

suivants il vit nager à sa surface des pellicules rouges, dont le nombre et l'étendue augmentèrent jusqu'au septième ou huitième jour. Il continua l'opération plusieurs jours encore après que leur formation parut s'être arrêtée et mit fin à l'expérience.

L'appareil refroidi, le mercure s'éleva dans la cloche bien au-dessus de son niveau primitif. Le volume de l'air s'était, en effet, réduit de 50 pouces cubiques environ à 42 ou 43 pouces. Le gaz restant présentait toutes les propriétés que nous avons attribuées à l'azote.

La substance rouge bien rassemblée, Lavoisier la chauffa dans une petite cornue de verre munie d'un tube abducteur se rendant sous une éprouvette ; il vit alors cette poudre rouge se transformer totalement en mercure, en même temps qu'il s'en dégagait un gaz dont le volume représentait très-exactement les 7 ou 8 pouces cubes absorbés, mais différant de l'air par l'énergie de ses propriétés. Ce gaz était l'oxygène, récemment découvert par Priestley et par Scheele.

Il vérifia de plus que les deux gaz obtenus dans son expérience, mélangés, reproduisaient l'air ordinaire avec toutes ses propriétés.

L'air contient donc deux éléments : l'un, l'oxygène, qui lui donne la propriété d'entretenir la combustion et la vie des animaux ; l'autre, l'azote, qui tempère, sans modifier le résultat des combinaisons, l'action trop énergique de l'oxygène. Si l'on place, en effet, dans une atmosphère d'oxygène un animal à respiration active, il meurt bientôt dévoré par une fièvre ardente. Les combustions ordinaires, que nous dirigeons au gré de nos désirs et d'après nos besoins, seraient, au contraire, impossibles à régler, si elles s'opéraient au contact d'une atmosphère illimitée d'oxygène, et deviendraient pour nous la source des dangers les plus grands.

75. Autres matières contenues dans l'air. — On peut également démontrer dans l'air la présence d'une petite quantité d'acide carbonique par l'expérience suivante. On expose à l'air une dissolution limpide d'eau de chaux dans un vase large et peu profond ; il se forme à la surface des pellicules blanches qu'on fait tomber au fond du vase en agitant le liquide ; on peut ainsi transformer la totalité de la chaux en carbonate de chaux. En chauffant ces pellicules recueillies à la fin de l'opération, au rouge vif dans une cornue de terre munie d'un tube abducteur se rendant sur la cuve à eau, on peut recueillir un gaz qui a toutes les propriétés du gaz carbonique dégagé dans la calcination de la pierre à chaux ou à bâtir, dans la respiration des animaux, dans la combustion du charbon. La matière qui reste dans la cornue est de la chaux vive. L'eau de chaux est de la chaux vive dissoute dans l'eau.

Il existe également de l'eau à l'état de vapeur dans l'atmosphère ; on apprend en physique à en déterminer la quantité à un moment donné ; nous n'indiquerons donc ici qu'un seul fait propre à mettre son existence en évidence. La potasse, par exemple, exposée au contact de l'air, se transforme rapidement en liquide, parce qu'elle absorbe assez d'eau pour s'y fondre.

74. Analyse de l'air. — On emploie pour établir la composition exacte de l'air diverses méthodes qui dérivent toutes de ce principe : l'oxygène pouvant se combiner avec un grand nombre de corps qui n'ont aucune action sur l'azote, il est toujours facile d'isoler ce dernier en absorbant l'oxygène. Le corps destiné à absorber l'oxygène doit être seulement choisi parmi ceux qui ne donnent pas de corps gazeux, à la température ordinaire, en se combinant avec lui. Nous remarquerons, en passant, que ces méthodes pourraient s'appliquer également à la préparation de l'azote.

75. 1^o Méthodes en volume. — Dans ces méthodes, on détermine le volume des éléments qui entrent dans la composition de l'air.

On peut opérer de plusieurs manières.

1^o Analyse par le phosphore à froid. — Une petite éprouvette graduée, placée sur le mercure, contient un volume d'air connu (100 divisions de l'éprouvette, par exemple). On introduit un bâton de phosphore

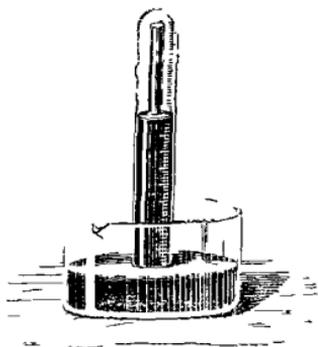


Fig. 21.

humide assez long pour traverser l'éprouvette dans toute sa longueur. Aussitôt qu'il a le contact de l'air, on le voit répandre des fumées blanchâtres. Il se forme de l'acide phosphoreux qui se dissout dans l'eau apportée par le bâton, de sorte que sa surface se trouve constamment en contact par tous ses points avec l'oxygène contenu dans l'air (fig. 21). L'opération est terminée quand le phosphore ne paraît plus lumineux dans l'obscurité. Il ne reste plus qu'à

enlever le bâton de phosphore et à mesurer le volume de gaz restant, en le ramenant à la pression ordinaire, et lui faisant subir les corrections provenant des changements de température et de pression survenus pendant la durée de l'expérience. En été, il suffit de quelques heures pour que l'absorption soit complète, mais, si la température est basse, l'opération peut nécessiter un temps beaucoup plus long.

2^o Analyse de l'air par l'acide pyrogallique et la potasse. — M. Liebig

a proposé d'utiliser pour l'analyse de l'air une réaction indiquée pour la première fois par M. Chevreul. L'acide pyrogallique, que l'on emploie aujourd'hui en notable quantité pour la photographie, mis en présence d'une dissolution de potasse, brunit très-rapidement à l'air, en absorbant l'oxygène. Il suffit donc d'introduire ¹ successivement dans une éprouvette graduée placée sur le mercure, et contenant un volume déterminé d'air, une dissolution d'acide pyrogallique, que l'on doit faire au moment de s'en servir, et une dissolution de potasse. On agite ensuite doucement l'éprouvette; en quelques instants l'absorption de l'oxygène est complète. On mesure le volume restant sur la cuve à eau. Ce procédé, d'un emploi très-commode, s'applique également bien à l'analyse des mélanges gazeux contenant de l'oxygène.

Les méthodes précédentes sont connues sous le nom de *méthodes d'absorption*.

76. Résultat. — Le résultat donné par ces diverses expériences est toujours le même : l'air contient toujours 79 volumes d'azote pour 21 volumes d'oxygène.

77. 2^e Méthode eudiométrique. — Cette méthode est fondée sur ce fait connu : l'oxygène se combine avec un volume d'hydrogène double du sien pour donner de l'eau, dont le volume à l'état liquide est négligeable par rapport à celui des gaz qui la constituent.

Supposons donc qu'on fasse passer une étincelle électrique à travers un mélange de 100 parties (en volume) d'air et de 100 parties d'hydrogène renfermé dans l'eudiomètre de Gay-Lussac (57), il se produira une explosion, et le volume du mélange se trouvera réduit à 137 parties. Il en est donc disparu 63 parties, qui ont formé de l'eau; ces 63 parties étaient donc composées de 21 parties d'oxygène et de 42 d'hydrogène. Donc l'air contient, pour 100 volumes, 21 parties d'oxygène et partant 79 d'azote.

¹ Pour introduire un liquide dans une éprouvette placée sur le mercure, on se sert d'une pipette *p* (fig. 15), dont l'extrémité est recourbée. On commence par plonger l'extrémité courbe dans le liquide, que l'on aspire avec la bouche par l'extrémité O; il monte alors dans la pipette au-dessus du niveau dans le vase, et remplit en partie la boule. On ferme rapidement avec le doigt l'ouverture O, et l'on engage l'extrémité recourbée de la pipette sous l'éprouvette; en soufflant avec la bouche par l'extrémité supérieure, on force une partie du liquide à pénétrer dans l'éprouvette.

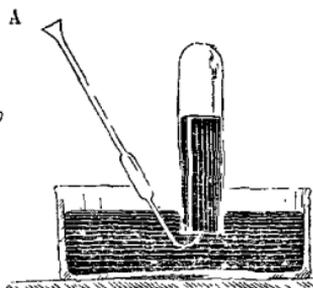


Fig. 22.

L'expérience se prête ici à plusieurs vérifications que n'offraient pas les méthodes précédentes. Si 42 volumes d'hydrogène ont disparu pendant l'explosion, il doit en rester 58 volumes dans le résidu. Nous le prouverons en ajoutant à ce résidu 50 volumes d'oxygène, et faisant de nouveau détoner le mélange. Après le passage de l'étincelle, on constate une diminution de volume de 87 parties qui correspond à la disparition de 58 d'hydrogène et de 29 d'oxygène. Il y avait donc bien dans le résidu 58 d'hydrogène, et par conséquent 100 volumes d'air contiennent bien 21 volumes d'oxygène et 79 d'azote.

78. Inconvénients des méthodes précédentes. — Toutes les méthodes précédentes ont le même inconvénient : la composition de l'air se déduit de la mesure de volumes d'air très-petits; par conséquent, la moindre erreur sur l'appréciation de ce volume ou sur les corrections relatives à la température, à la pression et à l'état hygrométrique du gaz, influe d'une manière très-notable sur le résultat définitif. Aussi doit-on préférer aux méthodes en volumes les méthodes où l'on pèse l'oxygène et l'azote qui sont contenus dans un volume notable d'air, les erreurs dépendant des pesées pouvant être singulièrement réduites.

79. Méthode en poids. — *Procédé de MM. Dumas et Boussingault.* — On fait passer de l'air dépouillé de vapeur d'eau et d'acide carbonique sur de la tournure de cuivre chauffé; l'oxygène est complètement absorbé, et l'azote va se rendre dans un ballon vide d'une capacité de 12 à 15 litres, qui se remplit pendant l'expérience.

L'augmentation de poids du cuivre donne l'oxygène, l'augmentation de poids du ballon donne l'azote.

La figure 1, planche 1, représente l'appareil employé par ces éminents chimistes. Le tube de Liebig et les tubes *p* contiennent : le premier une dissolution concentrée de potasse, les autres de la ponce imbibée de potasse concentrée. Le second tube de Liebig *s* contient de l'acide sulfurique concentré; les autres tubes *s* sont remplis de ponce sulfurique; enfin le petit tube *t* contient également de la ponce sulfurique; l'acide carbonique est absorbé dans les tubes à potasse, l'eau dans les tubes à acide sulfurique. Le tube *t*, par l'invariabilité de son poids pendant toute expérience, montre que la dessiccation du gaz a été complète.

Le tube *T* est un tube en verre dur, muni de deux robinets *r*, qui permettent d'y faire le vide; il contient de la tournure de cuivre, que l'on a d'abord oxydée, puis réduite par l'hydrogène. On donne ainsi au métal une porosité qui lui permet d'absorber plus facilement l'oxy-

gène de l'air, en même temps qu'on a détruit par l'oxydation toutes les matières organiques qui pouvait se trouver à sa surface.

Enfin B est le ballon; il porte un robinet à cadran qui permet de régler à volonté l'arrivée de l'air dans son intérieur.

On fait d'abord le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre, et on les pèse; puis, l'appareil étant ajusté, on chauffe le cuivre, et on ouvre légèrement le robinet à cadran du ballon en même temps que les robinets *r*. L'air extérieur, amené au tube de Liebig par un long tube de verre qui sort du laboratoire, le traverse ainsi que les tubes qui suivent, et arrive au contact du cuivre, où il se dépouille totalement de son oxygène. Les deux tubes de Liebig, dans lesquels l'air déplace constamment le liquide, contrôlent l'indication du robinet à cadran, en montrant si la rentrée de ce fluide se fait plus ou moins vite.

Quand le ballon est rempli d'azote et que l'air ne traverse plus les tubes de Liebig, on sait que l'expérience est terminée. On ferme les robinets, et l'on pèse le ballon et le tube à cuivre. Soit *P* et *p* leur augmentation de poids; le tube à cuivre étant rempli d'azote, on y fera de nouveau le vide; soit π sa diminution de poids, le poids total de l'azote sera alors $P + \pi$, et le poids de l'oxygène absorbé par le cuivre sera $p - \pi$. La moyenne de sept expériences très-concordantes a conduit au résultat suivant :

Oxygène..	25
Azote..	77
	100

80. Composition en volumes. — MM. Dumas et Boussingault ayant déterminé les densités exactes de l'azote et de l'oxygène (densités vérifiées depuis par les expériences de M. Regnault), il est possible de déduire des nombres précédents la composition de l'air en volumes.

Soit en effet *d* le poids d'un litre d'air dans des circonstances données de température et de pression, 100 litres, dans ces circonstances, pèseront 100 *d*, l'oxygène qui y est contenu, 25 *d*. De même, un litre d'oxygène pèse $d \times 1,1056$; si donc *x* représente le volume d'oxygène contenu dans 100 litres d'air, on aura :

$$x \times d \times 1,1056 = 25 d, \quad \text{d'où } x = \frac{25}{1,1056} = 20,81.$$

Si l'on désigne par *y* le volume d'azote contenu dans 100 volumes d'air, on aura par un raisonnement analogue :

$$y \times d \times 0,9714 = 77 d, \quad \text{d'où } y = \frac{77}{0,9714} = 79,19$$

La somme $x + y$ étant égale à 100, on obtient ainsi une vérification remarquable des résultats en poids donnés par la méthode de MM. Dumas et Boussingault.

L'air, privé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, contient donc en volumes :

Oxygène.	20,8
Azote.	79,2
	<hr/>
	100,0

81. L'air a une composition sensiblement constante en tous les points du globe et à toutes les hauteurs. — La composition de l'air en divers lieux et à diverses hauteurs présente des différences extrêmement petites, qui paraissent cependant dépasser les erreurs dues aux méthodes employées à les constater. Ainsi M. Bunsen en opérant sur de l'air recueilli à Marbourg à des jours différents, a trouvé des quantités d'oxygène variant entre 20,84 et 20,97. M. Frankland a trouvé des résultats analogues pour l'air des Alpes à diverses hauteurs, et M. Regnault pour l'air pris en divers points du globe. Si la composition de l'air n'est pas absolument constante, elle n'en reste pas moins comprise entre des limites fort restreintes, comprises pour l'oxygène entre 20,8 et 21,0.

On peut également admettre que l'air n'a pas varié de composition depuis le commencement de ce siècle, les expériences de Gay-Lussac et de Humboldt conduisant au même résultat que les expériences actuelles.

82. Détermination de la quantité d'eau et d'acide carbonique contenus dans l'air. — M. Boussingault fait passer, en se servant d'un aspirateur, un grand volume d'air à travers des tubes en U contenant, les premiers, des matières desséchantes (ponce imbibée d'acide sulfurique) pour arrêter l'humidité, les seconds, de la ponce imbibée de potasse concentrée qui retient l'acide carbonique; un dernier tube à ponce sulfurique arrête l'humidité que l'on aurait pu enlever à la potasse. L'augmentation de poids des deux groupes de tubes donne l'eau et l'acide carbonique contenus dans l'air.

Un aspirateur est un grand vase rempli d'eau qu'on fait couler au moyen d'un robinet placé à la partie inférieure; l'air extérieur n'y pénètre qu'après avoir traversé les tubes. On a déterminé à l'avance le volume de l'aspirateur, un thermomètre que traverse une tubulure latérale donne la température de l'air contenu dans l'appareil.

Résultats. — La proportion d'eau contenue dans l'air est extrêmement variable; mais la proportion d'acide carbonique varie ordinaire-

ment de 4 à 6 dix-millièmes en poids ou 2 à 3 dix-millièmes en volumes. Cette proportion est plus grande dans les villes que dans les campagnes, et elle augmente pendant la nuit parce que sous l'influence des rayons solaires les parties vertes des plantes absorbent l'acide carbonique.

Enfin l'air peut être dépouillé totalement de son acide carbonique par une pluie abondante, ce qui tient à la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau.

83. Autres matières contenues dans l'air. — On trouve constamment dans l'air des quantités extrêmement petites d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque provenant de la putréfaction des matières animales et des myriades de corpuscules légers qui flottent dans l'air ; ce sont les poussières des minéraux de la surface du sol, ou des germes de corps organisés. Ces corpuscules sont visibles dans une chambre obscure ou les rayons solaires pénètrent seulement par une petite ouverture.

84. L'air est un mélange. — On admet que l'air est un mélange d'oxygène et d'azote et non une combinaison de deux corps. On en donne un certain nombre de preuves convaincantes.

1° Les volumes d'oxygène et d'azote qui constituent l'air ne sont pas dans des rapports simples, comme cela a lieu dans toutes les combinaisons des gaz.

On a bien fait remarquer que le rapport 20,8 et 79,2 diffèrait peu de $\frac{1}{4}$, rapport simple ; mais les analyses d'un même air sont trop nombreuses et trop concordantes entre elles pour qu'on puisse admettre une erreur de cet ordre. Mais, quand bien même l'analyse démontrerait que l'air se compose toujours de 20 parties d'oxygène et de 80 d'azote, cela ne suffirait pas pour admettre que ce fluide résulte de la combinaison de deux corps. L'air serait, en effet, la seule combinaison gazeuse formée de volumes inégaux de gaz unis sans condensation.

2° Des volumes convenables d'oxygène et d'azote reproduisent l'air avec toutes ses propriétés, sans que l'on constate le dégagement de chaleur et de lumière qui accompagne d'ordinaire la combinaison.

3° L'air mis en présence de l'eau se comporte comme un mélange de gaz, c'est-à-dire qu'au lieu de s'y dissoudre dans la proportion où ils existent dans l'air, l'oxygène et l'azote s'y dissolvent suivant leur degré de solubilité particulière. Nous avons développé ce fait à propos de l'analyse de l'air dissous dans l'eau (54).

CHAPITRE III

CARBONE

85. Caractères du carbone. — Les diverses variétés de carbone, telles que le charbon de bois, le coke et le noir de fumée, sont constituées presque en totalité par la même substance que la plombagine et, ce qui paraît plus extraordinaire, que le diamant. Cette substance a reçu des chimistes le nom de carbone, et l'on reconnaît ce corps simple, quel que soit son état, à la propriété qu'il a de donner, en brûlant dans un excès d'oxygène, de l'acide carbonique pur ; dans cette combustion le carbone donne toujours 22 parties d'acide carbonique pour 6 parties de carbone brûlées, ou, ce qui revient au même, un volume d'acide carbonique égal au volume d'oxygène employé.

Le carbone est infusible, au moins dans tous les foyers de l'industrie. Mais le charbon, quand il sert à produire la lumière électrique, peut se ramollir et se vaporiser en partie si la pile est suffisamment puissante. C'est ce que Despretz avait observé avec une pile de 500 éléments. On ne connaît qu'un seul dissolvant du carbone, la fonte de fer en fusion ; en se solidifiant elle abandonne une partie de son carbone dissous sous forme de lamelles hexagonales noires de graphite ou plombagine.

Ce sont les seules propriétés qui soient communes à toutes les variétés de carbone.

Nous diviserons les divers charbons en deux classes d'après leur origine : les charbons naturels et les charbons artificiels.

CHARBONS NATURELS

86. Diamant. — Le diamant est du carbone pur et cristallisé ; Lavoisier est le premier chimiste qui ait démontré l'existence du charbon dans le diamant en en faisant brûler dans un ballon contenant de l'oxygène, à l'aide de fortes lentilles qui permettaient de concentrer beaucoup de chaleur sur le diamant, car il ne brûle que lorsqu'il est fortement chauffé. Plus tard, Davy mit en évidence sa véritable nature, en

démontrant que, dans l'oxygène, le diamant donne, comme le carbone le plus pur, un volume d'acide carbonique égal au volume d'oxygène disparu.

Ses cristaux appartiennent au système régulier ; d'ordinaire ce sont des octaèdres modifiés par des faces secondaires ; aussi le trouve-t-on sous forme de cristaux à 24 ou 48 faces. Ils sont parfois incolores, mais le plus souvent colorés en jaune, en rose ou en vert ; il en est même de noirs, mais alors ils sont opaques. L'éclat du diamant est remarquable ; il est très-réfringent, et il produit à la clarté de bougies des jeux de lumière qui lui donnent beaucoup de prix. C'est le plus dur de tous les corps, sa densité est 3,5.

Le diamant soumis à l'action d'une chaleur très-intense se transforme en graphite. On le démontre en plaçant un petit diamant dans un arc voltaïque produit par une pile puissante ; on le voit gonfler rapidement et se changer en un charbon noir avec lequel on peut noircir du papier sans le déchirer.

87. Taille du diamant. — Les diamants qui servent pour la parure n'ont pas la forme des cristaux naturels, ils sont taillés de manière à produire le plus d'effet possible lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Il n'est pas inutile d'indiquer rapidement comment se pratique cette taille. On commence d'abord par dégrossir le diamant, en lui enlevant, par éclats, la plus grande partie de ce que le travail doit supprimer. Cette opération très-délicate repose sur la propriété que le diamant a d'être *clivable*, suivant des directions qui sont parallèles aux faces de l'octaèdre¹ ; quand le dégrossissage est terminé, il ne reste plus qu'à user le diamant en le frottant sur un autre diamant ; on polit ensuite chaque facette sur des meules d'acier recouvertes d'*égrisée* ou de poudre de diamant délayée dans un peu d'huile. Pour obtenir cette poudre, on pulvérise dans un mortier les diamants noirs qui sont les plus durs, et les fragments de diamants provenant du premier travail.

88. Prix du diamant. — Le prix du diamant est très-élevé ; quand il est propre à la taille, il se vend 48 francs le carat (0^{re},212), et 36 francs seulement quand il y est impropre. Le prix augmente comme le carré du nombre des carats ; par conséquent un diamant du poids de 2 carats vaut $4 \times 48 = 192$. Si l'on remarque que la taille enlève à peu près la moitié du poids des diamants, on verra qu'un diamant taillé du poids de 1 carat a nécessairement une valeur d'environ 192 francs, puisqu'il faut tenir compte du prix de la taille.

¹ On dit qu'un cristal est *clivable* quand on peut le diviser en lames parallèles entre elles.

Voici un tableau qui contient quelques nombres relatifs au prix des diamants taillés; il est bien entendu toutefois qu'il ne s'agit que de diamants d'une transparence et d'une taille parfaites.

Poids du diamant.	Prix du carat.
1/10 de carat.	100 à 125 francs le carat,
1/2 carat.	160 à 192 francs,
1 carat.	200 à 250 francs.

Au-dessus de 1 carat jusqu'à 100 carats, le prix varie proportionnellement au carré du nombre de carats. Cependant, quand il s'agit d'un diamant de poids considérable, le prix ne dépend plus que de sa beauté, et peut atteindre un chiffre plus élevé que celui qui résulte de cette règle. Ainsi le Régent, qui pèse actuellement 137 carats, est estimé environ à 6 millions de francs, tandis que son prix, calculé d'après la règle précédente, est de 3,750,000 francs.

Les plus beaux diamants connus sont :

Le Régent, appartenant à la France, qui pèse 137 carats. Avant la taille, il pesait 410; il fut acheté sous la régence, au prix de 2,500,000 francs;

Le Kohi-Noor, appartenant à l'Angleterre, qui pèse 103 carats;

L'Étoile du Sud, du poids de 125 carats, qui figurait à l'Exposition universelle de 1855.

Les deux premiers viennent de l'Inde, où l'on a trouvé les plus gros diamants connus; l'Étoile du Sud vient du Brésil, où l'on n'avait rencontré jusqu'ici que des diamants beaucoup plus petits. Citons encore le diamant du rajah de Bornéo, le plus gros des diamants connus, il pèse 300 carats; le diamant de l'empereur du Mogol, qui pèse 279 carats; celui de Russie, pesant 193 carats; et le diamant du grand-duc de Toscane, du poids de 139 carats 1/2.

89. État naturel et usage. — Le diamant se trouve disséminé dans des sables d'alluvion qu'on n'a rencontrés jusqu'ici que dans l'Inde (Golconde), dans l'île de Bornéo et au Brésil. On les en extrait par des lavages et des triages prolongés qui sont fort coûteux, puisque le prix d'extraction peut être calculé, terme moyen, à 38 francs le carat.

La production du diamant est d'ailleurs restreinte : le Brésil en fournit 5 à 6 kilogrammes par année, sur lesquels il ne faut compter que 200 grammes propres à la taille, et entrant par conséquent dans le commerce de la bijouterie.

Les autres usages du diamant sont malheureusement trop limités. Son extrême dureté, qui le rend pour ainsi dire inusable, le ferait appliquer

dans une foule de circonstances s'il était plus abondant. On s'en sert pour faire les pivots de certaines pièces d'horlogerie, et les pointes des outils avec lesquels on perce les rubis et on sculpte les camées. Dans ces dernières années, on a armé d'un certain nombre de pointes de diamant, des outils d'acier (fraises), destinés à forer les roches extrêmement dures que l'on a rencontrées dans le percement du mont Genis. C'est avec des instruments analogues que l'on travaille et que l'on polit les vases en porphyres très-durs qu'on n'avait pu fabriquer jusqu'ici.

Enfin il sert à couper le verre, et avec sa poussière on polit toutes les pierres fines.

90. Graphite ou plombagine. — Cette variété de carbone, connue aussi sous le nom de *mine de plomb*, se trouve disséminée dans les terrains primitifs, quelquefois sous forme de petites paillettes hexagonales d'un gris métallique; le plus souvent elle forme des masses feuilletées que l'on peut rayer avec l'ongle, et qui laissent toujours une tache noire sur les doigts; aussi sert-il à la fabrication des crayons, à noircir les tuyaux de poêle, etc. Mélangé aux corps gras, il donne une matière très-onctueuse (cambouis) que l'on emploie pour graisser les roues des voitures et les engrenages, afin de diminuer les frottements; il est également employé dans la galvanoplastie pour métalliser les surfaces, à cause de sa grande conductibilité électrique.

La plombagine a pour densité 2,20; sa combustibilité est très-faible; comme le diamant, il ne brûle dans l'oxygène que lorsqu'il y est fortement chauffé. Il ne contient d'ordinaire que 1 ou 2 pour 100 de matières étrangères.

On produit artificiellement ce corps en mettant de la fonte de fer en fusion en contact avec du charbon; elle laisse déposer, en se solidifiant, des lames hexagonales de charbon noir parfaitement pur.

91. Anthracite. — L'anthracite est une variété de carbone beaucoup moins pure que la précédente; elle contient 90 à 92 pour 100 de carbone pur. C'est un charbon compacte, d'un noir brillant, que l'on ne peut brûler qu'à une température élevée. Quoiqu'il se délite en brûlant,

¹ Ce n'est pas seulement la dureté du diamant qui lui permet de couper le verre, mais c'est surtout la forme arrondie de ses arêtes. Un diamant à arête rectiligne pourrait rayer le verre, mais ne le couperait pas; il produirait l'effet d'une scie dont les dents ne font qu'une rainure dans une substance sans en séparer les parties. Qu'on appuie avec une hache sur un corps, le tranchant n'y pénétrera qu'à la condition d'écartier l'une de l'autre les deux parties du corps qui se trouvent de chaque côté du tranchant. C'est ce que fait le diamant à arête courbe. Cela est tellement vrai, qu'avec des corps bien moins durs que le diamant, comme le cristal de roche, l'acier trempé, on peut couper du verre, si on donne à leur arête la forme courbe de la hache.

il n'en rend pas moins de grands services, à cause de la grande chaleur qu'il dégage dans sa combustion.

On le trouve abondamment aux États-Unis, dans le Massachussets et dans le Connecticut; il en existe plusieurs gisements en Angleterre et en France, dans les environs d'Angers.

92. **Houille.** — A côté de l'anhracite nous placerons la houille, qui a une certaine ressemblance d'aspect avec ce corps et dont l'origine est la même. Ces deux combustibles sont tous deux des produits résultant de l'altération de matières ligneuses, dans des circonstances qui ne sont pas bien connues; mais les débris de végétaux, assez bien conservés pour qu'on ait pu en déterminer la nature, que l'on rencontre fréquemment dans ces dépôts, ne laissent aucun doute sur leur origine. Beaucoup moins riche en carbone que l'anhracite (60 à 75 pour 100), la houille n'en est pas moins un combustible éminemment précieux.

Disons aussi un mot des lignites, produits de décompositions de végétaux plus récents que ceux qui ont donné la houille, et dans lesquels la forme primitive subsiste parfois tout entière; aussi, certaines variétés provenant de grands arbres, connues sous le nom de *jais*, ont-elles une dureté suffisante pour qu'on en puisse fabriquer des objets que l'on recherche pour leur belle couleur noire et leur poli.

Il est assez remarquable que le degré de pureté de ces divers charbons est d'autant plus grand qu'ils appartiennent à des époques géologiques plus reculées⁴; les combustibles minéraux qui se produisent actuellement autour de nous, comme la tourbe, sont encore plus impurs que les lignites. Leur incombustibilité est ainsi d'autant plus grande qu'ils sont plus purs.

CHARBONS ARTIFICIELS

93. **Coke.** — Lorsqu'on distille de la houille pour obtenir le gaz de l'éclairage, il reste dans la cornue un résidu considérable d'un charbon particulier connu sous le nom de coke. L'aspect de ce charbon varie avec la nature de la houille qui a servi à le produire, et avec la rapidité plus ou moins grande avec laquelle la distillation a été effectuée. Si l'on prend des houilles *maigres*, c'est-à-dire des houilles qui ne se ramollissent pas par la chaleur, le coke a l'aspect de la houille employée;

⁴ Nous n'entendons pas parler ici du diamant, dont l'origine est tout à fait inconnue, et il serait difficile de préciser, dans l'état actuel de la science, les circonstances dans lesquelles ce corps si remarquable a dû se produire.

mais si l'on se sert de houille grasse, qui a la propriété de devenir pâteuse et collante sous l'influence de la chaleur, on pourra obtenir un coke brillant, d'un gris métallique ; en masses très-caverneuses, si la distillation a été rapide (coke des cornues à gaz) ; en masses volumineuses et très-compactes (coke de fusion), si l'on a chauffé lentement de la houille pulvérisée, tout en la portant à une température suffisante pour la décomposer. La houille peut donner 60 p. 100 environ de son poids de coke. Ce corps brûle assez difficilement ; mais, en grande masse et sous l'influence d'un tirage actif, il dégage une grande quantité de chaleur. On l'emploie aujourd'hui pour le chauffage des cheminées, des locomotives et dans un grand nombre d'opérations métallurgiques. Il contient une proportion de cendres qui varie de 2 à 15 p. 100, suivant que la houille a été plus ou moins bien lavée.

94. **Charbon de cornue.** — On trouve, sur les parois des cornues qui servent dans les usines à gaz pour la distillation de la houille, un dépôt très-cohérent de carbone à peu près pur. Pour se rendre compte de la manière dont le dépôt a pu se produire, il suffit de remarquer que, toutes les fois qu'un gaz contenant du charbon et de l'hydrogène traverse un tube porté au rouge, il se décompose partiellement, en laissant déposer du charbon sous forme de couche brillante sur les parois chaudes du tube. Le gaz de l'éclairage doit donc, en touchant les parois de la cornue où on le produit, donner un dépôt de charbon dont l'épaisseur ira sans cesse en augmentant et dont la cohérence sera d'autant plus grande que la matière aura mis plus de temps à se déposer. Le charbon de cornue est noir et brillant ; son grain est plus serré que celui du coke de fusion ; sa densité est presque aussi grande que celle du diamant ; parfois il est tellement dur qu'on ne peut l'entamer ; mais quand sa texture est régulière, il se travaille avec assez de facilité pour qu'on en puisse faire des prismes et des cylindres employés comme pôles positifs dans les piles de Bunsen ; il peut également servir à façonner des tubes, des creusets et d'autres vases de chimie absolument infusibles et peu attaquables par la plupart des agents connus.

Ce charbon brûle difficilement ; mais à une température élevée, il devient un combustible excellent, qui n'encrasse pas les grilles, puisqu'il ne contient qu'une quantité insignifiante de cendres.

95. **Charbon de bois.** — Le bois contient une grande quantité de carbone unie à de l'hydrogène et à de l'oxygène dans des proportions convenables pour former de l'eau. Il renferme, en outre, des matières minérales qui constituent la cendre quand on le brûle, et une quantité

d'eau plus ou moins considérable, qu'on peut lui enlever en le desséchant dans un four. La composition du bois séché à l'air est à peu près la suivante :

Carbone.	38,5
Eau combinée.	33,5
Cendre.	1,0
Eau libre.	23,0
	100,0

Si l'on calcine du bois à l'abri du contact de l'air, les éléments volatils, hydrogène et oxygène, tendent à se dégager à l'état d'eau, et le carbone qui est fixe restera. Comme le bois se décompose sans fondre, le charbon produit conservera la forme du végétal dont il provient. Toutefois, la décomposition est loin d'être aussi simple que nous l'avons supposé ; une partie du carbone forme avec l'oxygène et l'hydrogène des produits volatils, parmi lesquels nous trouvons du vinaigre, des goudrons, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène carboné ; aussi le rendement en charbon, au lieu de s'élever à 38,5 pour 100, ne dépasse-t-il jamais 27 à 28 pour 100 dans les opérations les mieux conduites. Il est bien évident que le charbon de bois renfermera toute la cendre du bois ; de plus, on sait, depuis Lavoisier, qu'il contient toujours une certaine quantité d'hydrogène, qui lui donne de la combustibilité. Une calcination prolongée à une haute température peut lui enlever cet hydrogène.

Nous indiquerons maintenant les deux procédés qui sont employés pour la fabrication du charbon de bois.

1° *Procédé des meules.* — On dispose sur une surface bien plane, autour de quelques bûches placées verticalement, des lits formés par des morceaux de bois de 30 centimètres de hauteur, que l'on place verticalement, en les serrant, le plus possible, les uns contre les autres. Le diamètre de chaque lit va en diminuant ; on donne ainsi à la meule la forme d'un cône arrondi à sa partie supérieure, dont la hauteur est de 2 à 3 mètres. On recouvre la meule d'une couche de menus végétaux, de mousses ou feuilles, et ensuite d'une couche de terre ou de gazon, en ménageant des ouvertures (évents) à la partie inférieure.

On retire les bûches du milieu, et l'on obtient ainsi une cheminée centrale qui communique avec les événements placés à la partie inférieure ; on remplit cette cheminée de petit bois enflammé qui met le feu à la masse. Quand la combustion est suffisamment établie à l'intérieur, on couche la cheminée, que l'on a toujours eu soin de remplir de com-

bustible, puis on perce, à partir du sommet, des événements qui donnent issue aux produits de la carbonisation. La fumée qui se dégage est d'abord noire, mais elle devient bientôt transparente et d'un bleu clair ; la carbonisation est alors achevée dans le voisinage des événements ; on bouche ceux-ci et on en ouvre de nouveaux, à 20 ou 30 centimètres au-dessous, et

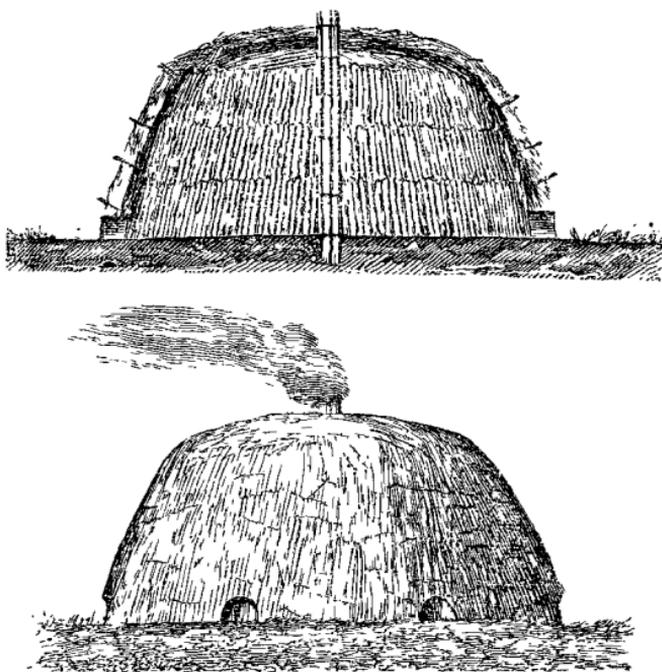


Fig. 23.

ainsi de suite. Quand on est arrivé à la partie inférieure, il faut boucher toutes les ouvertures, recouvrir la meule d'une couche de terre humide et laisser refroidir pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps on enlève la terre, et le charbon produit est séparé des parties mal carbonisées que l'on connaît sous le nom de *fumerons*. Le charbon bien cuit se reconnaît aux caractères suivants : il est dur, compact, sonore, et sa cassure est brillante ; trop cuit, il est tendre, friable, très-peu sonore, et absorbe facilement l'humidité et brûle mal. Les *fumerons* ont une couleur terne ; ils ont encore la résistance du bois ; en brûlant, ils donnent de la fumée.

2° *Distillation du bois*. — Le bois est introduit dans de grands cylindres pouvant contenir cinq stères de bois, et qui sont mis en communication avec des récipients destinés à recueillir les produits liquides de

la distillation, dont il sera parlé plus tard en chimie organique à propos du bois. On chauffe ordinairement avec du bois, et l'opération dure de sept à huit heures. Par ce procédé, 100 parties donnent 28 pour 100 de charbon ; la distillation exige que l'on brûle 12,5 parties de bois. En résumé, 112,5 parties de bois donnent donc 28 parties de charbon. Dans le procédé des meules, 112,5 parties de bois ne donnent guère que 20 parties de charbon ; en outre, tous les produits liquides sont perdus. Il est vrai que les frais de main-d'œuvre sont bien moins considérables, et la différence dans le rendement en charbon ne suffirait pas à couvrir les dépenses de la distillation, si l'on ne recueillait des produits volatils, dont le prix plus ou moins élevé rend, en définitive, le procédé de distillation plus ou moins avantageux.

96. **Noir animal.** — Les os contiennent 30 pour 100 de matière organique, riche en carbone, au milieu de laquelle se trouve répandue la matière minérale de l'os, composée de phosphate de chaux et de carbonate de chaux. Si l'on calcine les os en vases clos, on obtiendra un

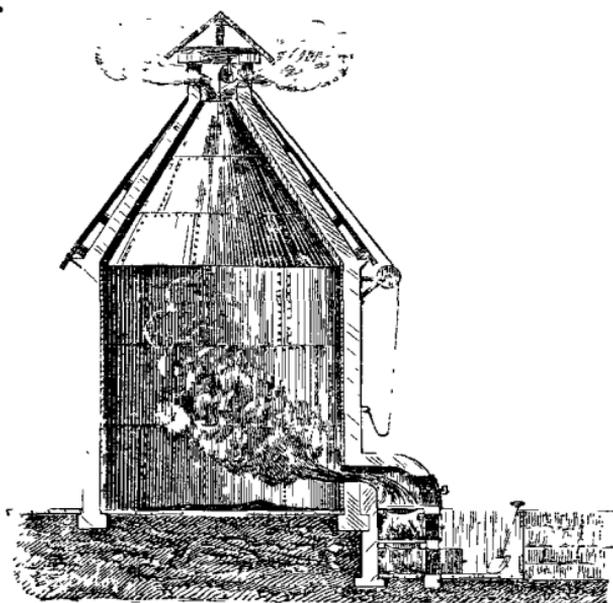


Fig. 24.

charbon très-impur, mais qui possède, lorsqu'il est réduit en petits grains, des propriétés décolorantes remarquables. Aussi l'emploie-t-on pour la décoloration des sucres bruts. Que l'on mette dans un verre de a teinture de tournesol ou de l'indigo en dissolution, et qu'on y ajoute

du noir animal en petits grains ou en poudre, en filtrant la liqueur, on verra qu'elle a perdu sa coloration. Les matières salines sont également retenues par le charbon, quoiqu'en moindre quantité. Le noir animal qui a absorbé une certaine quantité de matière colorante devient impropre à en absorber de nouveau ; on le *révivifie* en le calcinant en vase clos ; la matière colorante détruite, le charbon reprend ses propriétés, mais à un degré moindre.

97. **Noir de fumée.** — Le noir de fumée s'obtient en brûlant incomplètement des huiles essentielles ou des résines dans une chambre en maçonnerie, au sommet de laquelle se trouve un cône qui racle les murs en descendant et en détache le noir de fumée (*fig. 24*). On sait que la résine brûlant à l'air donne une flamme rouge (*fuligineuse*) qui contient en suspension du charbon dans un état de ténuité extrême. Ce charbon recueilli constitue le noir de *fumée*. C'est donc du carbone à peu près pur ; il ne peut, en effet, contenir de cendres, et la seule impureté qu'il puisse renfermer consiste en matières goudronneuses qui imprègnent les molécules de charbon. Il suffira donc de calciner fortement le noir de fumée, à l'abri du contact de l'air, pour avoir du carbone parfaitement pur.

On s'en sert dans la peinture en noir et pour la fabrication de l'encre d'imprimerie.

98. **Charbon de sucre.** — On a souvent besoin de carbone pur, dans les laboratoires, pour effectuer certaines réactions chimiques ; le noir de fumée peut servir dans beaucoup de cas, mais sa trop grande légèreté lui fait souvent préférer le charbon obtenu en calcinant du sucre bien pur, en vase clos. On obtient ainsi une matière noire, brillante et boursoufflée. Le sucre a commencé par fondre sous l'influence de la chaleur, puis la masse fondue s'est décomposée en dégageant des gaz ; de là l'aspect de la matière. Remarquons, d'ailleurs, que toute matière organique qui peut se consumer au contact de l'air, sans laisser de résidu, peut servir à la préparation du carbone pur.

99. **Absorption des gaz par le charbon.** — Nous avons fait connaître la propriété décolorante du charbon d'os ; les autres charbons la possèdent également, mais à un moindre degré ; ils possèdent, en outre, la propriété d'absorber les gaz avec d'autant plus de facilité qu'ils sont plus poreux. On se sert toujours du charbon de bois pour ces expériences.

On chauffe au rouge un morceau de charbon de bois, et on le refroidit en le plongeant dans la cuve à mercure, afin qu'il ne puisse pas absorber d'air. Quand il est suffisamment froid, on le fait passer dans

une éprouvette, contenant un gaz soluble dans l'eau, comme l'ammoniaque ; on voit aussitôt le mercure monter rapidement et remplir la cloche. Si on retire alors le charbon, il exhale l'odeur excessivement vive de l'ammoniaque.

Cette absorption dépend de plusieurs circonstances, étudiées avec le plus grand soin par Th. de Saussure, et qui montrent l'analogie de ce phénomène avec celui de la dissolution des gaz.

1° *Influence de la température.* — Plus la température est basse, plus l'absorption est considérable ; au-dessous de 100°, le charbon perd cette propriété.

2° *Influence de la pression du gaz.* — L'absorption augmente avec la pression ; un charbon imprégné d'un gaz quelconque le perd en entier si on fait le vide autour de lui.

3° *Influence de la nature du gaz.* — On remarque, en général, que les gaz solubles dans l'eau sont ceux que le charbon absorbe en plus grande quantité ; il y a alors un dégagement de chaleur facilement appréciable. Le tableau suivant met ce rapport en évidence.

Un volume de charbon de bois absorbe :

90 volumes de gaz ammoniac,	35 volumes de gaz hydrogène bicarboné,
85 — acide chlorhydrique,	9,42 — oxyde de carbone,
65 — acide sulfureux,	9,25 — oxygène,
55 — acide sulfhydrique,	7,5 — azote,
40 — protoxyde d'azote,	1,75 — hydrogène.
35 — acide carbonique,	

4° *Influence du nombre et du diamètre des pores.* — Les charbons absorbent d'autant mieux les gaz qu'ils sont plus poreux, à la condition toutefois que le diamètre de ces pores ne soit ni trop grand ni trop petit. Ainsi le charbon de liège, qui pèse 0,1, absorbe à peine l'air ; le charbon de sapin, dont la densité est de 0,4, en absorbe 4 fois $\frac{1}{2}$ son volume ; le charbon de buis, qui absorbe le plus d'air, 7 volumes $\frac{1}{2}$ environ ; il a pour densité 0,6. Les charbons très-denses, comme les charbons de cornue, possèdent à peine la propriété absorbante. Le charbon de bois réduit en poudre absorbe moins l'air sous le même poids que lorsqu'il est en morceaux. Cela tient à ce que, par l'effet de la pulvérisation, une partie de ses pores a été remplacée par les intervalles, plus volumineux, que laissent entre eux les grains de charbon en se touchant.

5° *Influence du vide des pores.* — Il est essentiel que le charbon soit bien purgé d'air et d'humidité pour qu'il absorbe facilement les gaz avec lesquels on le met en contact. C'est pour cela que nous avons pris la

précaution de le faire rougir et de l'éteindre sous le mercure avant de le faire servir à l'absorption. Mais le vide de la machine pneumatique produirait le même effet.

Si l'on chauffe vers 100° ou 150° un charbon imprégné de gaz, celui-ci dégage en totalité.

Ces propriétés permettent facilement d'expliquer le rôle du charbon employé pour prévenir la putréfaction des eaux, ou pour désinfecter celles qui ont subi un commencement d'altération. Il suffit, en général, d'enfermer de l'eau dans des tonneaux carbonés intérieurement, pour la conserver pendant de longs voyages. Le filtrage des eaux bourbeuses sur le charbon, qui donne toujours une eau limpide et sans odeur, est encore une application de cette même propriété. Le charbon n'est point le seul corps capable d'absorber les gaz, mais c'est un de ceux qui possèdent au plus haut degré cette propriété.

100. Conductibilité pour la chaleur et l'électricité. — Nous avons vu que la plombagine conduisait l'électricité (88) ; nous aurions pu dire également qu'elle conduisait parfaitement la chaleur. Tous les charbons artificiels, préparés à une haute température, possèdent aussi ces deux propriétés. Aussi on emploie du charbon de cornue pour la confection des charbons de pile, ou des baguettes qui servent à produire la lumière électrique. La braise de boulanger, fortement calcinée, sert parfois, dans la construction des paratonnerres, à mettre la tige de cet appareil en communication électrique avec le sol. Les charbons préparés à une basse température sont, au contraire, de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

101. Combustibilité des divers charbons. — Cette différence de conductibilité pour la chaleur explique pourquoi les charbons préparés à haute température sont si difficilement inflammables, tandis que les charbons de bois ordinaires s'enflamment avec facilité. Supposons que l'on chauffe fortement un morceau de charbon de cornue en un point seulement, et puis qu'on l'abandonne à lui-même ; la chaleur se répartira promptement dans toute sa masse, et aucun de ces points ne sera à une température suffisante pour que la combustion puisse continuer (134). Il s'éteindra donc dans l'air. Si l'on répète l'expérience avec du charbon de bois, le point chauffé ne cédant que peu de chaleur aux points voisins, la combustion commencée continuera, et la chaleur dégagee finira par enflammer, de proche en proche, tous les points du charbon.

Il faut remarquer que l'état physique du charbon n'est pas sans influence sur le phénomène. Un charbon très-poreux ne peut jamais con-

duire parfaitement la chaleur, même lorsqu'il a été fortement calciné ; il brûlera donc toujours plus facilement qu'un charbon compacte préparé à la même température. Ajoutons encore que le charbon de bois contient toujours une assez forte proportion d'hydrogène qui le rend plus combustible, et qui disparaît si on lui fait subir une forte calcination ; sa combustibilité moindre ne tient donc pas seulement à l'augmentation de sa conductibilité pour la chaleur, mais aussi à l'absence des principes hydrogénés qu'il contient avant sa calcination.

Si donc on veut obtenir un charbon très-combustible, il faudra le préparer à la plus basse température possible, et avec du bois très-léger. On réalise ces conditions dans la fabrication du charbon qui doit entrer dans la poudre, et que l'on prépare en distillant en vase clos vers 400° des bois de bourdaine ou de peuplier. Le charbon préparé en brûlant lentement et incomplètement du linge est si inflammable, qu'il suffit de l'étincelle échappée d'un briquet pour l'enflammer.

102. Propriétés chimiques. — Action des métalloïdes. — Le carbone n'agit directement que sur deux métalloïdes, l'oxygène et le soufre. Avec le premier, il donne de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone ; avec le second il ne forme qu'un composé bien connu, le sulfure de carbone, CS_2 , correspondant à l'acide carbonique. Le charbon, chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, tend toujours à produire de l'acide carbonique, seulement ce corps est ramené à l'état d'oxyde de carbone, si le charbon est en excès et la température suffisamment élevée.

Si l'on produit, comme l'a fait M. Berthelot, l'arc voltaïque entre deux pointes de charbon *pur*, dans une atmosphère d'hydrogène, on détermine la combinaison du carbone et de l'hydrogène ; il se produit alors un carbure gazeux, l'acétylène, dont la composition est représentée par la formule C^2H^2 .

Enfin, le carbone a une certaine tendance à se combiner à l'azote ; il suffit, en effet, de le mettre au contact d'un métal alcalin ou d'un alcali, puisqu'il absorbe facilement ce métalloïde, en produisant du cyanogène, C^2Az , qui reste uni au métal. Nous en verrons tout à l'heure une nouvelle preuve (106).

105. Action des principaux composés oxygénés. — Le carbone agit sur tous les composés oxygénés des métalloïdes, l'acide borique et l'acide silicique exceptés ; il réduit complètement tous les autres à une température élevée ; partiellement, si la réduction s'effectue à basse température ou si le carbone n'est point en excès. Ainsi,

l'acide phosphorique est décomposé totalement par le charbon et donne du phosphore; l'acide sulfurique hydraté, chauffé avec du charbon, donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

L'acide azotique concentré attaque vivement le charbon très-divisé; si on le verse sur du noir de fumée contenu dans un matras en verre, il y a une véritable déflagration, et le charbon prend souvent feu. Il se dégage d'ordinaire du bioxyde d'azote. On sait que le carbone incandescent décompose facilement les oxydes d'azote et y brûle avec vivacité, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'azote.

104. Action des composés hydrogénés. — Le carbone n'agit pas, même aux plus hautes températures, sur l'acide chlorhydrique ni sur la plupart des composés hydrogénés des métalloïdes, l'eau et l'ammoniaque exceptées.

105. Action de la vapeur d'eau. — La vapeur d'eau est décomposée par le charbon au rouge. On fait passer de la vapeur d'eau dans

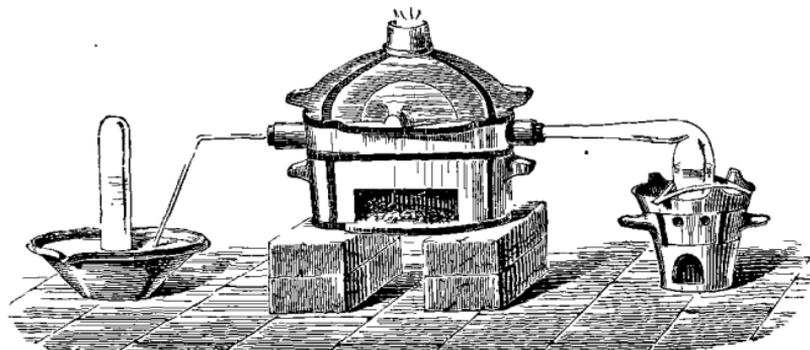


Fig. 25.

un tube de porcelaine rempli de braise et chauffé dans un fourneau long (fig. 25); si la température est peu élevée (rouge sombre), il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène :



dans la proportion de 1 volume d'acide carbonique et de 2 volumes d'hydrogène. Mais si l'on porte le charbon au rouge vif, il ne se produira plus d'acide carbonique, mais de l'acide de carbone, et l'on obtiendra un mélange gazeux formé de parties égales d'hydrogène et d'oxyde de carbone :



D'ordinaire, ces conditions extrêmes n'étant pas réalisées, il se produira un mélange d'hydrogène, d'acide de carbone et d'acide carbonique, connu sous le nom de *gaz de l'eau*, dont la combustion peut être utilisée pour l'éclairage.

106. Action de l'ammoniaque. — Si l'on fait passer un courant d'ammoniaque desséchée à travers un tube de porcelaine contenant du charbon porté au rouge, on produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène. En faisant passer ces deux corps à travers un tube en U refroidi, on condense le cyanhydrate d'ammoniaque sous forme de cristaux incolores, l'hydrogène se dégage :



CHAPITRE IV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

ACIDE CARBONIQUE, $\text{CO}_2=22$

Découvert par van Helmont (1648), il a été successivement examiné par Hales, Black et par Priestley, qui en soupçonna l'existence dans l'air ; mais ce fut en 1776 que Lavoisier en fit connaître la nature et en détermin^a la composition.

107. **Préparation.** — On l'extrait ordinairement du marbre ou de la craie, qui sont des variétés de carbonate de chaux. On introduit de

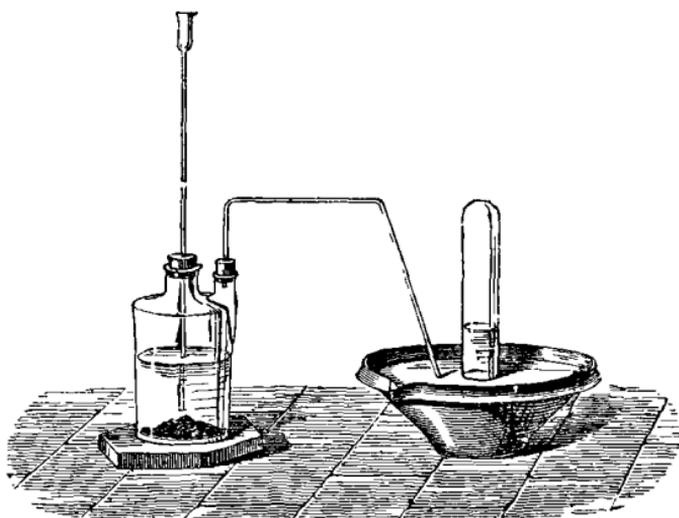


Fig. 26.

petits fragments dans un appareil identique à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (*fig. 26*), et on remplit le flacon à moitié d'eau. On verse ensuite, par le tube droit qui traverse la tubulure du milieu, une petite quantité d'acide chlorhydrique. Il se produit une effervescence assez vive dans le flacon, et le gaz se dégage par le tube abduc-

teur qui plonge dans la cuve à eau. On perd les premières portions du gaz dégagé, qui contiennent tout l'air du flacon, puis on le recueille dans des éprouvettes. On peut d'ailleurs éprouver le gaz avant de le recueillir ; s'il est pur, il doit être absorbé en totalité par la dissolution de potasse. Quand le dégagement se ralentit, on ajoute dans le flacon une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, et ainsi de suite.

L'acide carbonique du carbonate de chaux est chassé par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux et forme avec elle du chlorure de calcium et de l'eau.

108. Propriétés physiques. — L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une saveur aigrelette et d'une odeur légèrement vineuse. Sa densité est 1,529. Un litre de gaz à 0° et sous 76 pèse donc $1,3 \times 1,529 = 1,98$. Il est assez soluble dans l'eau, qui en dissout son propre volume à + 15°. Aussi ce gaz a-t-il pu être liquéfié.

109. Liquéfaction et solidification de l'acide carbonique. — Faraday a démontré le premier qu'on pouvait liquéfier l'acide carbo-

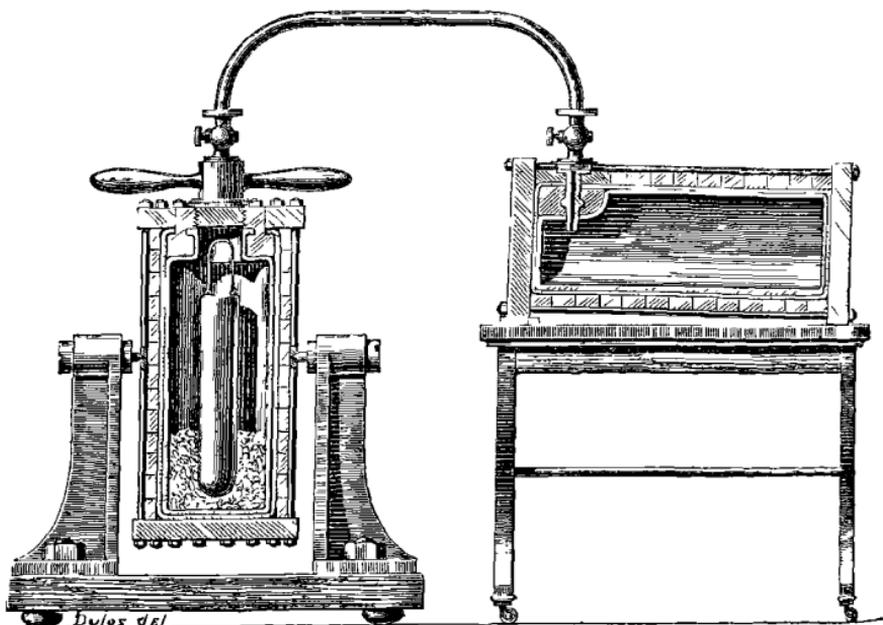


Fig. 27.

nique ; cette opération s'effectue facilement aujourd'hui et sur de grandes quantités de matière, à l'aide de l'appareil de Thilorier, perfectionné par M. Donny.

Cet appareil (*fig. 27*) se compose de deux réservoirs résistants que l'on peut mettre en communication à l'aide d'un tube métallique muni de robinets. L'un d'eux, le générateur, est mobile autour d'un axe vertical passant par son milieu. Il porte à sa partie supérieure une ouverture assez large que l'on peut fermer hermétiquement par un bouchon à vis et qui sert à introduire les matières destinées à produire le gaz. On y met d'abord du bicarbonate de soude, de l'eau tiède (à 40°), puis un tube en cuivre en forme d'éprouvette rempli d'acide sulfurique concentré. On ferme alors l'appareil, puis on l'incline en le faisant tourner autour de son axe ; l'acide sulfurique s'écoule du tube et réagit sur le bicarbonate de soude, qu'il transforme en sulfate en dégageant l'acide carbonique.

Au bout de quelques minutes, la réaction est terminée; on met alors le générateur en communication avec l'autre vase nommé *réceptif*, qui est à la température ordinaire. Le gaz carbonique, condensé dans le générateur à 40° , se précipite rapidement dans l'espace froid que lui offre le réceptif, et une partie s'y liquéfie. On interrompt la communication et on recommence l'opération ; on obtient ainsi rapidement dans le réceptif deux ou trois litres d'acide carbonique liquide.

Si l'on ouvre le robinet du réceptif, l'acide carbonique, qui est fortement comprimé, tend à reprendre l'état gazeux, et se précipite hors de l'appareil ; mais le froid produit par l'expansion subite du gaz et par le passage de l'état liquide à l'état gazeux est tellement considérable, qu'une portion de l'acide se trouve solidifiée. Aussi voit-on le jet d'acide carbonique produire une épaisse fumée en arrivant dans l'air. On recueille cette fumée, ou plutôt cette neige d'acide carbonique, dans une boîte circulaire, dont chaque moitié porte, suivant l'axe, un manche creux, et qui possède en outre une ouverture tangentielle (*fig. 28*). C'est par cette ouverture qu'on fait pénétrer le jet de gaz. Il tournoie d'abord dans la boîte et s'échappe par les deux ouvertures pratiquées suivant l'axe, après

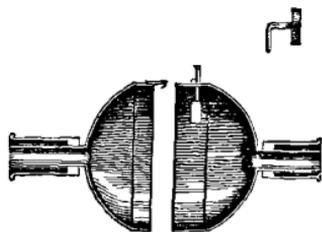


Fig. 28.

avoir déposé dans l'appareil la plus grande partie de l'acide solide qu'il contient. On ouvre de temps en temps la boîte, et on fait tomber la neige qu'elle contient dans un vase à parois peu conductrices, en bois par exemple. L'acide carbonique solide peut se conserver quelque temps en cet état ; aussi peut-il facilement servir à produire des expériences très-intéressantes.

Quelques flocons de cette neige, posés sur la main, n'y produisent

qu'une médiocre sensation de froid; cela tient à ce qu'elle *ne touche pas* la peau; mais, si on la comprime entre les doigts, on éprouverait une sensation de froid extrêmement douloureuse. En ajoutant de l'éther à la neige d'acide carbonique, on lui permet de mouiller les corps, et l'on obtient un mélange tellement froid, qu'on peut y congeler en quelques instants de notables quantités de mercure et amener ce métal à un état tel, qu'il peut être martelé, pendant quelques instants, avec des outils en bois qui conduisent mal la chaleur. Le mercure possède alors la malléabilité des métaux ordinaires. Le froid produit par ce mélange très-volatil est de -90° . En le plaçant sous le récipient de la machine pneumatique et faisant le vide, on produit un froid de -110° au-dessous de zéro, qui a permis de liquéfier et de solidifier la plupart des gaz. Il n'en est en effet que cinq qui aient résisté à l'action simultanée de ce froid excessif et d'une pression même considérable; ce sont l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le bioxyde d'azote.

On obtient facilement l'acide carbonique liquide en emprisonnant dans des tubes, résistants et bien fermés, une quantité suffisante de neige d'acide carbonique qui y fond peu à peu, en donnant naissance à un liquide très-fluide et d'une tension de vapeur considérable, même à de basses températures, comme le fait voir le tableau suivant :

Température.	Tensions en atmosphères.	Température.	Tensions en atmosphères.
-78,8	1,2	-10	29,0
-70,6	2,3	-5	33,0
-59,4	4,6	0	38,5
-51	7,0	+10	45,0
-40	11,0	+20	56,0
-30	15,5	+	73,0
-21	21,5		

En refroidissant dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther un tube contenant ce liquide, on peut obtenir une masse transparente solide, qui est à l'acide carbonique liquide ce que la glace est à l'eau ordinaire. Ce corps fond à -65° .

Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau des tensions de l'acide carbonique liquide aux diverses températures pour comprendre tout le soin que l'on doit apporter à la construction des appareils destinés à la liquéfaction de ce gaz. Chacune des parties de l'appareil de M. Donny se compose d'une chaudière en plomb, entourée d'une enveloppe de cuivre rouge, maintenue par une série d'anneaux en fer forgé, d'une grande épaisseur, serrés les uns contre les autres par des tiges en fer qui relient les deux extrémités du générateur ou du récipient. Un vase ainsi con-

struit pourrait facilement résister à une pression de 1,200 atmosphères.

110. Propriétés chimiques. — Le gaz carbonique est impropre à la combustion ; une bougie allumée qu'on plonge dans une éprouvette contenant ce gaz s'y éteint aussitôt. Il est également impropre à la respiration sans être sensiblement délétère. Il rougit facilement la tournure de tournesol et trouble l'eau de chaux. Comme l'acide carbonique est plus lourd que l'air, il faut, quand on veut essayer l'action de ce gaz sur la bougie, tenir en haut l'orifice de l'éprouvette et y plonger la bougie. On peut encore faire l'expérience d'une manière qui met mieux en évidence le poids considérable d'acide carbonique. Une éprouvette étant pleine de ce gaz, on l'incline au-dessus de la bougie, de manière à ver-

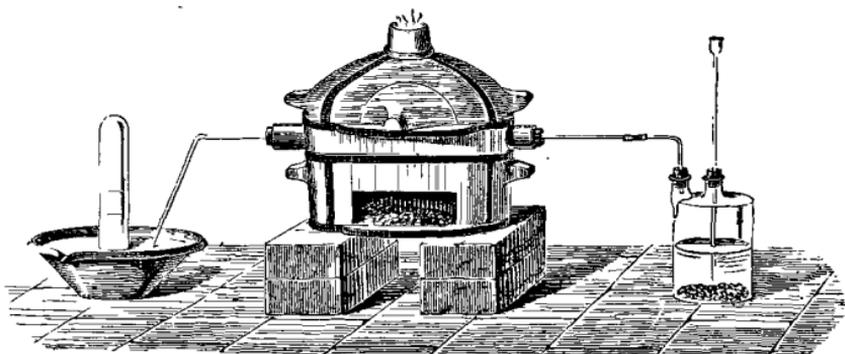


Fig. 29.

ser l'acide carbonique, exactement comme si l'on voulait, à l'aide de cette éprouvette, verser de l'eau sur la bougie ; on la voit aussitôt s'éteindre.

L'acide carbonique est très-difficilement décomposable par la chaleur et l'électricité. Mais la plupart des matières avides d'oxygène le décomposent à une température plus ou moins élevée.

111. Action du charbon. — Si l'on fait passer lentement un courant d'acide carbonique à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de braise et chauffé au rouge dans un fourneau long, on ne recueille à l'autre extrémité du tube que de l'oxyde de carbone (fig. 29). La moitié de l'oxygène de l'acide carbonique se combine avec une quantité de charbon égale à celle qui existait dans le gaz employé, et il en résulte un volume d'oxyde de carbone exactement double du volume de l'acide employé :



On comprend alors pourquoi, dans les fourneaux qui contiennent une couche épaisse de charbon, il ne se dégage à la partie supérieure que de l'oxyde de carbone. L'acide carbonique qui se forme à la partie inférieure du fourneau par laquelle arrive l'air, forcé de traverser une colonne plus ou moins haute de charbon rougi, doit se transformer en oxyde de carbone, qui vient brûler avec sa flamme bleue caractéristique au sortir de l'appareil, s'il rencontre l'air extérieur. Cette transformation est accompagnée d'un refroidissement considérable de la masse de charbon où elle s'effectue.

112. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène décompose facilement l'acide carbonique à l'aide de la chaleur ; si l'on fait passer un mélange à volumes égaux des deux gaz à travers un tube porté au rouge, on obtient de la vapeur d'eau et un volume d'oxyde de carbone égal à celui de l'acide employé :

113. Action des autres métalloïdes. — Le phosphore, le bore, le silicium ramènent facilement l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Ils peuvent même le décomposer plus complètement, si on les fait réagir sur un carbonate. Ainsi le phosphore et le carbonate de chaux donnent un mélange de phosphate de chaux et de carbone, en réagissant au rouge.

114. Synthèse de l'acide carbonique. — L'acide carbonique con-

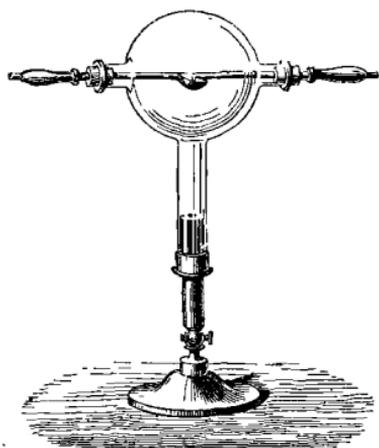


Fig. 30.

tient son propre volume d'oxygène. On le démontre au moyen de l'appareil suivant (fig 30). On prend un ballon à long col muni de deux tubulures latérales. Le col du ballon est muni de douilles et d'un robinet en fer. L'une des tubulures est traversée par un fil de platine portant une petite capsule de même métal contenant le diamant ou le charbon sur lequel on expérimente ; l'autre laisse passer un fil de platine terminé par une pointe que l'on met en contact avec le charbon. On commence d'abord par faire le vide dans le ballon, puis on le remplit

d'oxygène, de manière que, l'appareil placé sur le mercure et le robinet étant ouvert, le mercure monte à peu près à la moitié de la hauteur du col. Il ne reste plus qu'à enflammer le charbon ; on y parvient en faisant passer le courant d'une pile à travers le charbon par l'intermé-

diaire de deux fils. Quand la combustion est terminée, que l'appareil est refroidi, on remarque que le volume du gaz n'a pas sensiblement changé.

On peut aussi déduire de cette expérience la composition en poids de l'acide carbonique. En effet, dans un volume d'acide carbonique qui pèse :

	1,5290
il y a un poids d'oxygène pesant	1,1056
il reste donc un poids de carbone égal à	0,4254
d'où l'on tire la composition en centièmes :	
Carbone.	27,6
Oxygène.. . . .	72,4
	<hr/> 100,0

115. **Méthode de MM. Dumas et Stas.** — La méthode suivante donne des résultats bien plus exacts.

On fait passer sur du diamant ou du graphite porté au rouge un

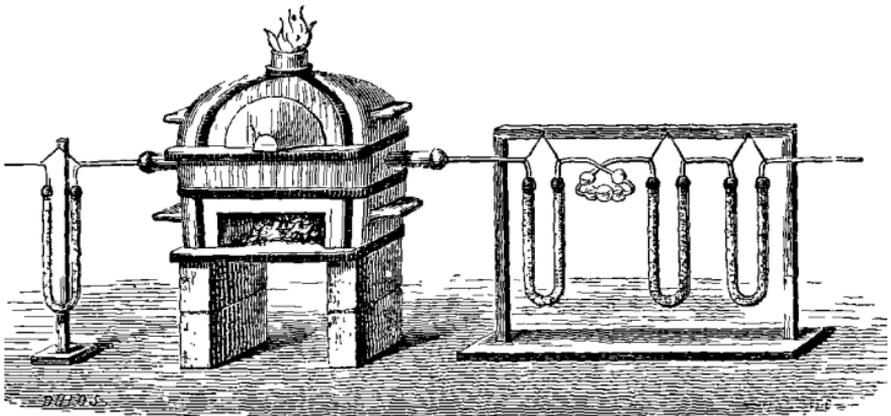


Fig. 31.

courant d'oxygène pur et sec (*fig.* 31). Il se produit de l'acide carbonique que l'on absorbe dans des tubes contenant de la potasse ; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique formé ; le carbone contenu dans une nacelle de platine est pesé, avant et après l'expérience, la différence donne le poids de carbone qui est contenu dans l'acide carbonique ; l'oxygène s'obtient par différence. On trouve ainsi :

Carbone.	27,27
Oxygène.	72,73
	<hr/> 100,00

116. **État naturel.** — A l'état de combinaison, l'acide carbonique est très-répandu dans la nature ; il forme en effet de nombreux et importants carbonates, qui seront examinés plus tard ; on le trouve aussi à l'état de liberté.

L'air en contient toujours dans la proportion de 4 à 6/10,000 ; toutes les eaux en contiennent en dissolution. La respiration des animaux, la combustion, la fermentation, la décomposition des matières organiques dans le sol, sont autant de sources abondantes de ce gaz. La quantité d'acide carbonique qui provient du sol est tellement considérable dans certains lieux, que l'air y devient irrespirable. Citons la grotte du Chien, près de Pouzzole, dans laquelle un chien ne peut pénétrer sans être asphyxié, tandis qu'un homme n'y éprouve aucun effet fâcheux. On se rendra compte de ce fait singulier, si l'on remarque qu'en vertu de son poids spécifique considérable, l'acide carbonique qui se dégage du sol tend à couler vers les parties basses où il peut s'accumuler en couches plus ou moins épaisses, dans l'intérieur desquelles la vie est impossible, tandis qu'au-dessus l'air reste propre à entretenir la respiration. Il arrive souvent, pour la même cause, que les caves où la circulation de l'air n'est pas suffisamment active se remplissent d'acide carbonique ; de là les asphyxies qui s'y produisent quand on y pénètre sans précaution.

Il est toujours facile de reconnaître si une atmosphère viciée par l'acide carbonique est irrespirable. Il suffit d'y descendre une bougie allumée ; elle s'éteint quand elle arrive dans une couche riche en acide carbonique, mais où la proportion de ce gaz est encore insuffisante pour produire l'asphyxie. Lors même que l'on tiendrait la bougie à la main, il serait toujours possible de rétrograder sans danger. Il faut alors assainir l'atmosphère avant d'y pénétrer de nouveau. Pour cela, à l'ouverture de la cave, on disposera un bon fourneau, dans le cendrier duquel on engage l'extrémité d'un long tuyau que l'on fait plonger le plus possible dans l'intérieur de la cave ; l'air irrespirable sera ainsi *appelé* à l'extérieur par le tirage du fourneau, et sera remplacé peu à peu par de l'air pur.

S'il s'agissait de porter secours à une personne asphyxiée dans une telle atmosphère, il faudrait employer des moyens rapides. Le plus efficace consiste à y injecter de l'eau ammoniacale, qui s'empare de l'acide carbonique, mais, même après cela, il faut encore descendre avec une bougie allumée afin de reconnaître si tout danger imminent a disparu.

On peut s'étonner, d'après l'énumération que nous venons de faire

des sources qui déversent dans l'air des torrents d'acide carbonique, de voir ce gaz contenu en si petite quantité dans l'atmosphère; mais il faut remarquer que les plantes respirent à l'inverse des animaux, c'est-à-dire qu'elles absorbent pendant le jour de l'acide carbonique et dégagent de l'oxygène; pendant la nuit, elles exhalent de l'acide carbonique comme les animaux, en absorbant l'oxygène de l'air; mais leur respiration, bien plus active pendant le jour, leur permet en définitive de fixer du charbon et de restituer à l'air l'oxygène que les animaux avaient absorbé. Ajoutons que l'eau peut dissoudre facilement l'acide carbonique; la pluie, en traversant l'air, devra donc lui enlever ce gaz, et empêchera aussi sa proportion d'augmenter au delà de certaines limites. L'eau ainsi chargée d'acide carbonique devient capable de dissoudre des matières minérales, des phosphates, du carbonate de chaux, et acquiert des propriétés fertilisantes que l'eau dépourvue de ces substances ne possède pas. On s'explique aussi comment les animaux inférieurs qui vivent en si grand nombre dans le sein de la mer, y trouvent toujours le carbonate de chaux dont ils ont besoin pour sécréter l'enveloppe solide qui les entoure. Par l'acide carbonique qu'elle dissout, l'eau enlève constamment au sol du carbonate de chaux pour le porter dans l'Océan, où des myriades d'animaux s'en emparent, le transforment en coquilles ou en tests qui s'accumulent les uns sur les autres, comme ceux des coraux et des polypiers, qui forment les récifs et les îles madréporiques que l'on rencontre si fréquemment dans l'Océan Austral.

117. **Usages.** — L'usage le plus important de l'acide carbonique est dans l'emploi qu'on en fait aujourd'hui pour la fabrication de l'eau de Seltz ou en général des eaux mousseuses. On sait que 1 litre d'eau dissout à 15°, sous la pression de l'atmosphère, 1 litre d'acide carbonique; si on effectue cette dissolution à 2, 3 ou 4 atmosphères de pression, la quantité de gaz dissoute sera 2, 3 ou 4 fois plus considérable; si l'on vient à exposer à l'air une pareille dissolution, l'acide carbonique se dégagera avec effervescence. Le vin de Champagne, la bière, et en général les liquides alcooliques mousseux, doivent cette propriété à l'acide carbonique qu'ils tiennent en dissolution.

Oxyde de carbone, $\text{CO} = 14$.

118. **Préparation.** — Nous avons vu que l'acide de carbone en passant sur du charbon porté au rouge se transformait en oxyde de carbone (111), mais ce mode de préparation nécessite l'emploi d'un

appareil assez compliqué; aussi préfère-t-on d'habitude le préparer de la manière suivante :

On introduit dans un petit ballon 10^{er} d'acide oxalique et 60^{er} d'acide sulfurique concentré (*fig. 32*); le ballon est muni d'un tube de sûreté et d'un tube recourbé qui plonge dans un flacon laveur contenant de la potasse. De là le gaz se rend dans une cuve à eau. On chauffe le

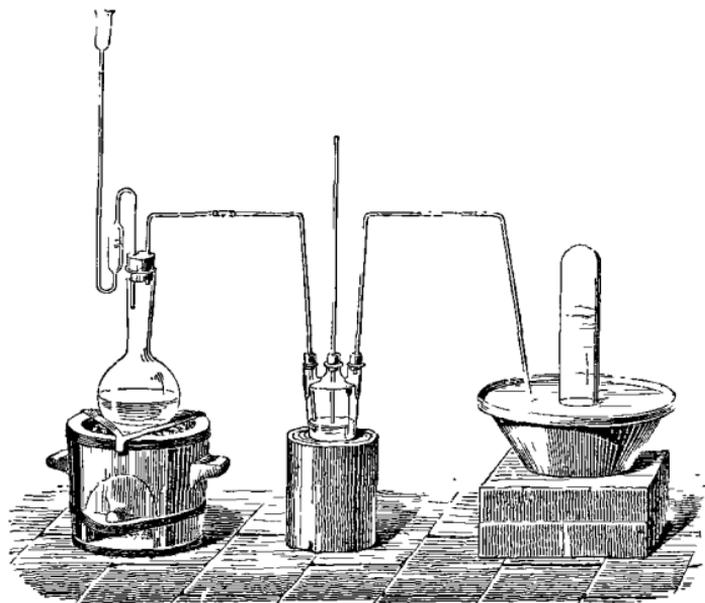


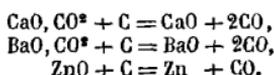
Fig. 52.

ballon; l'acide oxalique se dissout d'abord dans l'acide sulfurique, puis de nombreuses bulles de gaz commencent à apparaître; il faut alors diminuer le feu, car l'opération continue d'elle-même pendant un certain temps; on chauffera seulement pour la terminer. Voici l'explication de cette réaction. L'acide oxalique peut être envisagé comme une combinaison d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau; l'acide sulfurique, en lui enlevant son eau, détermine la séparation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone qui se dégagent ensemble; mais en traversant la potasse, l'acide carbonique se dissout; il ne reste donc plus que de l'oxyde de carbone. La formule suivante exprime la réaction :



On prépare encore l'oxyde de carbone en chauffant dans une cornue de grès un mélange de charbon et de carbonate de chaux ou de ba-

ryte. On pourrait également employer un mélange de charbon et d'oxyde de zinc. Les diverses réactions sont représentées par les formules :



En un mot, tous les carbonates ou tous les oxydes que le charbon ne réduit qu'à une température élevée donneront de l'oxyde de carbone si on les chauffe avec ce corps, parce que l'acide carbonique est décomposé par le charbon à une température élevée; si la réduction avait lieu à une basse température, il se produirait de l'acide carbonique. C'est ce qui arrive quand on chauffe de l'oxyde de mercure avec du charbon.

119. Propriétés. — Gaz incolore, inodore, dont la densité est 0,967; peu soluble dans l'eau et permanent. Sans action sur la teinture de tournesol; ne trouble pas l'eau de chaux. Gaz combustible; il brûle à l'air avec une flamme bleue caractéristique en donnant naissance à de l'acide carbonique que l'on reconnaît par l'eau de chaux; il est facilement absorbé par une dissolution ammoniacale de sous chlorure de cuivre. Il forme avec ce chlorure une combinaison que la chaleur détruit facilement en en dégageant l'oxyde de carbone. On n'a pas jusqu'ici déterminé exactement la composition de cette singulière combinaison.

L'oxyde de carbone est un réducteur puissant; à une température plus ou moins élevée, il s'empare de l'oxygène de la plupart des oxydes et les ramène à l'état métallique en se transformant en acide carbonique. C'est de cette manière que l'oxyde de fer est réduit dans les hauts fourneaux. Le charbon que l'on mélange aux minerais métalliques, dans les opérations industrielles, ne sert qu'à développer la chaleur nécessaire à la fusion des métaux et à produire l'oxyde de carbone qui les réduit.

120. Propriétés toxiques de l'oxyde de carbone. — L'oxyde de carbone n'est pas seulement irrespirable, mais c'est un poison extrêmement violent. Pendant longtemps on a attribué à l'acide carbonique un rôle actif dans les asphyxies par le charbon. M. F. Leblanc a fait voir que les principaux effets sont dus à l'oxyde de carbone. Ainsi, un chien meurt plus rapidement asphyxié dans une atmosphère contenant 3 ou 4 pour 100 d'acide carbonique provenant de la combustion du charbon que dans une atmosphère renfermant 30 ou 40 pour 100 d'acide

carbonique pur; c'est que la combustion du charbon donne toujours de l'oxyde de carbone; nous le voyons brûler en partie au-dessus du fourneau avec sa flamme bleue, mais une portion se répand dans l'air avec l'acide carbonique et y produit des effets d'autant plus à craindre qu'il ne ressemble pas aux autres gaz délétères, que leur odeur permet toujours de reconnaître avant même qu'ils soient dans l'air en proportion suffisante pour y être dangereux.

Un centième ou un centième et demi d'oxyde de carbone rend l'air mortel; il faut donc éviter avec soin les causes qui peuvent produire ce gaz dans nos appartements. On doit donc éviter de fermer la clef des poêles lorsqu'ils sont bien allumés; la suppression du tirage détermine nécessairement la production d'oxyde de carbone qui se répandra dans l'appartement et y causera un véritable empoisonnement. On doit donc également proscrire l'usage des braseros, ou foyers remplis de charbon allumé que l'on place au milieu des chambres; car ils y déversent constamment de l'oxyde de carbone.

L'asphyxie par l'oxyde de carbone est ordinairement précédée de violents maux de tête, de nausées et de vertiges; si l'on a soin d'ouvrir les portes et les fenêtres dès que l'on ressent ces symptômes, il est rare que l'indisposition persiste longtemps; en tous cas, tout danger immédiat disparaît. On ne doit donc pas craindre de pénétrer dans une chambre où une personne viendrait d'être asphyxiée, pourvu que l'on prenne rapidement la précaution que nous venons d'indiquer. Le retour de l'air extérieur sera toujours le premier moyen à employer pour combattre les effets de l'oxyde de carbone; il suffira seul, si les fonctions de respiration s'exercent encore avec quelque intensité.

121. Composition de l'oxyde de carbone. — On la détermine en introduisant dans un eudiomètre 100 volumes d'oxyde de carbone et 50 volumes d'oxygène; après le passage de l'étincelle, il reste 100 volumes d'acide carbonique. On sait que 100 volumes d'acide carbonique contiennent 100 volumes d'oxygène, par conséquent 100 volumes d'oxyde de carbone n'en renferment que 50 volumes. Il en résulte que :

Dans 1 volume d'oxyde de carbone pesant.	0,9670
il y a 1/2 volume d'oxygène qui pèse.	0,5528
d'où l'on déduit pour le poids du charbon. . .	0,4142

La composition de l'oxyde de carbone, en centièmes, calculée d'après ces nombres, est :

Carbone.	42,85
Oxygène.	57,17
	<hr/>
	100,00

CHAPITRE V

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE. — GAZ DE L'ÉCLAIRAGE DÉVELOPPEMENTS SUR LA COMBUSTION.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE

Le carbone forme avec l'hydrogène un grand nombre de composés, mais leur étude appartient plutôt à la chimie organique qu'à la chimie minérale; nous étudierons seulement ici le protocarbure et le bicarbure d'hydrogène, dont la composition est représentée par les formules C^2H^4 et C^4H^4 .

Hydrogène protocarboné (gaz des marais), $C^2H^4=16$.

On l'extrayait autrefois de la vase des marais. Il suffit d'agiter cette vase, avec un bâton, pour qu'il s'en dégage de nombreuses bulles gazeuses qui viennent crever à la surface de l'eau et que l'on peut recueillir dans un flacon renversé, dont le col est muni d'un large entonnoir (fig. 53). Ce gaz est loin d'être pur, c'est un mélange de carbure d'hydrogène, d'oxygène, d'acide carbonique et d'azote. On peut enlever l'oxygène par le phosphore et l'acide carbonique par la potasse, mais l'azote reste toujours en proportion qui varie de 2 à 8 pour 100. On l'obtient aujourd'hui dans un état de pureté absolue par le procédé suivant :



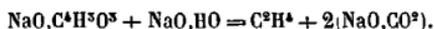
Fig. 53.

122. Préparation. — L'acide acétique (vinaigre), aussi concentré que possible, a une composition telle, que si l'on fait passer ce corps en vapeur sur de la mousse de platine légèrement chauffée, on le décompose, d'une manière très-nette, en acide carbonique et en hydrogène carboné, que l'on sépare en faisant passer le mélange gazeux à travers un flacon contenant une dissolution de potasse :



Ce dédoublement s'opère plus facilement, et dans un appareil plus simple, sous l'influence des alcalis, qui s'emparent de l'acide carbonique et laissent dégager l'hydrogène carboné parfaitement pur; aussi emploie-t-on de préférence ce dernier mode de préparation.

On introduit dans un petit ballon un mélange intime composé de 1 partie d'acétate de soude fondu et de 4 parties de chaux sodée¹; on chauffe assez fortement le mélange sur un petit fourneau à main; il se produit du carbonate de soude et de l'hydrogène carboné que l'on recueille sur l'eau. Pour comprendre la théorie de la réaction, remarquons que la chaux, mélangée à la soude, n'a d'autre rôle que de rendre cet alcali moins fusible et de l'empêcher ainsi d'attaquer trop fortement le verre; on peut donc négliger sa présence dans la formule qui représentera la réaction. On a donc en présence de l'acétate de soude, $\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5$, et de la soude, NaO, HO , qui contient toujours 1 équivalent d'eau; c'est-à-dire tous les éléments nécessaires pour produire de l'hydrogène carboné et du carbonate de soude :



123. Propriétés. — Gaz incolore, peu soluble dans l'eau; sa densité est 0,559; 1 litre de ce gaz pèse donc $0,559 \times 1,3 = 0,727$. Il est combustible, comme on devait s'y attendre, puisqu'il est formé de deux éléments combustibles; sa flamme est pâle; les produits de sa combustion sont de l'eau et de l'acide carbonique. Un litre de protocarbure exige pour brûler 2 litres d'oxygène, et donne en brûlant un litre d'acide carbonique et 2 vol. de vapeur d'eau. Le protocarbure contient donc le double de son volume de gaz hydrogène.

Un mélange de 1 volume de ce gaz et de 7 à 8 volumes d'air produit, lorsqu'on l'enflamme, une vive détonation. Avec 1 volume de carbure d'hydrogène et 2 volumes d'oxygène, on obtient un mélange tellement détonant, que les vases qui le contiennent sont toujours brisés pendant l'inflammation.

124. Feu grison. — L'hydrogène protocarboné ne se produit pas seulement dans la vase des marais, mais il se dégage constamment du sol dans certaines localités où l'on peut l'enflammer, et comme il brûle parfois d'une manière continue, sa chaleur est utilisée pour les usages domestiques. En Italie, il existe sur la pente septentrionale des Apennins des dégagements de gaz qui soulèvent une boue imprégnée de sel ma-

¹ La chaux sodée s'obtient en calcinant un mélange de 2 parties de chaux vive et de 1 partie de soude caustique.

rin, et forment ainsi ces volcans de boue connus sous le nom de *salzes*. Il existe de semblables sources de ce gaz dans le département de l'Isère, en Angleterre, en Crimée, sur les bords de la mer Caspienne, en Perse, à Java et au Mexique. Ce gaz se dégage constamment des mines de houille, quelquefois en abondance, surtout quand les abaissements barométriques sont subits, et, se mêlant à l'air, il constitue des mélanges détonants que les lampes des mineurs enflamment. Il se produit alors des explosions terribles, qui lancent et broient les ouvriers contre les parois de la mine. Nous indiquons plus loin comment ces accidents peuvent être prévenus, par une ventilation active, et surtout par l'emploi de la lampe de Davy (137).

Hydrogène bicarboné, $C^2H^4 = 28$.

125. **Préparation.** — Il existe en petite quantité dans le gaz de l'éclairage, mais on l'obtient en décomposant l'alcool par l'acide sulfu-

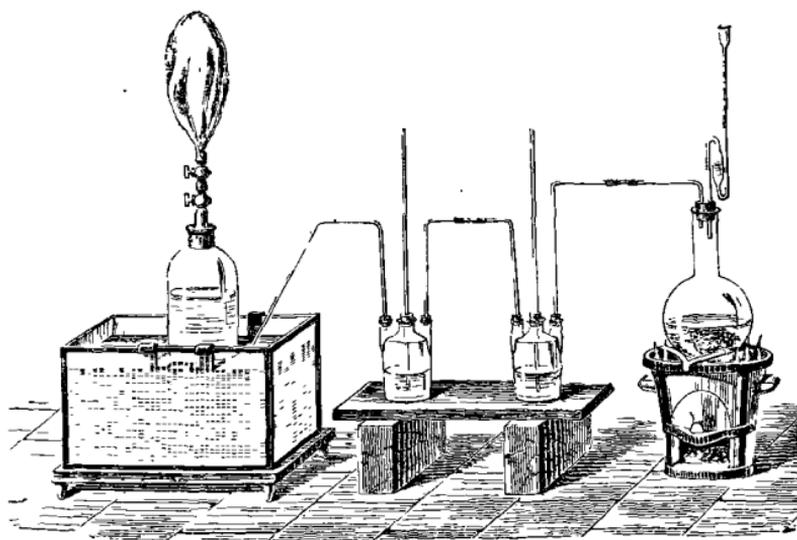
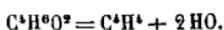


Fig. 34.

rique concentré. L'alcool peut être envisagé comme une combinaison d'hydrogène bicarboné et d'eau, qui se détruit sous l'influence de matières avides d'eau :



On introduit dans un ballon 50 grammes d'alcool à 80°, et 250 à 300 grammes d'acide sulfurique, que l'on ajoute peu à peu, afin de ne pas

élever trop brusquement la température du mélange (*fig. 54*). On verse ensuite du sable dans le mélange, ce qui aura pour effet de rendre la décomposition très-régulière, et l'on chauffe le mélange. Il se produit d'abord un peu d'éther (C^4H^8O) qu'on absorbe par l'acide sulfurique concentré, et à la fin de l'opération de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux absorbables par la potasse.

126. Propriétés. — Gaz incolore, insipide, doué d'une légère odeur empyreumatique. Sa densité est 0,97; 1 litre d'hydrogène bicarboné pèse donc $0,97 \times 1,3 = 1,261$. La chaleur le décompose en charbon, hydrogène et gaz des marais; une série d'étincelles produit le même effet. Il est un peu soluble dans l'eau, mais beaucoup plus dans l'alcool et dans l'éther. Faraday l'a obtenu à l'état liquide en le soumettant aux actions simultanées d'un froid produit par le mélange d'acide carbonique et d'éther et d'une pression considérable. On obtient ainsi un liquide mobile et incolore, dont la vapeur exerce à $-76^{\circ},1$ une tension de 4 atm.,6 et à $-17^{\circ},8$ une tension de 27 atmosphères environ.

127. Propriétés chimiques. — L'hydrogène bicarboné est combustible; il brûle au contact de l'air en donnant une flamme blanche, très-éclairante. Les bords de l'éprouvette se recouvrent dans cette circonstance d'un petit dépôt de charbon. Un mélange formé de 1 volume d'hydrogène bicarboné et de 3 volumes d'oxygène détone avec tant de violence, que le flacon dans lequel on fait l'expérience est toujours brisé; aussi faut-il l'entourer d'un linge épais, afin de retenir les éclats du verre. Il se forme 2 litres d'acide carbonique et 2 litres de vapeur d'eau. Le bicarbure contient donc le double de son volume d'hydrogène et une quantité de carbone double de celle qui existe dans le même volume du protocarbure.

128. Action du chlore sur l'hydrogène carboné. — Si l'on enflamme un mélange de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'hydrogène carboné, la combustion se propage peu à peu dans la masse; il se produit de l'acide chlorhydrique en même temps qu'il se dépose du charbon. Cette expérience montre d'une manière très-nette que la combustion n'est point nécessairement une oxygénation, puisque l'air n'intervient pas dans le phénomène; il en résulte également que la combustibilité est bien une propriété relative, puisque nous voyons du charbon, incombustible dans les circonstances de l'expérience, se déposer sur les parois de l'éprouvette. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut opérer de la manière suivante. On remplit au tiers une grande éprouvette à pied de gaz hydrogène bicarboné. Un trait marqué sur l'éprouvette indique ce volume; on achève de la remplir avec du chlore, en transva-

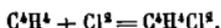
saut très-rapidement ce gaz, contenu dans un grand flacon à large ouverture. On retourne l'éprouvette après l'avoir fermée avec un obturateur; le chlore, plus lourd, tend à tomber au fond et se mélange au bicarbure; on enflamme le mélange et on referme rapidement avec l'obturateur; la combustion se propage régulièrement de haut en bas, en produisant une lueur assez vive et un nuage noir et épais de charbon qui suit la flamme et finit par remplir l'éprouvette.

La réaction est représentée par la formule



A froid, le chlore se combine, à volumes égaux, avec le bicarbure d'hydrogène, à la température ordinaire; lentement, à la lumière diffuse; rapidement, à la lumière solaire; le résultat de la réaction est un liquide huileux, d'une odeur éthérée agréable et d'une saveur sucrée, connue sous le nom de *liqueur des Hollandais*; c'est de cette expérience que le bicarbure d'hydrogène tire son nom de *gaz oléfiant*.

Pour faire cette expérience dans les cours, on introduit l'hydrogène carboné et le chlore dans une cloche en verre, que l'on place ensuite sur une assiette pleine d'eau. Le mélange diminue peu à peu de volume et disparaît totalement, si les volumes de gaz sont égaux; il faut donc, de temps en temps, verser de l'eau dans l'assiette, pour remplacer celle qui monte dans la cloche. La surface de l'eau se couvre de gouttelettes huileuses, qui tombent et vont au fond de l'eau. On les recueille facilement, et l'on constate sur elle les propriétés que nous venons d'indiquer. La formule de la réaction est :



DU GAZ DE L'ÉCLAIRAGE

129. Historique. — Lebon, ingénieur français, est l'inventeur de cette importante industrie. On lui doit, en effet, un *thermolampe*, sorte de poêle avec lequel il distillait du bois ou de la houille, en produisant ainsi, en même temps que la chaleur nécessaire au chauffage d'un appartement, un gaz combustible propre à l'éclairer (1776). Murdoch appliqua ce procédé en Angleterre, et, en 1802, il éclaira avec ce gaz les ateliers de construction de machines à vapeur de Watt et Bolton, à Soho.

En 1812, des essais furent tentés à Paris; c'est de cette époque que date l'éclairage au gaz de l'hôpital Saint-Louis; mais ce n'est qu'en 1820 que la ville commença à être éclairée par le gaz de la houille.

150. Produits de distillation de la houille. — La houille, distillée en vase clos, donne comme résidu un charbon plus ou moins poreux, connu sous le nom de *coke* et un volume considérable de gaz, hydrogène, hydrogènes carbonés, azote, oxyde de carbone, avec des quantités variables de vapeur d'eau, d'acide sulfhydrique, sulfure de carbone, sulphydrate et sulfocyanhydrate d'ammoniaque, qui donnent au gaz une odeur désagréable et des propriétés fâcheuses qu'on ne peut lui enlever que par une opération assez dispendieuse.

On se rendra facilement compte de la production de ces divers corps, si l'on remarque que la houille contient, outre son charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, une faible proportion d'azote et de soufre provenant du bisulfure de fer (pyrite), disséminé sous forme de petites veines d'un jaune d'or, dans toute la masse de ce combustible.

Les houilles à longue flamme sont celles qui conviennent le mieux pour la préparation du gaz de l'éclairage. 100 kilogrammes de houille de Mons en donnent environ 23 mètres cubes ; les houilles anglaises, plus riches en hydrogène, en peuvent donner jusqu'à 27 mètres.

151. Fabrication du gaz de la houille. — L'opération de la fabrication du gaz comprend trois parties distinctes, qui sont 1° : la distillation de la houille ; 2° l'épuration physique du gaz ; 3° l'épuration chimique. C'est au sortir des appareils épurateurs que le gaz se rend dans le gazomètre, où il est recueilli.

Distillation de la houille. — Elle s'effectue dans des cornues en terre ou en fonte qu'il faut seulement porter au rouge cerise, si l'on veut avoir un gaz éclairant ; à une température élevée, le gaz dépose en effet sur les parois de la cornue une partie de son carbone, et perd alors de son pouvoir éclairant. La houille est introduite par la partie antérieure A de la cornue, qui est fermée d'une plaque mobile, mais qu'on peut fixer solidement à la cornue au moyen de vis de pression et pendant l'opération. La cornue porte latéralement une tubulure qui sert à la sortie du gaz et le conduit dans le *barillet* (fig. 5).

C'est un cylindre B placé en avant du fourneau ; il est à moitié rempli par de l'eau dans laquelle plonge, de un centimètre environ, l'extrémité de la tubulure de la cornue. Son usage principal est de séparer l'intérieur d'une cornue du reste des appareils, de sorte que, si une cornue vient à se rompre, le gaz contenu au delà du barillet ne peut ni s'enflammer, ni se perdre, ni se mélanger à l'air. De plus, le gaz y laisse condenser une partie de l'eau et du goudron (carbures d'hydrogènes semi-liquides et liquides) qu'il contient et se rend dans les épurateurs. Il faut donc, pour que le barillet ne puisse pas trop se remplir, le munir

d'un trop-plein qui permettra d'y maintenir l'eau à un niveau constant.

Épuration physique du gaz. — Au sortir du barillet, le gaz se rend dans une série de tubes ayant la forme d'U renversés ; les extrémités inférieures de ces tubes sont fixées au fond supérieur d'une caisse C que le gaz traverse pour se rendre d'un tube à l'autre. Cet appareil porte le nom de *réfrigérant*. On le refroidit en effet, pendant l'été, en l'arrosant avec de l'eau froide ; en hiver, le contact de l'air suffit. C'est là que le gaz dépose sa vapeur d'eau, ses sels ammoniacaux et la plus grande partie de son goudron. On ajoute même à cet appareil un cylindre de fonte F séparé en deux compartiments et rempli de coke. Le gaz, qui arrive par la partie supérieure de l'un des compartiments, doit filtrer à travers les interstices et les pores du coke, pour gagner la tubulure de sortie de l'autre compartiment. Le contact, sur une grande surface, avec une matière solide, permet au gaz de se dépouiller des vapeurs globulaires, goudronneuses et ammoniacales qu'il contient encore au sortir du réfrigérant.

Épuration chimique. — Le gaz renferme encore de l'acide sulfhydrique, du sulfhydrate d'ammoniaque et même du carbonate d'ammoniaque dont il faut le débarrasser. Autrefois, on le faisait passer à travers de la chaux éteinte et pulvérulente qui absorbait les acides, mais il y restait toujours un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque mise en liberté par la chaux. On peut remédier à cet inconvénient en faisant d'abord passer le gaz à travers une solution du chlorure de manganèse, que l'on obtient comme résidu de la préparation du chlore. Il se produit alors du carbonate et du sulfure de manganèse insolubles, en même temps que du chlorhydrate d'ammoniaque, qui reste dissous ; l'acide sulfhydrique mis en liberté est facilement absorbé par la chaux. Ce procédé, indiqué par M. Mallet, donne de bons résultats ; mais, dans les grandes usines, on emploie aujourd'hui le moyen suivant :

On fait passer le gaz de l'éclairage dans des caisses H où sont déposées des claies superposées que l'on recouvre d'un mélange de plâtre et de sesquioxyde de fer, obtenu en précipitant une solution concentrée de sulfate de fer par une quantité équivalente de chaux et exposant la matière à l'air ; on la divise ensuite avec de la sciure de bois. L'ammoniaque du carbonate est retenue à l'état de sulfate d'ammoniaque ; quant au sesquioxyde de fer hydraté, il est réduit partiellement par l'acide sulfhydrique ; il se dépose du soufre en même temps qu'il se produit un peu de sulfure de fer. Le lavage de cette matière permet d'enlever le sulfate d'ammoniaque ; il suffit ensuite d'exposer le résidu à l'air pour le révisifier, le sulfure de fer passant à l'état de sesquioxyde.

A sa sortie des épurateurs, le gaz se rend dans le gazomètre G, où il est conservé en attendant qu'on le distribue aux consommateurs. La planche III représente à peu près les appareils des usines à gaz, on a seulement supprimé des dispositions qui ont pour but de régulariser la pression dans les diverses parties de l'appareil. Leur description n'entre pas dans le cadre de notre ouvrage.

Voici la composition d'un gaz de l'éclairage de bonne qualité préparé à Manchester et analysé par M. R. Bunsen :

Hydrogène sulfuré.	0,29
Azote.	2,40
Acide carbonique.	3,67
Oxyde de carbone.	6,64
Hydrogène.	45,58
Gaz des marais.	34,96
Carbures divers.	6,46
	100,00

DÉVELOPPEMENTS SUR LA COMBUSTION.

Le charbon est, sous ses formes diverses, le combustible le plus généralement employé dans l'industrie et pour les usages domestiques. Les carbures d'hydrogène sont les éléments principaux du gaz de l'éclairage et de celui qui se dégage de la mèche d'une bougie ou d'une lampe allumées; ils résultent de la décomposition de la matière grasse qu'on y consomme. Il convient donc, comme complément nécessaire de l'histoire de ces corps, d'entrer ici dans quelques développements sur la combustion et sur la constitution des flammes.

132. Quantités de chaleur dégagées dans la combustion. —

Si l'on utilisait d'une manière absolue la chaleur dégagée dans la combustion de 1 kilog. d'hydrogène, cette chaleur pourrait servir à échauffer de 0° à 100° la température de 345 kilog. d'eau. C'est ce que l'on exprime en disant que l'hydrogène dégage en brûlant 34500 calories. Les physiiciens ont trouvé, par des méthodes qui consistent en effet à échauffer de l'eau ou du mercure par la chaleur dégagée dans les combustions, que :

1 kilog. de matière donne :	calories.	1 kilog. de matière donne :	calories.
Hydrogène.	34,500	Houilles.	de 7,200 à 8,600
Oxyde de carbone.	2,400	Coke (suivant sa pureté).	de 6,800 à 7,900
Gaz des marais.	15,060	Charbon de tourbe.	6,600
Gaz oléfiant.	11,860	Tourbe de bonne qualité.	de 5,200 à 5,400
Essence de térébenthine.	10,850	Bois sec (contenant 25 à 50 pour	
Cire.	10,500	100 d'eau).	de 2,800 à 5,000
Charbon de bois.	8,080	Bois desséché par la chaleur.	4,000

133. De la lumière qui accompagne la combustion. — Un corps solide qui brûle devient incandescent quand sa température est suffisamment élevée. Vers 500° un corps solide devient rouge obscur; à 1000° il est déjà blanc, c'est-à-dire fortement lumineux. Les gaz sont peu brillants, même à une température très-élevée, à moins qu'ils ne contiennent des particules solides portées à l'incandescence. Telle est la flamme du gaz hydrogène et oxygène ordinairement pâle qu'on rend presque aussi brillante que la lumière du soleil en y introduisant une petite pointe de chaux. Dans les flammes ordinaires, c'est le carbone solide et très-divisé qu'elles tiennent en suspension qui leur donne leur éclat et si on insuffle de l'air dans la flamme d'une bougie avec un petit tube, on obtient un dard extrêmement chaud, mais très-peu brillant dans la partie interne ou l'air en excès a brûlé complètement le charbon.

134. Inflammation. — Un corps ne peut commencer à brûler que s'il est porté à une température convenable; le phosphore et le potassium s'oxydent à la température ordinaire; le charbon brûle seulement à la température du rouge. Pour que la combustion puisse continuer, il faut que la chaleur dégagée par l'oxydation des particules des corps qui brûlent développe assez de chaleur pour porter les particules voisines à la température d'inflammation.

Si l'on prend du charbon en poudre, l'inflammation, une fois produite, se communique au reste de la masse, parce que la chaleur dégagée par la combustion des parties qui brûlent est à peu près uniquement employée à échauffer les particules voisines. Il n'en est plus de même dans les charbons compacts et bons conducteurs: une portion de cette chaleur étant employée à échauffer toute la masse par conductibilité, il peut arriver que les particules voisines de celles qui brûlent ne soient pas suffisamment échauffées pour brûler à leur tour.

C'est le cas du coke, et surtout du charbon de cornue, qui s'éteignent dans l'air, mais qui peuvent brûler, quand ils sont bien enflammés, dans des fourneaux où l'air se renouvelle rapidement. Il en est de même pour le fer enflammé; il continue au contraire à brûler dans l'oxygène, parce que la chaleur dégagée est presque tout entière employée à échauffer le métal; sa grande conductibilité n'empêche pas l'inflammation de se propager; mais, dans l'air, cette même quantité de chaleur serait partagée entre l'azote et le fer.

L'inflammation des mélanges gazeux présente quelques particularités dignes d'intérêt. Nous avons déjà dit (20) que le mélange d'hydrogène et d'oxygène qui donne naissance à l'eau s'enflamme à la température de 500°. La chaleur dégagée par la couche qui brûle permet à la com-

bustion de se propager avec rapidité dans tout le reste du mélange. Mais, si à un volume de mélange d'hydrogène et d'oxygène on ajoute 11 volumes d'oxygène ou 4 d'hydrogène ou 3 d'acide carbonique, le mélange n'est plus inflammable. Cela tient à ce que la chaleur dégagée par la combustion de la couche du mélange en contact avec la bougie, partagée entre le produit de la combustion et le gaz en excès, n'est plus suffisante pour porter la couche voisine à sa température d'inflammation.

Le mélange d'oxygène et d'hydrogène protocarboné s'enflamme à une température peu élevée ; mais, si l'on remplace l'oxygène par de l'air, la combustion, dans les circonstances les plus favorables, ne se produit même pas à la température du rouge. On peut en effet introduire dans de tels mélanges un charbon rougi (sans flamme), un fer rouge, sans en déterminer l'explosion ; mais la haute température d'une flamme détermine la combinaison dans la couche qu'elle touche, et si l'air n'est pas en trop grand excès, cette combustion se propage dans tout le reste de la masse. Le tableau suivant résume les expériences de Davy à ce sujet.

Gaz hydrogène carboné.	Air.	
1	2	Le mélange brûle sans détonation.
1	3	— —
1	4	— —
1	6	S'enflamme avec légère détonation.
1	7	Détonation plus forte.
1	8	— croissante.
1	9 à 10	— décroissante.
1	15	Ne s'enflamme plus; la flamme de la bougie s'élargit.
1	16 à 30	— l'élargissement s'amoindrit de plus en plus.

Le mélange qui détone avec le plus de violence (1 volume pour 8 volumes d'air) ne contient pas tout à fait la proportion d'oxygène nécessaire à la combustion complète ; il faudrait prendre en effet 10 volumes d'air pour 1 volume d'hydrogène carboné ; mais il faut remarquer qu'en augmentant la proportion d'oxygène, on augmente considérablement la proportion d'azote, ce qui diminue la combustibilité du mélange et peut le rendre moins détonant.

On voit donc qu'un aérage actif des mines de houille, en augmentant la proportion d'air contenu dans les mélanges gazeux, peut neutraliser complètement les funestes effets du feu grisou (124).

135. Lampe sans flamme. — Il arrive même qu'un fil de platine mis au rouge en contact de mélanges explosifs se maintient à cette température élevée, par suite d'une combustion qui s'effectue dans les

pores de ce métal, sans cependant enflammer le mélange si celui-ci n'est que difficilement combustible. On fait d'habitude cette expérience, connue sous le nom d'*expérience de la lampe sans flamme*, de la manière suivante : on met un peu d'éther dans un verre à pied que l'on ferme imparfaitement au moyen d'une carte portant en son centre un fil de platine enroulé en spirale (fig. 35). On commence d'abord par rougir le fil à l'aide d'une lampe à alcool, et on le plonge rapidement dans le mélange inflammable d'air et de vapeur d'éther, où il redevient

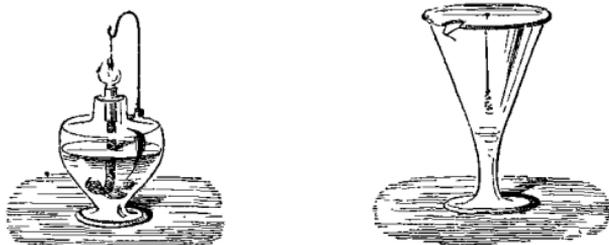


Fig. 35.

rapidement rouge. Il reste très-longtemps à cet état sans que l'on ait à craindre l'inflammation de l'éther. On peut aussi mettre une spirale de platine au-dessus de la mèche d'une petite lampe alimentée par un mélange d'éther et d'alcool. La mèche doit à peine sortir, afin qu'on puisse très-facilement l'éteindre en soufflant dessus. On l'enflamme d'abord, et quand le platine est rouge, on éteint la flamme. La volatilisation du liquide aspiré par la mèche suffit pour fournir au platine les principes comburants qui brûlent dans ses pores.

Davy, à qui nous devons cette découverte, a constaté que dans un mélange d'air et d'hydrogène carboné, contenant $\frac{1}{3}$ de ce dernier gaz, le platine conservait indéfiniment son état d'incandescence sans enflammer le mélange. Si le mélange est plus riche en air, le platine peut en déterminer l'explosion. La spirale de platine se refroidirait rapidement si le mélange contenait plus du tiers de son volume d'hydrogène carboné.

136. **Moyens d'éteindre les corps enflammés. — Toiles métalliques.** — Il est évident que toutes les causes qui amèneront le corps à une température inférieure à celle de son inflammation, auront pour effet d'éteindre le corps.

Pour les corps difficilement combustibles, le manque d'air ou la raréfaction de l'oxygène détermineront l'extinction du corps. Ainsi le

charbon s'éteint dans une atmosphère partiellement dépouillée d'oxygène dans laquelle les animaux peuvent encore respirer. Un bâton de phosphore plongé dans cette atmosphère continue à y brûler tant qu'il reste une trace d'oxygène.

L'insufflation de l'air froid sur une flamme a parfois le même effet; c'est ainsi qu'on éteint une bougie en soufflant dessus. Un des moyens les plus efficaces d'éteindre les flammes consiste dans l'emploi des toiles métalliques. Coupons avec une toile métallique la flamme d'une bougie, nous verrons sortir à travers les mailles de la toile une fumée qu'on pourra enflammer au-dessus de la toile au moyen d'une flamme. On prouve ainsi que les gaz n'ont perdu aucune de leurs propriétés chimiques au contact du métal; celui-ci a eu seulement pour effet de les refroidir. Aussi une toile métallique arrête d'autant mieux la flamme qu'elle est à maille plus serrée et d'une substance plus conductrice. Cette importante découverte est due à Davy, qui l'a utilisée dans la construction de la *lampe de sûreté*, destinée à prévenir les accidents dus au feu grisou.

137. Lampe de sûreté. — Elle se compose essentiellement d'une lampe à huile, entourée d'un cylindre en toile métallique à maille serrée, séparant complètement la flamme de l'atmosphère extérieure. Si un mineur muni de cette lampe se trouve tout à coup au milieu d'un mélange détonant, et qu'il y ait explosion dans l'intérieur de la lampe, cette explosion ne pourra se propager au dehors, parce que la flamme, devant traverser la toile métallique, sera nécessairement éteinte. Ordinairement la flamme de la mèche s'éteint par suite de l'explosion; pour que le mineur ne soit pas dans l'obscurité complète, Davy a eu l'ingénieuse idée de suspendre dans la flamme une spirale de platine qui y est portée au rouge. Quand la flamme s'éteint par suite de l'explosion, le platine, se trouvant au contact d'un mélange détonant, demeure incandescent, et fournit au mineur une lueur qui lui permet encore de se guider.

L'appareil de Davy présentait le grave inconvénient de donner peu de lumière; on emploie aujourd'hui la lampe de M. Combes, qui n'a pas ce défaut, tout en conservant les avantages de la lampe primitive.

La mèche de la lampe à huile est entourée d'un cylindre de cristal épais surmonté d'une cheminée en cuivre destinée à activer le tirage et entouré d'une toile métallique à petites mailles. A la partie inférieure se trouvent deux ouvertures munies de toiles métalliques qui permettent à l'air de pénétrer dans la lampe. Enfin une spirale de platine est

ordinairement suspendue au-dessus de la mèche, et se trouve portée au rouge par la flamme (fig. 36).

Les explosions du feu grisou sont encore malheureusement fréquentes, parce que les ouvriers mineurs commettent souvent l'imprudence d'enlever l'enveloppe qui doit les garantir. On a compté 77 explosions dans la seule année 1854, et le nombre paraît devoir s'accroître avec le nombre des exploitations houillères. On comprend alors toute l'importance d'une ventilation active dans l'intérieur des galeries, quoique ce moyen soit insuffisant quand le feu grisou se dégage soudainement du sol en grande quantité, et vient au contact d'une lampe dépourvue de toile métallique.

138. De la flamme. — La flamme est toujours le résultat de la combustion d'une matière gazeuse. Le fer brûle sans flamme; le phosphore et le zinc, qui sont volatils, les gaz combustibles, brûlent tous avec flamme plus ou moins brillante.

Quand des corps simples ou indécomposables brûlent, la flamme qu'ils produisent est partout homogène; il n'en est plus ordinairement de même si les corps sont composés et facilement décomposables. L'intensité de la flamme et sa couleur varient en ses divers points, suivant la nature des substances qui s'y développent. La flamme de la bougie nous servira d'exemple (fig. 37).

On reconnaît facilement qu'elle se compose de trois couches concentriques. La couche extérieure *e* est mince, peu colorée, légèrement jaune vers le haut et bleue en bas; elle est très-chaude, un fil de platine excessivement fin peut y être fondu. La couche intermédiaire *b* est brillante; c'est de cette couche qu'émane la lumière, mais sa température est moins élevée. A l'intérieur *o*, tout autour et au-dessus de la mèche, se trouve l'espace obscur où la température est très-peu élevée. On met en évidence l'existence de ces trois couches, soit en coupant horizontalement la flamme, par le milieu, au moyen d'une toile métallique, ce qui permet de les distinguer en regardant par-dessus, soit en tenant au travers de la flamme un fil de platine assez mince; on remarque alors que c'est dans la partie extérieure de la flamme qu'il rougit à blanc, tandis

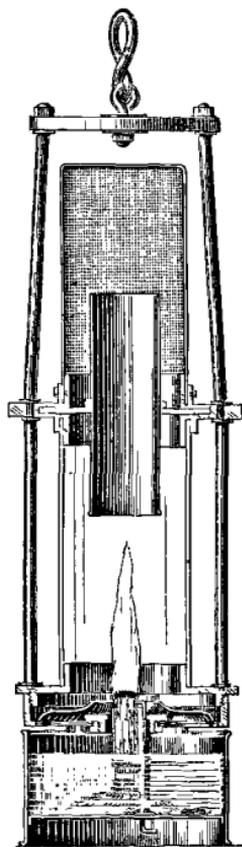


Fig. 36.

que dans la partie centrale il rougit à peine. Encore ce dernier effet n'est-il dû qu'à la conductibilité du métal. On peut en effet introduire de la poudre contenue dans une petite cuiller d'ivoire dans la partie interne de la flamme sans l'enflammer; on a même pu y maintenir un peu d'argent fulminant, pendant quelques secondes, sans en déterminer l'explosion.

L'explication de ces divers phénomènes est très-simple. La mèche qui plonge dans la cire fondue fait monter ce liquide vers sa partie su-

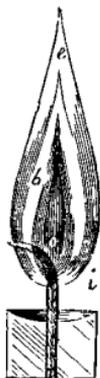


Fig. 37.

périeure dans les intervalles capillaires que laissent entre elles les fibres de coton. La cire, étant composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, est décomposée par la chaleur de la flamme; il se produit une huile empyreumatique, divers carbures d'hydrogène et de l'oxyde de carbone, qui brûlent à leur tour pour donner de la flamme. Dans son contour extérieur, la flamme étant en contact avec de l'air en excès, la combustion est complète et la température très-élevée; mais comme les seuls produits qui peuvent y exister sont de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, la flamme est peu brillante. Dans la partie intermédiaire, les gaz ne brûlent qu'incomplètement, parce que l'air n'y pénètre qu'après avoir traversé la première couche;

aussi est-ce l'hydrogène qui brûle le premier: une portion du carbone se trouve ainsi mise en liberté; ce corps solide porté à l'incandescence donne à la flamme l'éclat qu'elle possède. L'intervalle obscur est, pour ainsi dire, le réservoir de gaz résultant de la distillation de la cire amenée par la mèche. La partie inférieure de la couche extérieure *i* est bleuâtre, parce qu'il y brûle de l'oxyde de carbone et du carbure d'hydrogène, qui sont les premiers produits résultant de l'action d'une faible chaleur sur le liquide contenu dans la mèche.

La flamme de la bougie donne peu de clarté, à cause de sa faible surface éclairante; on en obtient beaucoup plus avec la lampe à huile à double courant d'air.

159. Lampe à double courant. — La mèche de ces lampes, en coton tressé, est annulaire et baigne dans un réservoir où l'on fait arriver constamment un excès d'huile, qui s'écoule en partie par le bord supérieur du réservoir (lampe Carcel, lampe à régulateur). Si l'on enflamme cette mèche, on obtiendra une flamme annulaire dont les contours intérieur et extérieur seront en contact avec l'air; le gaz combustible se dégageant en abondance, la flamme prendra beaucoup de développement, donnera beaucoup de fumée et sera peu éclairante:

mais, si l'on entoure cette flamme d'une cheminée en verre qu'on peut baisser ou élever à volonté, afin de régler le tirage, la combustion deviendra plus complète et il sera possible d'obtenir une lumière vive, sans dépôt sensible de charbon. On se fera une idée exacte de la constitution de cette flamme en la supposant formée par la réunion d'un certain nombre de flammes, dont les mèches placées au contact formeraient un anneau d'une faible épaisseur relativement à son diamètre. La coupe verticale de cette flamme doit donc représenter celle de deux bougies placées aux extrémités du diamètre par lequel on ferait cette coupe; c'est ce que représente la figure 58. Le tirage produit par la cheminée diminue seulement l'épaisseur des couches sans rien changer à leur disposition. On voit facilement qu'un courant d'air trop actif aurait pour effet de brûler les gaz presque au sortir de la mèche; le cône intérieur pourrait être brillant, mais il aurait peu d'étendue, et, par conséquent, l'éclat total se trouverait diminué. Cet éclat sera le plus grand possible quand, la combustion étant d'ailleurs complète, le cône intérieur brillant aura son maximum d'étendue.

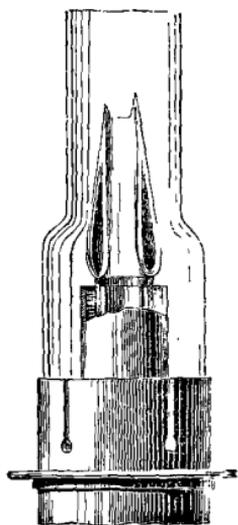


Fig. 58.

140. **Flamme du gaz.** — La combustion des flammes du gaz de l'éclairage ne diffère pas de celle que nous venons d'indiquer. Si le gaz s'échappe par une seule ouverture, la flamme est assimilable à celle de la bougie; si le bec de gaz est cylindrique et entouré d'une cheminée en verre, sa flamme est assimilable à celle de la lampe à double courant; il n'y a de changement que dans le remplacement de la mèche par un réservoir annulaire qui fournit le gaz. Quant aux flammes qui éclairent les rues, elles sont produites par une large nappe de gaz formée de deux couches extérieures peu brillantes, parce que la combustion y est complète, et d'une couche intérieure contenant un excès de charbon, qui donne à la flamme son éclat. En augmentant l'étendue de la couche intérieure par un écoulement convenable du gaz, on produit une vive clarté.

CHAPITRE VI

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE. — AMMONIAQUE

141. On connaît cinq composés oxygénés de l'azote, dont les compositions sont représentées par les formules ;

AzO.	protoxyde d'azote.
AzO ²	bioxyde d'azote.
AzO ³	acide azoteux.
AzO ⁴	acide hypoazotique.
AzO ⁵	acide azotique.

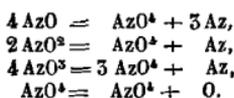
Le protoxyde d'azote et le bioxyde d'azote sont des corps neutres ; les trois autres ont une réaction acide.

La composition en volumes de ces corps nous offre de nouvelles vérifications des lois de Gay-Lussac. On voit en effet que :

2 volumes d'azote et	1 volume d'oxygène	forment	2 volumes	de protoxyde d'azote
2 — — — — —	et 2 — — — — —	— — — — —	4 — — — — —	de bioxyde d'azote.
2 — — — — —	et 4 — — — — —	— — — — —	4 — — — — —	de vapeur d'acide
				hypoazotique.

On ne connaît pas jusqu'ici le mode de condensation de l'acide azoteux et de l'acide azotique anhydre, à cause de leur instabilité.

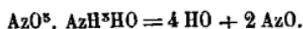
Tous ces corps sont facilement détruits par la chaleur, excepté l'acide hypoazotique, qui ne se décompose qu'au rouge vif en oxygène et azote ; aussi trouve-t-on toujours ce corps dans les produits de la décomposition des composés oxygénés de l'azote sous l'influence de la chaleur. Les formules suivantes nous montrent ce qui se passe alors pour chaque corps en particulier :



PROTOXYDE D'AZOTE. AzO = 22.

Historique. — Découvert par Priestley en 1772, le protoxyde d'azote a été étudié successivement par Berthollet (1795) et, dans le commencement de ce siècle, par H. Davy.

142. **Préparation.** — On introduit dans une petite cornue de verre munie d'un tube abducteur 25 à 30 grammes d'azotate d'ammoniaque desséché; on chauffe modérément la cornue sur un petit fourneau à main; l'azotate fond d'abord et se décompose en eau et protoxyde d'azote (fig. 36).



Si l'on chauffait trop, une partie du protoxyde d'azote se transformerait en azote et acide hypoazotique, et, de plus, la décomposition de

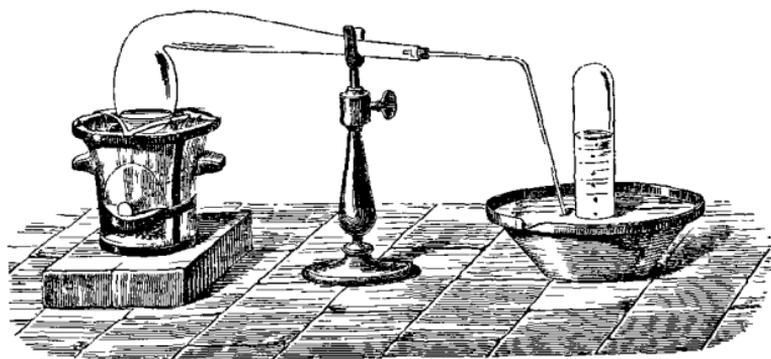


Fig. 39.

l'azotate d'ammoniaque pourrait devenir tellement vive, qu'elle déterminerait l'explosion de l'appareil. On recueille le gaz sur l'eau; mais il y est notablement soluble; il faut donc boucher les flacons où on le reçoit, à mesure qu'ils sont pleins, pour éviter sa dissolution. On peut en obtenir de 7 à 8 litres avec le poids indiqué plus haut.

143. **Propriétés physiques.** — Gaz sans couleur, sans odeur, d'une saveur légèrement sucrée. Son poids spécifique est 1,527; 1 litre de ce gaz pèse 1^r,976. L'eau dissout son volume à la température de 5° (52). Il est encore plus soluble dans l'alcool. On peut l'obtenir à l'état liquide (Faraday); il suffit de le soumettre à une pression de 30 atmosphères dans un appareil refroidi à 0°. Il constitue un liquide ordinairement verdâtre, très-mobile, qui bout à — 88°. Il se transforme en cristaux transparents de protoxyde solide, quand on l'évapore rapidement sous le récipient de la machine pneumatique.

H. Davy avait remarqué que le protoxyde d'azote produit, quand on le respire, des effets comparables à ceux que l'on obtient aujourd'hui avec l'éther et le chloroforme, qui provoquent une espèce d'ivresse plus ou moins agréable, suivie d'insensibilité complète. De là, le nom de gaz

hilarant qu'il lui avait donné. Mais la présence d'une petite quantité d'acide hypoazotique dans ce gaz le rend très-dangereux à respirer et peut provoquer dans les poumons des désordres très-graves. On s'explique ainsi comment la découverte de Davy, que des expériences plus récentes ont pleinement confirmée, a pu être contestée pendant longtemps. La difficulté de préparer le protoxyde pur n'en rend pas moins son usage délicat dans la pratique.

144. Propriétés chimiques. — Le protoxyde d'azote possède, comme l'oxygène, la propriété de rallumer une allumette présentant encore quelques points en ignition. Il doit cette propriété à la facilité avec laquelle, au contact des corps chauds, il se décompose en ses éléments, en donnant ainsi un mélange beaucoup plus riche en oxygène que l'air ordinaire. La combustion des corps qui peuvent brûler dans l'air sera donc plus vive dans le protoxyde d'azote, sans toutefois être aussi énergique que dans l'oxygène pur.

On met en évidence le pouvoir comburant du protoxyde d'azote en plongeant dans des flacons remplis de ce gaz un morceau de phosphore, de soufre et de charbon enflammés préalablement à l'air. La combustion de ces diverses matières s'effectue avec éclat, et les produits de la combustion ne diffèrent de ceux que l'on a obtenus dans l'oxygène pur que par l'azote du protoxyde employé.

Si l'on remplit une éprouvette de parties égales d'hydrogène et de protoxyde d'azote, et que l'on plonge une bougie enflammée dans le mélange, il s'enflamme en produisant une explosion. Le passage de l'étincelle électrique produirait le même effet. Les produits de la combustion sont de l'eau et de l'azote :



145. Analyse du protoxyde d'azote. — Cette propriété du protoxyde d'azote permet de déterminer facilement sa composition. Si nous introduisons dans l'eudiomètre à mercure 100 volumes de protoxyde d'azote et 100 volumes d'hydrogène, après le passage de l'étincelle, il restera 100 volumes d'azote parfaitement pur et de l'eau se condensera sur les parois de l'eudiomètre. Il résulte de cette expérience que 100 volumes de protoxyde d'azote sont formés de 100 volumes d'azote et de 50 volumes d'oxygène nécessaires pour absorber les 100 volumes d'hydrogène qui ont disparu en donnant naissance à l'eau formée.

BIOXYDE D'AZOTE, $AzO^2 = 26$.

Découvert par Hales, il a été principalement étudié par Priestley, Davy et Gay-Lussac.

146. **Préparation.** — Elle est fondée sur le fait suivant : l'acide azotique convenablement étendu est décomposé par le cuivre, qui s'empare d'une partie de son oxygène et le transforme en bioxyde d'azote. L'oxyde de cuivre s'unit à l'acide non décomposé pour former de l'azotate de cuivre. On peut représenter ces réactions par la formule



On prend un flacon de verre à deux tubulures, de $1/4$ de litre de capacité, et on y introduit 50 à 60 grammes de tournure de cuivre. La tubulure du milieu est fermée par un bouchon traversé par un tube

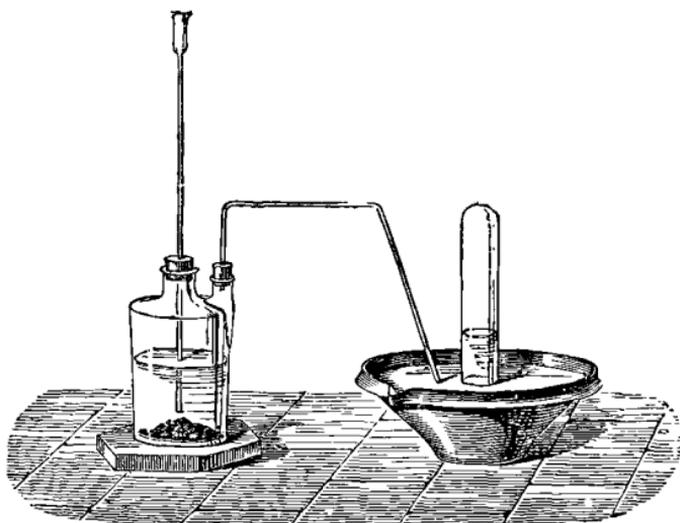


Fig. 40.

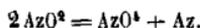
droit terminé par un entonnoir à sa partie supérieure; le bouchon qui ferme la tubulure latérale est traversé par un tube abducteur qui se rend dans une cuve à eau (fig. 40). On verse par le tube à entonnoir 100 grammes d'acide à 20° de Baumé; la réaction se produit bientôt, il se dégage du bioxyde d'azote, et la liqueur devient bleue, parce que l'azotate de cuivre se dissout à mesure qu'il se forme. On obtient ainsi 10 litres de gaz environ

Il faut éviter d'opérer avec de l'acide trop concentré, car, dans ce cas, la chaleur qui accompagne la réaction est assez vive pour provoquer une désoxydation plus complète de l'acide nitrique. Le bioxyde d'azote est alors accompagné de protoxyde d'azote. Aussi sera-t-il toujours convenable de refroidir le flacon en le mettant dans l'eau ordinaire, pour éviter toute élévation de température.

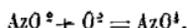
On évite tous ces inconvénients en remplaçant le cuivre par le mercure, qui ne donne jamais que du bioxyde d'azote, même avec de l'acide concentré.

147. Propriétés physiques. — Le bioxyde d'azote est incolore; mais on ne connaît ni son odeur, ni sa saveur. En effet, lorsqu'on le met au contact de l'air, il se transforme en une vapeur rouge d'acide hypoazotique. Il est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que le 1/20 de son volume. Aussi n'a-t-il pu être liquéfié jusqu'ici. Sa densité est 1,059. Un litre de ce gaz pèse donc $1,059 \times 1,3 = 1^{\text{er}}, 334$.

La chaleur le décompose un peu moins facilement que le protoxyde d'azote en azote et acide hypoazotique :



148. Propriétés chimiques. — La tendance que possède le bioxyde d'azote à s'unir à l'oxygène est le caractère le plus saillant de ce gaz. La combinaison s'effectue entre 4 volumes de bioxyde d'azote et 2 volumes d'oxygène pour donner 4 volumes de vapeurs d'acide hypoazotique. C'est ce qu'indique la formule



Cette réaction permettra toujours de reconnaître l'oxygène dans les mélanges gazeux qui en contiennent; elle donne également un moyen commode de distinguer le protoxyde d'azote de l'oxygène. Quelques bulles de bioxyde d'azote introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène y détermineront une coloration rougeâtre intense. Il ne se produira rien dans le protoxyde d'azote.

On peut reproduire avec le bioxyde d'azote les expériences de combustion faites dans l'oxygène et le protoxyde d'azote. Mais pour que ces expériences réussissent, il faut que les corps combustibles soient bien incandescents, de manière à pouvoir décomposer le bioxyde d'azote, qui résiste mieux à l'action décomposante de la chaleur que le protoxyde.

Ainsi, un charbon à peine rouge s'éteint rapidement dans le bioxyde d'azote; fortement incandescent, il y brûle avec vivacité. Le phosphor

peut être fondu sans s'enflammer dans ce gaz; mais, s'il est préalablement enflammé, il continue à y brûler avec un vif éclat. Quant au soufre, il s'éteint toujours dans le bioxyde d'azote.

M. Péligot a démontré que le bioxyde d'azote était absorbé en grande quantité par les dissolutions des sels de protoxyde de fer, qui se colorent alors en brun foncé.

La quantité de bioxyde d'azote absorbé dépend seulement de la quantité de protoxyde dissoute dans la liqueur; deux équivalents de protoxyde de fer absorbent un équivalent de bioxyde d'azote. Toutefois cette combinaison est peu stable, une légère chaleur la détruit et en dégage le bioxyde d'azote très-pur.

149. Analyse du bioxyde d'azote. — Elle s'effectue de la même manière que celle du protoxyde. Si l'on introduit 100 volumes de bioxyde d'azote et 100 volumes d'hydrogène dans l'eudiomètre, après le passage de l'étincelle, il ne reste plus que 50 volumes d'un gaz qui est de l'azote. Par conséquent, 100 volumes de bioxyde d'azote contiennent 50 volumes d'azote unis à 50 d'oxygène, puisque cet oxygène a fait disparaître en totalité les 100 volumes d'hydrogène introduits dans l'eudiomètre.

Le bioxyde d'azote résulte donc de la combinaison à volumes égaux, et sans condensation, de l'azote et de l'oxygène.

ACIDE HYPOAZOTIQUE, $AzO^{\frac{1}{2}} = 46$.

150. Préparation. — On peut le préparer en faisant passer à travers un tube refroidi des courants de gaz oxygène et de bioxyde d'azote parfaitement desséchés. Mais il est plus commode d'employer le moyen suivant: on introduit dans une petite cornue en verre peu fusible de l'azotate de plomb parfaitement desséché, on engage le col de la cornue dans l'une des branches d'un tube en U, où on le fixe à l'aide d'un caoutchouc. Le tube en U est entouré d'un mélange de glace et de sel marin (*fig. 41*). La chaleur décompose l'azotate de plomb en oxyde de plomb et en acide azotique anhydre qui ne peut exister à cette haute température; il se décompose donc en acide hypoazotique et oxygène:



L'acide hypoazotique se condense dans le tube refroidi, l'oxygène se dégage par la branche effilée du tube en U. On le constate en plaçant à l'extrémité de ce tube une allumette présentant quelques points en ignition, elle se rallume aussitôt.

151. Propriétés physiques. — Si l'on a desséché avec soin l'azotate

de plomb, on obtient d'ordinaire un liquide à peine jaunâtre, dont la couleur se forme à mesure que la température s'élève, et devient brune. A 22°, il se réduit en vapeur d'un rouge bien intense, la densité de cette vapeur est 1,72.

On peut avoir l'acide hypoazotique sous forme de cristaux incolores en le refroidissant à -9° , mais il doit être alors absolument sec. La

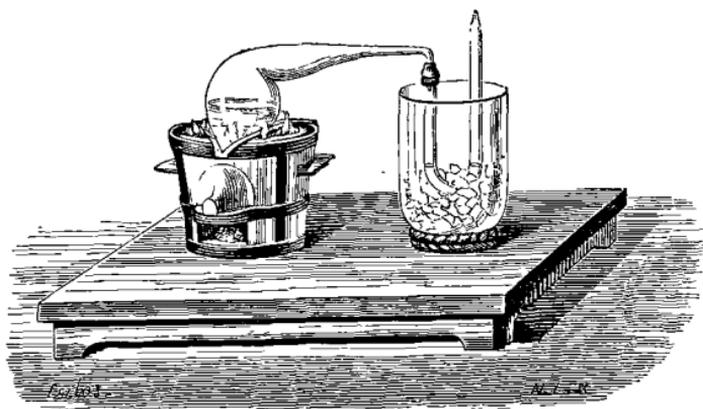


Fig. 41.

décomposition de l'azotate de plomb, comme l'a montré M. Péligré, permet toujours de l'obtenir solide, à la condition de n'adapter le récipient refroidi à la cornue où l'on décompose le sel qu'après avoir laissé dégager une grande partie des vapeurs nitreuses qui entraînent avec elles l'eau restée dans l'azotate malgré la dessiccation.

C'est un produit dangereux à respirer, il est très-caustique et jaunit fortement la peau en la corrodant.

152. Propriétés chimiques. — On a donné improprement à ce corps le nom d'acide hypoazotique, il ne joue jamais le rôle d'acide. — Ainsi, en présence de la potasse, l'acide hypoazotique se dissout, en donnant naissance à de l'azotate et à de l'azotite de potasse :



L'eau décompose l'acide hypoazotique, mais les produits qui prennent naissance dans cette circonstance dépendent de la quantité d'eau employée et surtout de la température. — Si l'on verse de l'acide hypoazotique dans une petite quantité d'eau froide, il se produit deux couches bien distinctes, l'une, qui est d'un bleu foncé, occupe la partie inférieure du vase, l'autre est d'un vert plus ou moins foncé. On admet

que le liquide bleu est de l'acide azoteux impur, la couche supérieure est formée d'acide azotique contenant en dissolution une certaine quantité de bioxyde d'azote. L'acide hypoazotique, sous l'influence de l'eau, qu'on peut considérer comme une base faible, s'est dédoublé en acide azoteux et acide azotique :



Si l'eau, même en petite quantité, n'est pas bien refroidie, la couche bleue qui se forme d'abord disparaît rapidement, il se dégage du bioxyde d'azote, et il ne reste plus dans le liquide que de l'acide azotique. L'acide azoteux est alors décomposé par l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote :



de telle sorte que la réaction finale qui se produit, quand l'acide hypoazotique est en présence d'une grande quantité d'eau non refroidie, est représentée par l'équation



ACIDE AZOTIQUE ANHYDRÉ, $\text{AzO}^5 = 54$.

Le produit qui est ordinairement désigné sous le nom d'acide azotique est une combinaison de l'acide azotique AzO^5 avec de l'eau. Si l'on essaye d'enlever l'eau de ce composé par l'action des corps avides d'eau, on le décompose toujours en oxygène et en acide hypoazotique. Aussi, a-t-on douté pendant longtemps de la possibilité d'obtenir l'acide anhydre, que M. H. Sainte-Claire Deville est cependant parvenu à isoler.

155. Préparation de l'acide azotique anhydre. — Pour préparer ce corps, on fait passer un courant de chlore sec sur de l'azotate d'argent parfaitement desséché, contenu dans un tube en U chauffé dans un bain-marie à 20° ou 60° ; il se produit du chlorure d'argent, de l'oxygène et de l'acide azotique anhydre qui se condense dans une partie refroidie de l'appareil sous forme de cristaux incolores et assez volumineux, qui rappellent par leur forme extérieure les cristaux de sucre candi.

L'acide azotique anhydre fond à 50° , bout à 47° , se décompose à 80° ; il est très-instable. Conservé dans des tubes fermés, il se décompose spontanément en acide hypoazotique et en oxygène.

ACIDE AZOTIQUE HYDRATÉ.

Historique. — Découvert par Raymond Lulle (1225), qui l'obtint en distillant un mélange d'argile et de nitre (azotate de potasse). En 1784, Cavendish fit connaître la nature des éléments qui le constituent, analysé depuis par Davy et par Gay-Lussac.

154, Préparation. — On l'obtient dans les laboratoires en décomposant, à l'aide de la chaleur, l'azotate de potasse par l'acide sulfurique. L'acide azotique hydraté, plus volatil que l'acide sulfurique, est chassé par lui ; il reste dans la cornue du bisulfate de potasse :



On introduit dans une cornue de verre de 1/2 litres de capacité 100 grammes d'azotate de potasse et 100 grammes d'acide sulfurique du commerce. On fait arriver ce dernier dans la panse de la cornue à l'aide d'un long tube à entonnoir (fig. 42), on évite ainsi de mouiller les parois du col de la cornue d'acide sulfurique; qui se mêlerait à l'acide azotique distillé. On fait pénétrer ensuite le col de la cornue dans un ballon refroidi (fig. 43). On chauffe la cornue sur un fourneau à main ; la matière fond, et l'on voit bientôt apparaître des vapeurs rutilantes qui disparaissent pendant la plus grande partie de l'opération ; il se produit alors des vapeurs blanches d'acide azotique qui viennent se condenser dans le ballon ; à la fin de l'opération, les vapeurs rouges remplissent de nouveau la cornue, et la matière liquide



Fig. 42.

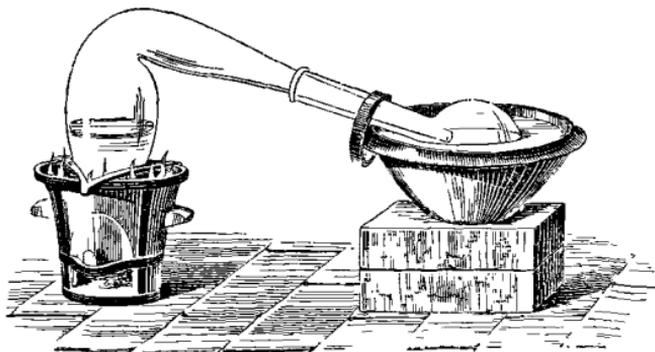


Fig. 43.

qui y est contenue se boursouffle. Il faut alors arrêter l'opération, qui est terminée.

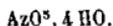
Au commencement de l'expérience, la quantité d'azotate de potasse décomposée par l'acide sulfurique est petite par rapport au poids de cet acide, qui peut alors s'emparer de l'eau de l'acide azotique, et le décomposer en oxygène et acide hypoazotique. Mais bientôt le mélange devient plus intime, l'azotate et l'acide ne forment plus qu'une masse liquide dans laquelle presque tout l'acide se combine avec la potasse, en perdant une partie de son eau, qui se porte sur l'acide azotique mis en liberté. A partir de ce moment, il distille donc de l'acide azotique hydraté ; à la fin de l'opération, la décomposition des dernières portions de l'azotate ne se fait plus qu'à une température suffisante pour maintenir à l'état de fusion le bisulfate de potasse formé ; à cette température, l'acide azotique mis en liberté se décompose partiellement en eau, oxygène et acide hypoazotique. On comprend ainsi la production des vapeurs rutilantes au commencement et à la fin de l'opération ; si cette explication est vraie, en employant de l'acide sulfurique étendu au lieu de l'acide concentré, on n'obtiendra pas de vapeurs rutilantes. C'est ce que l'expérience démontre.

Si l'on n'employait que 1 équivalent d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'azotate de potasse, on ne décomposerait d'abord que la moitié de ce sel, et il se produirait toujours du bisulfate de potasse. En chauffant le mélange à une température suffisamment élevée, le bisulfate serait décomposé en sulfate neutre et en acide sulfurique. Celui-ci réagirait alors sur la moitié restante de l'azotate de potasse, mais l'acide azotique, mis alors en liberté, se décomposerait à cette température en acide hypoazotique et en oxygène.

155. Acide azotique monohydraté. — L'acide ainsi obtenu est de l'acide monohydraté. C'est un liquide généralement coloré en jaune par les vapeurs d'acide hypoazotique qu'il contient, mais incolore lorsqu'il est pur. Il a d'ordinaire l'odeur des vapeurs nitreuses. Sa densité est 1,52, il bout à 86°, se solidifie à — 50°. Cet acide est très-corrosif, il ronge vivement la peau, en la colorant en jaune. Aussi est-ce un poison très-violent.

On ne peut le conserver qu'à l'abri de la lumière, qui le décompose en acide hypoazotique, oxygène et eau. Une chaleur même modérée produit aussi le même effet. Ainsi, quand on distille l'acide azotique concentré, il commence à bouillir vers 86° ; mais à cette température, il se produit déjà des vapeurs rutilantes, il se dégage alors de l'oxygène, tandis que l'eau provenant de l'acide décomposé se combine avec l'acide restant et en élève peu à peu le point d'ébullition. On peut, en recommençant plusieurs fois la distillation, reproduire les mêmes phé-

nomènes jusqu'au moment où un thermomètre plongé dans l'acide bouillant marque 123°. A partir de ce point, l'ébullition n'altère plus le liquide, il distille avec une composition constante exprimée par la formule



. Ce même hydrate prend encore naissance quand on distille de l'acide azotique très-étendu ; le thermomètre, qui marque d'abord une température d'autant plus voisine de 100° que l'acide contient plus d'eau, monte peu à peu jusqu'à 123°, où il se fixe. C'est qu'en effet, il distille d'abord de l'eau plus ou moins acide jusqu'à cette température où le liquide est devenu acide à 4 équivalents d'eau ; sa densité est alors 1,42.

On doit donc admettre l'existence de deux hydrates bien définis de l'acide nitrique ; le premier, AzO^5, HO , contient 14 pour 100 d'eau ; le second, $\text{AzO}^5, 4\text{HO}$, en renferme 40 pour 100.

156. Action de l'acide azotique sur les métalloïdes. — Tous les métalloïdes, l'oxygène, le chlore, le brome et l'azote exceptés, sont attaqués par l'acide nitrique, qui les transforme en oxydes. Nous n'étudierons ici que son action sur l'hydrogène ; pour les autres métalloïdes, elle sera indiquée dans l'histoire de chacun d'eux, c'est ce qui a déjà été fait pour le carbone (105).

157. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène décompose l'acide azotique à l'aide de la chaleur, comme tous les composés oxygénés de l'azote, en donnant naissance à de la vapeur d'eau et à de l'azote. Si l'on verse dans un appareil à hydrogène en activité quelques gouttes d'acide azotique, on voit le dégagement d'hydrogène se ralentir au point de cesser ; au bout de quelque temps, le dégagement recommence.

L'acide azotique est alors transformé en ammoniaque qui se combine à l'acide sulfurique de l'appareil. Cette transformation effectuée, l'opération reprend sa marche ordinaire. On dit ordinairement que c'est l'hydrogène naissant qui a transformé l'acide azotique en ammoniaque d'après la formule suivante :



Mais cette manière de parler, qui n'explique rien d'ailleurs, peut avoir l'inconvénient de faire croire à l'existence d'un *état naissant* sous lequel les corps auraient des propriétés qu'ils n'auront plus lorsqu'ils auront été préparés depuis longtemps. Ce qui est loin d'être établi par l'expérience.

L'hydrogène et la vapeur d'acide nitrique, sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, produisent de l'eau et de l'ammoniaque. Comme cette réaction se produit également avec l'acide

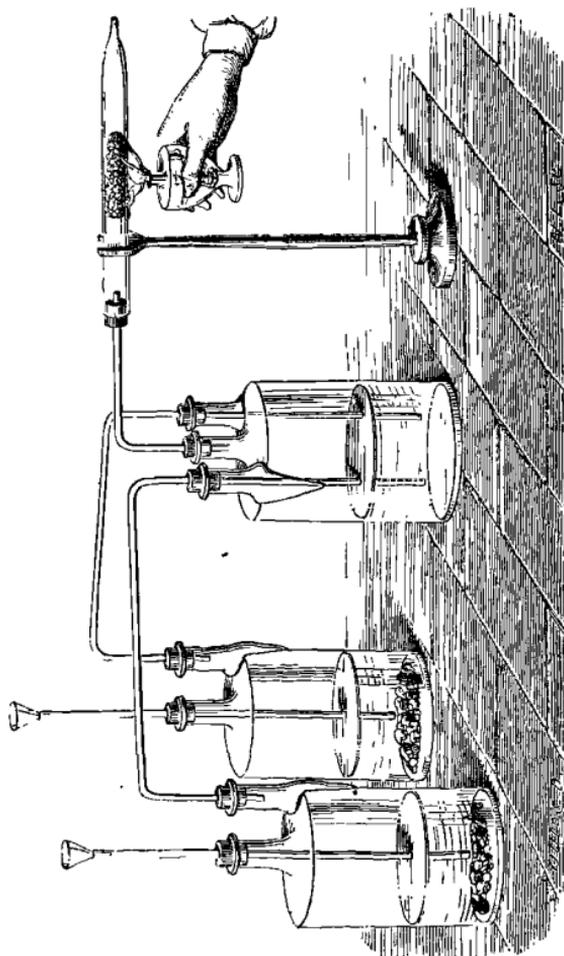


Fig. 44.

hypoazotique ou le bioxyde d'azote, nous décrivons l'appareil que l'on emploie pour faire l'expérience avec ce dernier gaz (fig. 44).

On produit de l'hydrogène et du bioxyde d'azote dans deux flacons à deux tubulures, munis chacun d'un tube abducteur qui se rend dans un troisième flacon à trois tubulures où il plonge dans l'eau. La tubulure du milieu de ce troisième flacon est aussi munie d'un tube abducteur qui conduit le mélange des gaz dans un tube de verre assez large et

effilé à son extrémité, contenant la mousse de platine. Le dégagement de l'hydrogène doit être deux ou trois fois aussi rapide que celui du bioxyde d'azote ; on peut en juger approximativement par le nombre de bulles qui se dégagent dans le même temps dans le flacon à trois tubulures par chaque tube abducteur ; si cette proportion est gardée, on voit alors la mousse de platine s'échauffer d'elle-même, et l'on peut constater à l'extrémité effilée du tube le dégagement d'ammoniaque à l'aide d'un papier de tournesol rougi par un acide qui reprend sa couleur bleue. Si la proportion d'hydrogène était plus considérable, la mousse de platine pourrait ne pas s'échauffer d'elle-même. On approchera doucement alors une lampe à alcool dont la chaleur déterminera la réaction.

La formule suivante rend compte de cette transformation :



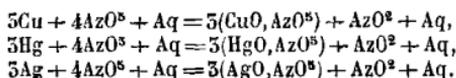
158. Action de l'acide azotique sur les métaux. — L'acide azotique peut oxyder tous les métaux ordinaires, l'or et le platine exceptés ; comme le degré de concentration de l'acide influe, non-seulement sur son action, mais même sur la nature des produits qui peuvent prendre naissance, il convient d'examiner les divers cas qui peuvent se présenter.

1° *Acide monohydraté.* — Il agit à peine sur les métaux, excepté sur ceux qui sont éminemment oxydables, comme le potassium et le sodium. Il se produit dans cette circonstance de l'azotate de potasse ou de soude, et de l'azote est mis en liberté. Cette expérience n'est pas sans danger ; elle peut être accompagnée d'une explosion. Le zinc produit également une décomposition très-vive.

On comprendra le peu d'action que l'acide très-concentré exerce sur les métaux, si l'on remarque que les azotates qui peuvent prendre naissance sont insolubles dans l'acide concentré.

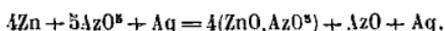
L'acide azotique monohydraté exerce sur le fer un phénomène très-curieux, dont la découverte est due à M. Schœnbein. Non-seulement il ne l'attaque pas, mais il le rend inattaquable par des acides étendus qui d'ordinaire agissent sur lui avec la plus grande énergie. On dit alors que le fer est devenu *passif*, mais on peut lui faire perdre cette passivité en le touchant dans l'acide étendu avec une tige de cuivre, qui tend à produire une pile dans laquelle le fer est le pôle négatif ; aussitôt que l'action a commencé, elle continue sans l'intervention de la lame de cuivre.

2^o *Acide ordinaire.* — Pour dissoudre les métaux, on se sert d'acide du commerce ($AzO^3, 4HO$) étendu de son volume d'eau. L'argent, le mercure, le cuivre lui enlèvent trois équivalents d'oxygène, et se transforment en oxydes qui se combinent à l'acide non décomposé. Les formules suivantes rendent compte de ces réactions :



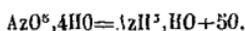
Si la température s'élevait, le cuivre pourrait même désoxyder plus complètement l'acide azotique et donner du protoxyde d'azote qui se mélangerait au bioxyde ; c'est ce qui arrive d'ordinaire (146). Avec des métaux plus oxydables, comme le fer et le zinc, on obtient même ainsi du protoxyde d'azote presque pur.

La réaction suivante rend compte de la production de ce gaz :



L'étain, l'antimoine, soumis à l'action de l'acide azotique, ne donnent pas d'azotates, parce que les produits résultant de leur oxydation sont des acides (l'acide métastannique et l'acide antimonique) qui se déposent sous forme de poudre blanche. Il se dégage encore du bioxyde d'azote dans ces circonstances.

3^o *Acide azotique très-étendu.* — Le cuivre, l'argent ne sont plus attaqués par l'acide azotique étendu, mais les métaux plus oxydables, comme le zinc, sont encore attaqués. Il se dégage du protoxyde d'azote, de l'azote, mais une grande partie de l'acide azotique est transformée en azotate d'ammoniaque sans qu'il y ait dans aucun cas dégagement d'hydrogène. On peut même, en opérant sur un acide convenablement dilué (12 à 15^e de Baumé), arriver à dissoudre l'étain sans dégagement d'aucun gaz. Il se produit alors de l'azotate de protoxyde d'étain et d'ammoniaque. La formation de l'ammoniaque se comprendra facilement si l'on remarque que l'acide azotique ($AzO^3, 4HO$) ne diffère de l'ammoniaque AzH^3, HO qui entre en combinaison avec les acides (170) que par 5 équivalents d'oxygène que le métal a absorbés.



Il sera facile maintenant de prévoir à l'avance ce qui arriverait dans des cas intermédiaires entre ceux que nous avons examinés. Il est évident que les divers phénomènes qui se produisent séparément dans l'un et dans l'autre cas pourront alors avoir lieu simultanément.

159. **Action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique.** — Si l'on fait passer du bioxyde d'azote dans un appareil de Woolf dont les flacons contiennent de l'acide azotique à divers degrés de concentration, le premier de l'acide de densité 1,15, le second de l'acide à 1,32, le troisième de l'acide à 1,42, et le quatrième de l'acide monohydraté, on verra que le premier en absorbe à peine et reste blanc, le second absor-

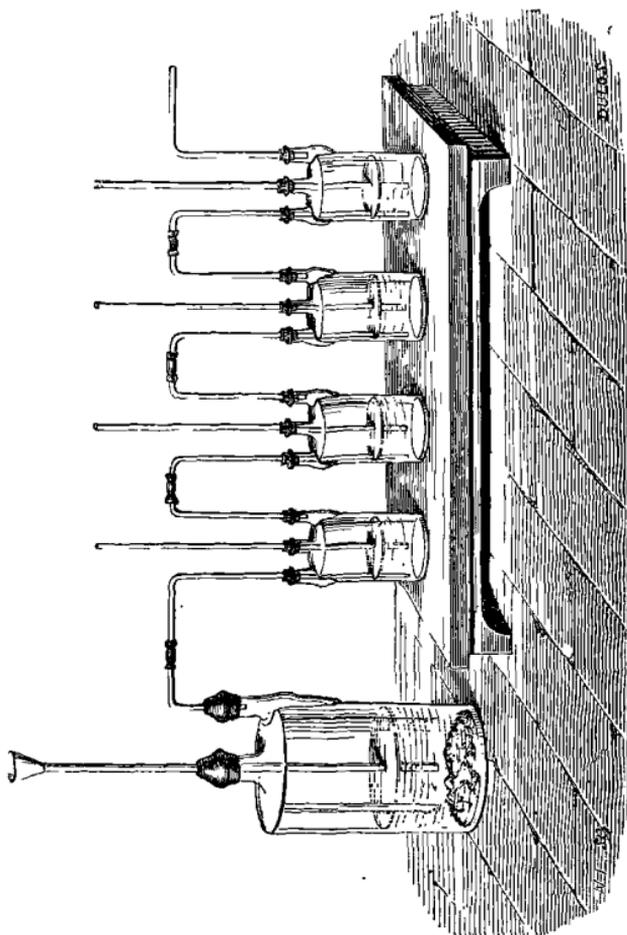


Fig. 45.

bera davantage et deviendra vert, le troisième encore plus et prendra une couleur jaune, enfin le quatrième en absorbera une très-grande quantité et deviendra brun foncé (fig. 45). Si l'on chauffe chacun de ces acides, on constatera qu'à l'exception du premier, tous laissent dégager d'autant plus d'acide hypozotique qu'ils ont absorbé davantage de

bioxyde d'azote, et donnent comme résidu un acide azotique plus dilué. On peut donc admettre que l'action réciproque du bioxyde d'azote et de l'acide azotique suffisamment concentré donne de l'acide hypoazotique qui reste en dissolution dans l'acide restant, et lui donne la couleur brune ou jaune que possèdent le quatrième et le troisième flacon. On a en effet :



Seulement, si la quantité d'eau contenue dans l'acide est suffisante pour décomposer une partie de l'acide hypoazotique, il se produira de l'acide azoteux dont la teinte bleue, mêlée avec plus ou moins de jaune, donnera la coloration verte du deuxième flacon ; en ajoutant dans ce flacon un peu d'eau, on aurait une coloration bleue assez pure qui disparaîtrait par une nouvelle addition d'eau, en même temps qu'il se dégagerait du bioxyde d'azote, parce que l'acide azoteux lui-même serait alors décomposé en acide azotique et bioxyde d'azote ; c'est ce qui explique pourquoi le premier flacon reste incolore.

160. **Composition de l'acide azotique.** — Cavendish fit connaître le premier la composition de cet acide (1784). Il fit passer une série

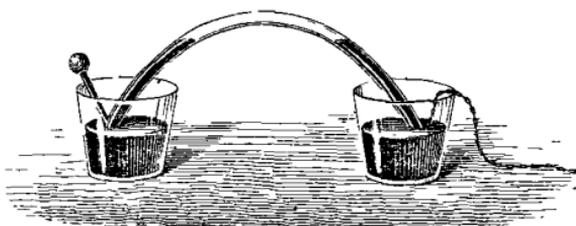


Fig. 46.

d'étincelles électriques à travers un mélange de 5 volumes d'azote et de 7 d'oxygène en contact avec de l'eau de chaux (fig. 46). Chaque étincelle diminuait le volume du mélange, qui disparut presque totalement. On obtint alors de l'azotate de chaux. La potasse donnait un résultat analogue, mais d'une manière plus rapide. Cette expérience capitale donne la composition de l'acide azotique d'une manière assez approchée ; mais cette composition ne fut connue d'une manière définitive qu'en 1816, à la suite de l'expérience suivante de Gay-Lussac. On introduit 100 parties de bioxyde d'azote et 120 d'oxygène dans un tube de 8 à 10 millimètres de diamètre contenant de l'eau. On abandonne l'expérience à elle-même. Au bout de quelques minutes, on constate une

absorption de 175 parties, Les 45 parties qui restent sont de l'oxygène parfaitement pur. L'eau est devenue fortement acide, et elle contient de l'acide azotique également pur. Il résulte de cette expérience que l'acide azotique, indépendamment de l'eau qu'il renferme, est formé de 2 volumes d'azote et de 5 volumes d'oxygène ; on en déduit facilement la composition en poids.

161. Préparation industrielle de l'acide azotique. — On introduit dans une chaudière en fonte (*fig. 47*) 250 kilogrammes d'azotate de soude et 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° de l'aréomètre de Baumé. On la ferme à l'aide d'un obturateur luté avec un mélange d'argile et de plâtre, et, au moyen d'un large couvercle en fonte, on enferme la chaudière tout entière dans le fourneau. Elle porte une large tubulure

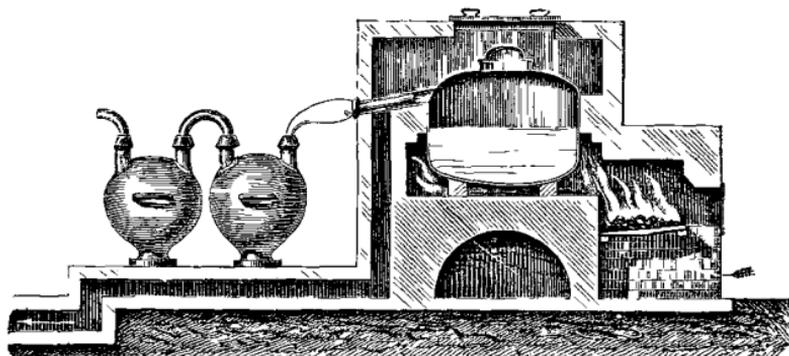


Fig. 47.

en fonte, protégée intérieurement contre l'action des vapeurs acides par un tube en grès, à l'extrémité duquel on adapte une allonge en verre qui s'engage dans la tubulure d'une grande bouteille en grès de 200 à 250 litres de capacité. Cette bouteille est d'ailleurs mise en communication, par des tubes en grès, avec d'autres bouteilles semblables. Les jointures de cet appareil étant bien lutées, on chauffe la chaudière en faisant circuler tout autour les gaz de la combustion, qui se rendent ensuite dans une cheminée souterraine.

L'azotate de soude est préféré industriellement à l'azotate de potasse, à raison de son prix moins élevé et de son équivalent plus léger. Il faut en effet 101 kilogrammes d'azotate de potasse et 100 kilogrammes environ d'acide sulfurique concentré pour donner une quantité d'acide contenant 54 kilogrammes d'acide anhydre ; 87 kilogrammes d'azotate de soude et 100 kilogrammes d'acide sulfurique donnent la même quantité d'acide azotique. On prend de l'acide sulfurique étendu pour qu'il

donne un hydrate à 4 équivalents d'eau moins facilement décomposable que l'acide monohydraté par la chaleur.

162. **Usages.** — Les usages de l'acide azotique sont nombreux ; on en consomme en effet de 4 à 5 millions de kilogrammes chaque année en France. Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide oxalique, et à dissoudre les métaux dans les gravures sur cuivre et sur acier, etc.

AMMONIAQUE, $\text{AzH}^3 = 17$.

L'ammoniaque était connue des anciens chimistes sous le nom qu'elle porte encore aujourd'hui. Jusqu'à Black elle fut confondue avec le carbonate d'ammoniaque, mais c'est à Berthollet que nous devons la connaissance de la véritable composition de ce corps (1785).

163. **Préparation.** — On pulvérise séparément 50 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque et 50 grammes de chaux vive ; on les mélange ensemble, et l'on introduit le mélange dans une petite cornue de verre que l'on remplit aux trois quarts ; on achève de remplir la cornue

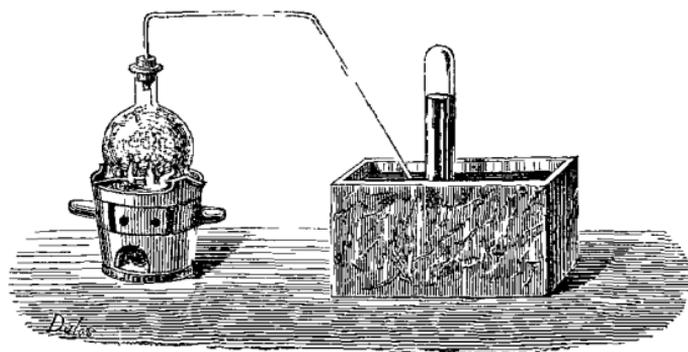


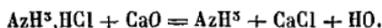
Fig. 48.

avec de petits morceaux de chaux vive. Le col de la cornue est muni d'un tube abducteur qui plonge dans la cuve à mercure (*fig. 48*). On chauffe le mélange avec un fourneau à main, et il se dégage d'abord de l'air, puis de l'ammoniaque. On recueille d'abord, de temps en temps, le gaz dans une éprouvette dans laquelle on peut introduire un peu d'eau, qui doit l'absorber complètement, quand il est pur. On peut obtenir avec le poids de sel ammoniacal indiqué jusqu'à 20 litres de gaz ammoniac.

La théorie de la réaction est très-simple : la chaux s'empare de l'acide

chlorhydrique et forme avec lui du chlorure de calcium et de l'eau. Le gaz ammoniac est mis en liberté ; la chaux vive que nous avons ajoutée au mélange sert à arrêter l'eau qui peut se dégager en même temps que le gaz, et à décomposer le carbonate d'ammoniaque qui se forme dans cette réaction, quand la chaux employée contient un peu de carbonate de chaux.

La formule qui représente la préparation de l'ammoniaque est donc :



164. Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac a une odeur vive et piquante, qui provoque le larmolement ; sa saveur est âcre et urineuse. Sa densité est représentée par le nombre 0,591 ; 1 litre d'ammoniaque pèse donc 0,768. Il est éminemment soluble dans l'eau, qui en absorbe plus de 1000 fois son propre volume à 0° (53) ; aussi a-t-on pu le liquéfier. Voici le moyen employé par Faraday pour obtenir ce corps à l'état liquide. On fait d'abord passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent parfaitement sec. A la température de 0°, ce mélange absorbe environ 320 fois son propre volume de gaz qu'il dégage com-

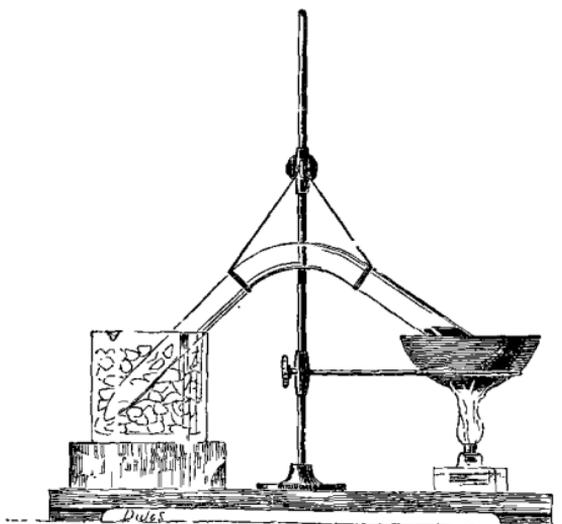


Fig. 49.

plètement vers 38°. On introduit le composé ainsi obtenu dans un tube de verre à parois résistantes, que l'on a recourbé d'abord et que l'on ferme ensuite à la lampe (fig. 49). On plonge dans de l'eau chaude la branche du tube qui contient le chlorure, et l'on refroidit l'autre branche

avec de la glace ; on y voit se condenser un liquide incolore transparent, qui est l'ammoniaque liquide.

Pour expliquer la liquéfaction du gaz dans ces circonstances, il suffit de remarquer que la tension exercée à 0° par l'ammoniaque liquide n'est que de 4 atmosphères $1/2$; par conséquent, si le chlorure d'argent dégage assez d'ammoniaque pour remplir à la pression ordinaire 100 fois la capacité du tube, l'ammoniaque ne pouvant exister à 0° à la pression de 100 atmosphères, une partie du gaz se liquéfiera, et il ne restera de gaz que la quantité nécessaire pour exercer dans le tube une pression de 4 atmosphères $1/2$, c'est-à-dire un volume qui, mesuré à la pression de 76, équivaldrait à 4 fois $1/2$ la capacité du tube.

On peut liquéfier l'ammoniaque en la faisant arriver dans un tube refroidi au-dessous de -40° . Un froid de 80° solidifie le liquide ; son évaporation rapide suffit pour en solidifier une partie. On obtient ainsi une masse blanche, cristalline et transparente, dont l'odeur est assez faible.

Le gaz ammoniac est décomposé par la chaleur en ses éléments. Mais pour que la décomposition soit complète, il faut faire passer le gaz à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge vif.

De nombreuses étincelles électriques peuvent produire le même effet.

165. **Propriétés chimiques.** — Une bougie allumée, plongée dans

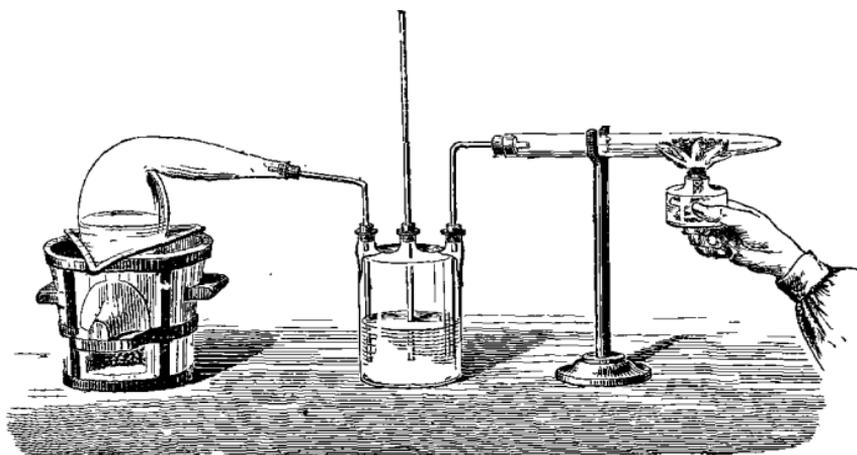


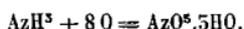
Fig. 10.

l'ammoniaque, s'y éteint sans s'enflammer. Ce gaz est cependant combustible en présence de l'oxygène. Si l'on mélange parties égales d'oxy-

gène et d'ammoniaque dans une éprouvette placée sur le mercure et que l'on approche une bougie allumée de l'orifice de l'éprouvette, il y a inflammation et détonation. L'air ne peut servir à brûler l'ammoniaque que si on fait passer le mélange des deux gaz dans un tube incandescent.

L'étincelle électrique détermine l'explosion du mélange de gaz ammoniac et d'oxygène, et avec une telle violence, qu'il serait dangereux de répéter l'expérience sur une grande quantité de gaz, même dans un eudiomètre très-épais. La combustion de l'ammoniaque dans l'oxygène donne de l'azote et de l'eau; mais il se produit en outre une petite quantité d'acide azotique ou plutôt d'azotate d'ammoniaque.

On peut d'ailleurs transformer complètement l'ammoniaque en acide azotique en faisant passer un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac sur de la mousse de platine légèrement chauffée. La réaction qui se produit, inverse de celle qui nous a permis de transformer l'acide azotique en ammoniaque, se représente par la formule :



On se sert de l'appareil suivant pour faire cette expérience. Une petite cornue contenant du chlorate de potasse mélangé à un peu d'oxyde de cuivre permet d'obtenir de l'oxygène. Ce gaz traverse un flacon contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque; il se rend ensuite avec l'ammoniaque qu'il entraîne dans un tube effilé par un bout et contenant de la mousse de platine que l'on chauffe légèrement avec une lampe à alcool (*fig.* 50). On constate, à l'aide d'un papier bleu de tournesol, le dégagement d'acide azotique qui se produit à l'extrémité du tube.

166. Analyse de l'ammoniaque. — On ne peut l'analyser dans l'eudiomètre; l'azotate d'ammoniaque qui se produit lors de la combinaison avec l'oxygène, rend les résultats de l'analyse trop incertains. On décompose d'abord ce gaz, par le passage d'un grand nombre d'étincelles, en azote et hydrogène, et on analyse ensuite le résidu à l'aide de l'eudiomètre.

On introduit 100 volumes de gaz ammoniac dans l'eudiomètre de Mitscherlich (*fig.* 3), et l'on fait passer une série d'étincelles produites avec la machine électrique ordinaire ou mieux avec l'appareil de Rumkorff, qui permet d'en obtenir un nombre considérable dans un temps très-court. Si l'on se sert de ce dernier appareil, on verra le volume de gaz augmenter rapidement; quinze ou vingt minutes après il sera devenu invariable: la décomposition est alors complète. Si on laisse refroidir

dir le gaz échauffé par le passage des étincelles, on trouve que le volume a exactement doublé. Ajoutons à ces 200 volumes 100 volumes d'oxygène, et faisons passer une étincelle dans le mélange, une explosion aura lieu et il se produira de l'eau, et le volume se trouvera réduit à 75 volumes. Il en a donc disparu 225, qui se composent de :

Hydrogène..	150
Oxygène..	75

De telle sorte que le résidu doit être composé de :

Oxygène..	25
Azote..	50

On le vérifie en absorbant l'oxygène par une des méthodes décrites à propos de l'air, et il reste en effet 50 volumes d'azote; par conséquent, 100 volumes de gaz ammoniac sont formés de 50 volumes d'azote et 150 volumes d'hydrogène,

167. **Ammoniaque en dissolution.** — On peut démontrer la solubilité extrême de l'ammoniaque dans l'eau en portant dans la cuve à

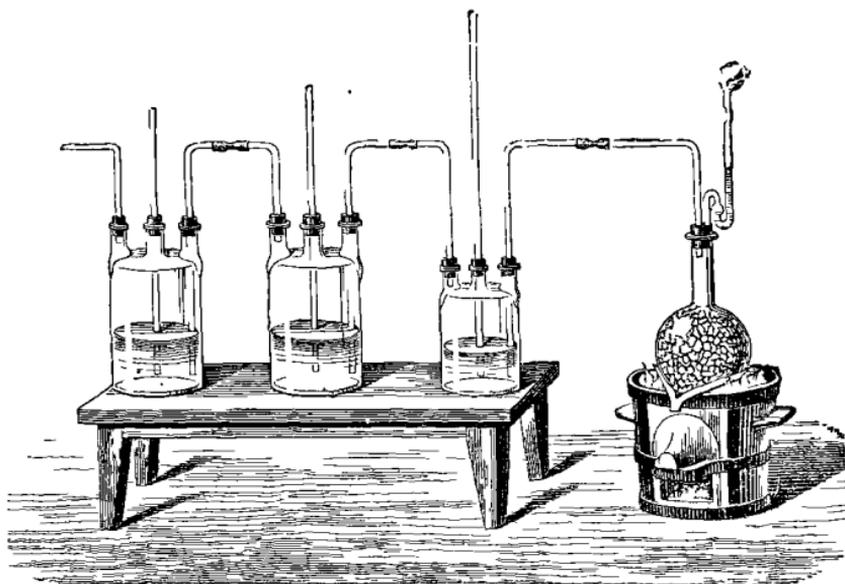


Fig. 51.

eau une éprouvette de ce gaz tenue sur une soucoupe remplie de mercure. On la soulève au-dessus de la soucoupe, et aussitôt que son orifice a le contact de l'eau, on voit celle-ci se précipiter dans son inté-

Heur et en frapper le sommet avec tant de violence, que l'éprouvette peut être brisée. Mais il faut pour cela que le gaz ne contienne pas d'air ; la moindre quantité de ce dernier fluide suffit pour diminuer d'une manière très-sensible la rapidité de l'absorption. Dans tous les cas, il est prudent de tenir le sommet de l'éprouvette entouré d'un linge, qui garantira la main des éclats de verre dans le cas où la rupture aurait lieu. Un morceau de glace introduit dans une éprouvette contenant ce gaz y fond avec rapidité. L'ammoniaque ne se combine pas avec l'eau ; elle s'y dissout seulement, en suivant les lois ordinaires de la solubilité des gaz. Aussi, exposée à l'air ou sous le vide de la machine pneumatique, la dissolution d'ammoniaque perd tout son gaz ; l'ébullition produit le même effet.

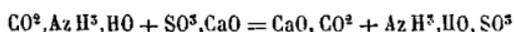
On prépare la dissolution d'ammoniaque, dans les laboratoires, en faisant arriver du gaz ammoniac dans un appareil de Woolf, dont les flacons sont à moitié remplis d'eau distillée (*fig.* 51). Les tubes qui amènent le gaz dans chaque flacon doivent plonger jusqu'au fond de l'eau, parce que la dissolution d'ammoniaque, étant plus légère que l'eau, monte à sa surface ; le gaz se trouve toujours ainsi en contact avec la partie la moins saturée du liquide. Il est bon, si l'on veut obtenir une dissolution très-concentrée, de refroidir les flacons avec de la glace ou de l'eau froide, afin d'éviter l'échauffement du liquide produit par la dissolution du gaz. A sa sortie de l'appareil où on le produit, le gaz ammoniac se rend dans un flacon contenant une dissolution concentrée de potasse destinée à retenir l'acide carbonique du carbonate d'ammoniaque, qui se forme d'habitude en petite quantité, dans cette préparation.

168. Origine Industrielle de l'ammoniaque. — On extrait actuellement l'ammoniaque des eaux ammoniacales qui se condensent dans la distillation de la houille et des sels ammoniacaux résultant de l'épuration du gaz. La distillation de ces produits avec de la chaux, dans des appareils qui permettent d'enrichir méthodiquement la dissolution d'ammoniaque, fournit aujourd'hui la plus grande partie de l'ammoniaque du commerce.

169. Circonstances dans lesquelles se produit l'ammoniaque. — L'ammoniaque prend naissance toutes les fois que l'on distille des matières azotées. C'est pour cette raison que la fiente des chameaux calcinée donne du sel ammoniac, d'où l'on extrayait toutefois toute l'ammoniaque utilisée en chimie. La houille donne pour la même raison des produits ammoniacaux qui sont utilisés aujourd'hui pour la préparation industrielle de ce corps.

La putréfaction des matières azotées produit du carbonate et du sulf-

hydrate d'ammoniaque : ainsi, par exemple, les urines putréfiées doivent principalement leur odeur au carbonate d'ammoniaque qu'elles contiennent ; elles peuvent également servir à la préparation des produits ammoniacaux. Il suffit, en effet, d'y ajouter du plâtre ou sulfate de chaux pour transformer leur carbonate d'ammoniaque volatil en sulfate d'ammoniaque fixe :



qu'on retire, par évaporation, sous forme de cristaux.

La réduction de l'acide azotique par l'hydrogène sous l'influence de la mousse de platine et l'action de l'acide azotique sur les métaux, donnent encore de l'ammoniaque. Des actions réductrices du même ordre s'exercent dans la profondeur du sol sur les azotates qui y sont contenus, et les transforment en sels ammoniacaux.

Enfin, M. Schœnbein a récemment démontré la production d'une petite quantité d'azotite d'ammoniaque dans l'évaporation des eaux pures ou alcalines et dans un grand nombre de combustions. L'explication de ces derniers phénomènes est encore incertaine, mais il convient néanmoins de faire remarquer qu'il suffirait d'unir l'azote aux éléments de l'eau pour obtenir de l'azotite d'ammoniaque. On a, en effet :



170. Composition des sels ammoniacaux. — La dissolution d'ammoniaque bleuit la teinture de tournesol rougie par un acide. Elle peut donc neutraliser, comme la potasse ou la soude, les acides énergiques, et former avec eux des sels isomorphes des sels de potasse, quoique leur constitution soit bien différente.

En effet, si l'on fait agir de l'acide chlorhydrique sur de la potasse, il se produit du chlorure de potassium et de l'eau :



On peut concevoir, au contraire, le sulfate de potasse, KO, SO^2 , comme résultant de l'union de la potasse et de l'acide sulfurique anhydres.

L'acide chlorhydrique s'unit à l'ammoniaque, AzH^3 , sans production d'aucune autre matière. Le produit résultant, AzH^3, HCl , possède cependant la même forme cristalline que le chlorure de potassium, et les mêmes propriétés chimiques. On peut aussi combiner l'acide sulfurique à l'ammoniaque et former un sel isomorphe du sulfate de potasse

anhydre, mais ce corps ne résulte pas de l'union de l'ammoniaque, AzH^3 , avec l'acide sulfurique anhydre, SO^5 ; il contient toujours un équivalent d'eau. Sa formule est donc



Tous les hydracides s'unissent purement et simplement à l'ammoniaque comme l'acide chlorhydrique, et donnent des sels isomorphes des composés binaires correspondants du potassium. Ainsi l'iodhydrate et le bromhydrate d'ammoniaque sont isomorphes des iodures et bromures de potassium.

Tous les oxacides, au contraire, en s'unissant à l'ammoniaque, fixent, comme l'acide sulfurique, un équivalent d'eau et donnent des produits isomorphes des sels anhydres de potasse du même acide, quoiqu'ils ne paraissent pas avoir la même composition, ce qui a toujours lieu pour les composés isomorphes.

On fait disparaître cette anomalie en admettant l'existence d'un radical composé AzH^4 , l'*ammonium* se comportant comme les métaux dans les sels ammoniacaux. Le chlorhydrate d'ammoniaque devient alors du chlorure d'ammonium AzH^4, Cl , comparable au chlorure de potassium, et le sulfate d'ammoniaque, AzH^5, HO, SO^5 , devient du sulfate d'ammonium, AzH^4O, SO^5 , anhydre comme son analogue le sulfate de potasse, KO, SO^5 .

On a essayé d'isoler l'ammonium, mais on ne l'a jamais obtenu jusqu'ici qu'à l'état d'amalgame que l'on prépare en mettant une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium avec de l'amalgame de sodium; le mercure gonfle rapidement sans perdre son apparence métallique, et dans une telle proportion qu'on le voit bientôt surnager à la surface de l'eau. Le sodium a réagi sur le chlorure d'ammonium en s'emparant du chlore, et l'ammonium mis en liberté s'est amalgamé au mercure.



Cet amalgame se décompose assez rapidement en ammoniaque, AzH^5 , qui se dissout dans l'eau, et en hydrogène qui se dégage.

CHAPITRE VII

SOUFRE. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

SOUFRE, S = 16.

On trouve ce corps à l'état de pureté dans le voisinage des volcans : aussi est-il connu de toute antiquité.

171. Propriétés physiques. — Le soufre est un corps solide ordinairement d'une couleur jaune citron, et dont la densité est de 2 environ. Il est très-mauvais conducteur de l'électricité et c'est même l'un des corps qui, tenus à la main, donnent le plus facilement de l'électricité par le frottement. Sa conductibilité pour la chaleur est très-faible ; cette propriété permet d'expliquer les craquements que fait entendre un bâton de soufre comprimé dans la main. L'inégale dilatabilité des parties extérieures, échauffées par ce contact, et des parties intérieures, qui ne reçoivent aucune chaleur, doit nécessairement amener les ruptures partielles, sinon totales, indiquées par le bruit qu'il fait entendre.

Le soufre n'a pas d'odeur ; par le frottement il acquiert l'odeur d'électricité. Il est insoluble dans l'eau ; mais l'alcool, la benzine le dissolvent en petite quantité. Son véritable dissolvant est le sulfure de carbone. Il fond vers 111° et se réduit en vapeurs d'un rouge foncé vers 440°.

172. Soufre cristallisé. — Le soufre est un corps *dimorphe* ; on peut, en effet, l'obtenir sous deux formes incompatibles. La dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux octaédriques d'une belle couleur jaune et d'une transparence parfaite. Ces cristaux, identiques à ceux que l'on trouve dans la nature, appartiennent au système du prisme droit à base rectangle ; ils se conservent indéfiniment, sans altération, à la température ordinaire. Si l'on fait cristalliser du soufre en le fondant et le laissant lentement refroidir, on obtient de longues aiguilles transparentes, qui dérivent du système du prisme oblique à base carrée ; ces

aiguilles perdent bientôt leur transparence, et si on les examine alors au microscope, on voit qu'elles se sont transformées en de véritables chapelets d'octaédres, dont l'ensemble conserve la forme extérieure du cristal primitif. Ce changement dans la forme est accompagné d'un changement de densité. Le soufre octaédrique a pour densité 2,03 ; le soufre prismatique, 1,97 ; par conséquent, à mesure que sa transformation s'effectue, la densité de ce dernier augmente jusqu'à devenir égale à 2,03 ; à ce moment, la transformation est complète. Ce passage d'un état moléculaire à l'autre est très-lent ; il n'est complet souvent qu'après plusieurs années ; mais on peut le produire instantanément en humectant les cristaux prismatiques de sulfure de carbone ; la transformation a lieu avec un léger dégagement de chaleur, qui n'est naturellement pas apparent dans le cas ordinaire.

Si l'on maintenait pendant quelque temps des cristaux octaédriques à une température voisine de 111°, en les chauffant dans de l'eau bouillante, ou mieux dans une dissolution saline bouillant vers le point de fusion du soufre, on verrait ces cristaux perdre leur transparence, diminuer de densité, se transformer, en un mot, en soufre prismatique. Par conséquent, il existe pour le soufre cristallisé deux arrangements moléculaires différents, qui correspondent à deux températures également différentes. Vers 111°, les molécules s'arrangeront toujours de manière à produire le prisme oblique ; à la température ordinaire, leur arrangement conduira toujours à l'octaèdre.

175. Soufre fondu. — Nous retrouverons des particularités du même genre dans le soufre fondu, dont les propriétés se trouvent modifiées par la température plus ou moins élevée à laquelle on le porte.

À 111° le soufre fond sans passer à l'état pâteux et donne un liquide transparent, de couleur jaune, assez semblable aux huiles pour la fluidité. Si l'on chauffe ce liquide, on le voit brunir et s'épaissir vers 160° ; à 220° il est tellement épais, qu'on peut presque renverser le vase qui le contient sans l'en faire sortir, ou plutôt il peut couler, mais comme le ferait le goudron le plus épais ; au-dessus de 220° il reprend un peu de fluidité, sans perdre sa couleur brun foncé ; il la conserve jusqu'à 440°, où il distille. Si on le laisse refroidir, il passe de nouveau par ces divers états intermédiaires et se solidifie à 111°, avec sa couleur et son aspect habituels. Sa densité de vapeurs, prise à une température suffisamment éloignée de son point de vaporisation, est 2,22 d'après MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost.

174. Soufre mou. — Coulons dans de l'eau froide, et en filet aussi mince que possible, du soufre fondu, porté vers la température de 230°,

nous obtiendrons du soufre *trempé*, de couleur brunâtre, qui possédera pendant quelque temps une élasticité comparable à celle du *caoutchouc*. Cet état dure peu ; quelques heures, quelques jours au plus, suffisent pour le transformer en soufre ordinaire. On peut aussi changer en quelques instants le soufre mou en soufre ordinaire. Comme l'a montré M. Regnault, il suffit de le chauffer dans une étuve, au-dessus de 90° ; à un moment donné, la transformation a lieu avec un dégagement de chaleur tellement sensible, qu'un thermomètre, plongé dans la masse de soufre mou, accuse subitement une élévation de température de 10 à 12°.

175. **Soufre insoluble.** — Si l'on dissout du soufre mou dans du sulfure de carbone, on trouve qu'il reste toujours un certain résidu insoluble constitué par une poudre amorphe d'une couleur plus ou moins foncée, suivant la teinte du soufre mou employé. M. Ch. Sainte-Claire Deville, à qui l'on doit la découverte du soufre amorphe, a fait voir, en outre, que tous les soufres qui ont subi l'action de la chaleur, et qui, par conséquent, ont subi en se refroidissant dans l'air, une trempe plus ou moins énergique, contiennent une quantité plus ou moins notable de ce soufre (soufre en canons, soufre en fleurs). Il existe également en quantités variables dans le soufre obtenu par réaction chimique ou par la décomposition à l'aide de la pile.

176. **Propriétés chimiques.** — Le soufre, chauffé dans l'air, brûle à 250° ; le produit de sa combustion est de l'acide sulfureux.

Le soufre est donc un combustible vis-à-vis de l'oxygène ; il agit de même vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode ; c'est, au contraire, un comburant énergique pour la plupart des autres corps. On aura une idée très-exacte de ses propriétés chimiques en le comparant à l'oxygène. Il offre en effet avec ce corps des analogies très-étroites que nous aurons plus d'une fois l'occasion de faire ressortir ; ainsi les métaux brûlent dans la vapeur du soufre avec autant d'énergie que dans l'oxygène ; il en est de même du phosphore, de l'arsenic et du charbon. Le produit qui se forme dans cette dernière circonstance est le *sulfure de carbone*, qu'on désigne aussi sous le nom d'*acide sulfo-carbonique*, pour rappeler les analogies chimiques qu'il présente avec l'acide carbonique, composé résultant de l'union directe de l'oxygène et du carbone.



Le sulfure de carbone est un liquide incolore, d'une odeur fétide caractéristique ; sa densité est 1,265, il bout à 45°. Il forme en s'unissant

aux sulfures alcalins des sels qui correspondent aux carbonates et qui n'en diffèrent que par le remplacement de l'oxygène par le soufre.

KS, CS^2
Sulfo-carbonate.

KO, CO^2
Carbonates.

Le soufre ne s'unit qu'indirectement avec l'hydrogène et l'azote.

177. **Usages du soufre.** — Ses usages sont nombreux et importants. Il sert à fabriquer l'acide sulfurique ; il entre dans la composition de la poudre à canon. On l'emploie dans la fabrication des allumettes, pour le traitement des maladies de peau, le soufrage de la vigne ; on scelle très-souvent le fer dans la pierre avec le soufre ; on en fait des moules

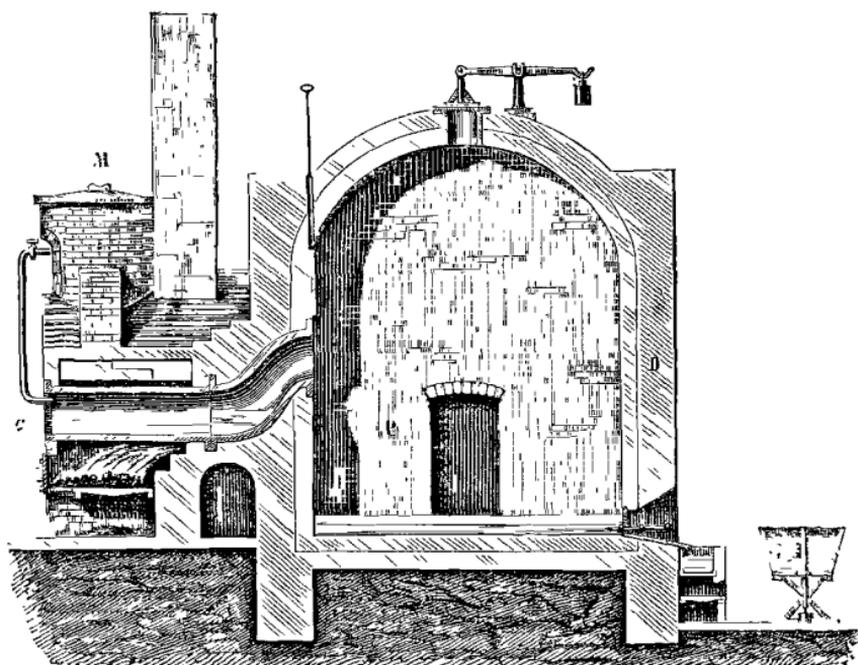


Fig. 52,

pour médailles, etc. Nous donnerons une idée de son importance par le chiffre de sa consommation annuelle, qui s'élève, pour la France seulement, à 26 millions de kilogrammes.

178. **Extraction du soufre.** — On trouve le soufre dans le voisinage des volcans, ordinairement mélangé avec des matières terreuses, dont on le sépare d'ordinaire par fusion.

Le soufre ainsi obtenu doit être redistillé de nouveau, car il contient encore de 1 à 10 pour 100 d'impuretés entraînées avec le soufre.

On exécute ce raffinage à Marseille, sur une grande échelle, dans l'appareil représenté par la figure 52. C'est une cornue en fonte chauffée directement par la flamme d'un foyer où l'on fait arriver le soufre fondu contenu dans une marmite en fonte M chauffée par les gaz de la combustion qui se rendent dans la cheminée. D est une vaste chambre en maçonnerie, dont le sol est un peu incliné. Cette chambre est munie d'une ouverture à sa partie supérieure et d'une porte P latérale, en enfin de petites ouvertures pratiquées à la partie inférieure de la chambre. Si l'on veut avoir du soufre en fleurs, on y fait arriver peu à peu la vapeur de soufre, et l'on arrête l'opération avant que la chambre soit échauffée à la température de fusion du soufre. La vapeur, au sortir de la cornue C, se trouvant subitement condensée par l'air froid de la chambre, se dépose sous forme de poussière ténue. On ouvre alors la porte et l'ouverture supérieure pour refroidir de nouveau la chambre, et l'on recommence une nouvelle opération. Si l'on veut obtenir du soufre en bâtons, on continue assez longtemps la distillation pour échauffer vers 111° les parois de la chambre; le soufre fondu coule dans les parties déclives et on le fait sortir de temps en temps par les ouvertures latérales, pour le couler dans des moules en bois où il prend sa forme.

ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE

On connaît aujourd'hui sept acides oxygénés du soufre : ce sont les acides hyposulfureux S^2O^2, HO , sulfureux SO^2 , hyposulfurique S^2O^5, HO , sulfurique SO^5 , et les acides hyposulfuriques mono, bi et trisulfuré (S^3O^5, HO), (S^4O^5, HO) et (S^5O^5, HO).

L'acide sulfureux et l'acide sulfurique ont une importance capitale : les autres n'ont qu'un intérêt théorique, à l'exception toutefois de l'acide hyposulfureux qui entre dans l'hyposulfite de soude que l'on emploie dans la photographie comme dissolvant du chlorure d'argent, nous ne nous occuperons que des deux plus importants.

Acide sulfureux, $SO^2 = 32$.

Il est connu, comme le soufre, de toute antiquité; Stahl le premier le distingua comme corps particulier, mais sa composition a été déterminée par Gay-Lussac et Berzelius.

179. **Préparation.** — On introduit 1 partie de mercure et 6 à 7 parties d'acide sulfurique du commerce dans un ballon dont la capacité est à peu près double de celle du mélange. Un tube abducteur conduit le gaz sous le mercure (*fig. 53*). On chauffe le ballon jusqu'à faire

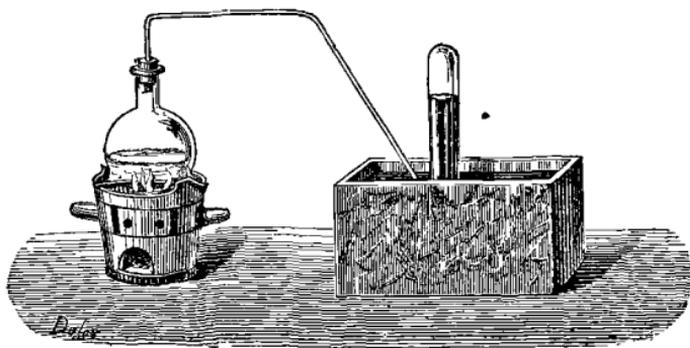
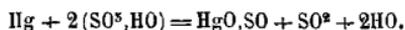


Fig. 53.

bouillir légèrement la liqueur ; l'acide sulfureux se dégage alors en chassant l'air du ballon devant lui. On reconnaît qu'il est pur, lorsqu'il est absorbé complètement par l'eau. Le mercure s'empare du tiers de l'oxygène de l'acide sulfurique et le transforme en acide sulfureux qui se dégage ; l'oxyde de mercure formé s'unit à la partie de l'acide non décomposée. La formule suivante rend compte de la réaction :



L'eau est retenue par l'excès d'acide employé. 50 grammes de mercure donnent plus de 3 litres de gaz.

On remplace souvent le mercure par de la tournure de cuivre, qui coûte meilleur marché. L'opération est bien moins régulière ; au moment où le gaz commence à se dégager il faut enlever tout le feu au-dessous du ballon ; sans cela, il y aurait un tel boursoufflement dans l'appareil, que l'acide passerait dans le tube abducteur ; mais au bout de quelques instants, on peut recommencer à chauffer sans avoir à craindre cet inconvénient.

On peut préparer l'acide sulfureux non-seulement en désoxydant l'acide sulfurique, mais aussi en oxydant le soufre. Ainsi, par exemple, en chauffant un mélange de soufre et de bioxyde de manganèse, on obtient de l'acide sulfureux et du protoxyde de manganèse.



180. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, d'une odeur piquante caractéristique ; c'est celle du soufre qui brûle ; il excite la toux et produit la suffocation de tous les animaux qui le respirent. Sa densité est 2,254.

On le liquéfie facilement par le froid ; il suffit de faire arriver le gaz dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant formé de 2 parties

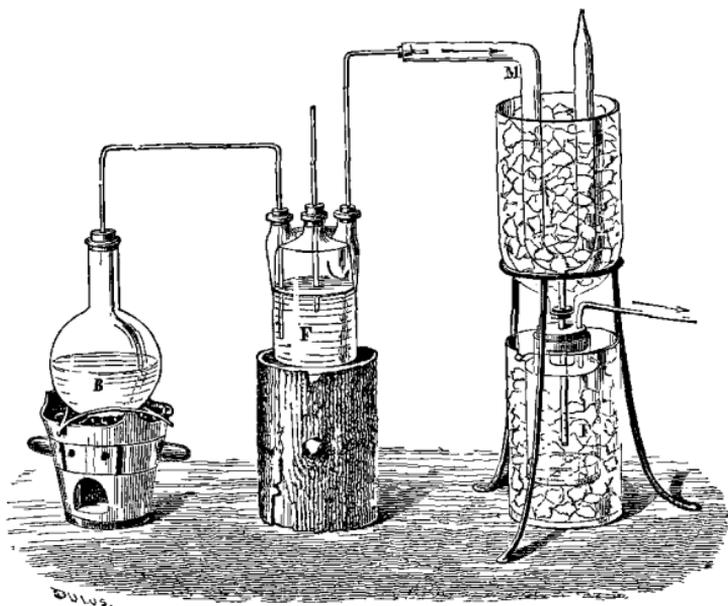


Fig. 54.

de glace pilée et 1 partie de sel marin (*fig.* 54). On produit le gaz à la manière ordinaire, seulement on le dessèche en le faisant passer à travers un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré.

On obtient ainsi un liquide incolore très-fluide et très-mobile, bouillant à -10° et de densité 1,45, que l'on peut solidifier à -75° . On peut se servir de cet acide pour produire des froids très-vifs ; en l'évaporant dans le vide, on abaisse sa température jusqu'à 68° . M. Bussy a pu facilement, à l'aide de ce froid, liquéfier le chlore, le cyanogène et l'ammoniaque. On arrive au même résultat plus simplement, comme l'ont démontré MM. Loir et Drion, en faisant passer un courant rapide d'air dans de l'acide sulfureux liquide, au milieu duquel on place un mince tube de verre, où l'on fait arriver le gaz à liquéfier. L'acide sulfureux remplace ici les mélanges réfrigérants ordinairement employés.

L'acide sulfureux, qui est si facilement liquéfiable, est très-soluble dans l'eau ; elle en dissout en effet 50 fois son volume vers 15° (55). Pour préparer cette dissolution d'une manière économique, on fait bouillir de l'acide sulfurique concentré avec une grande quantité de charbon en petits fragments. Il se produit dans cette circonstance de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, comme l'indique la formule



On fait passer le gaz obtenu dans un flacon laveur contenant de l'eau qui le dépouille de l'acide sulfurique entraîné ; il se rend ensuite dans les flacons d'un appareil de Woolf, où l'on a introduit de l'eau récemment bouillie ; on le fait arriver jusqu'à saturation.

181. Propriétés chimiques. — L'acide sulfureux éteint les corps en combustion et les rend beaucoup plus difficiles à rallumer que lorsqu'ils sont éteints par un autre gaz. Il rougit la teinture de tournesol.

182. Action de l'oxygène. — L'oxygène sec et l'acide sulfureux sec sont sans action l'un sur l'autre, à toutes les températures, à moins que l'on ne fasse passer le mélange sur de la mousse de platine légèrement chauffée. Il se produit dans ce cas de l'acide sulfurique anhydre. Il n'en est pas de même lorsque les gaz sont en présence de l'eau. Aussi la dissolution d'acide sulfureux doit-elle être faite avec de l'eau ne contenant pas d'oxygène en dissolution, parce qu'une portion de l'acide serait transformée en acide sulfurique. On doit, pour la même raison, la conserver dans des flacons bien bouchés, à l'abri du contact de l'air,

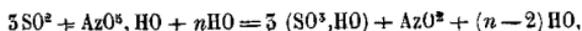
Non-seulement l'acide sulfureux tend à s'évaporer de l'oxygène libre, mais aussi de l'oxygène d'un grand nombre de combinaisons. C'est, comme on dit, un réducteur puissant. Nous n'étudierons ici que l'action de l'acide sulfureux sur les composés oxygénés de l'azote, parce qu'elle a une importance toute spéciale dans la préparation de l'acide sulfurique.

183. Action de l'acide azotique. — Si l'on verse quelques gouttes d'acide azotique dans un flacon contenant du gaz acide sulfureux, il apparaît aussitôt des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique ; il se produit en même temps de l'acide sulfurique.



Mais si l'on opérât avec ces deux corps en présence d'une grande quantité d'eau, il ne pourrait se produire de l'acide hypoazotique, puisque l'eau le décompose lui-même en acide azotique ou bioxyde d'azote

(155); dans ce cas, tout l'acide azotique serait transformé en bioxyde d'azote par un excès d'acide sulfureux :



C'est la réaction qui se produit quand on met la dissolution d'acide sulfureux en présence d'acide azotique. Nous la retrouvons également dans la préparation de l'acide sulfurique du commerce.

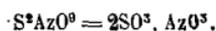
184. Action de l'acide hypoazotique. — Si l'on fait réagir, dans un tube fermé, de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique liquéfiés, on obtient une combinaison cristallisée incolore, en même temps qu'un liquide bleu mobile, qui paraît être de l'acide azoteux. La formule du corps cristallisé est, d'après M. de la Provostaye, à qui l'on doit sa découverte



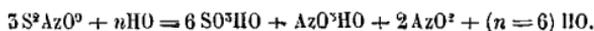
il se forme d'après l'équation :



On peut considérer ce corps comme résultant de l'union de 2 équivalents d'acide sulfurique anhydre et de 1 équivalent d'acide azoteux. On a, en effet :



On voit se former ces mêmes cristaux dans les chambres de plomb où l'on fabrique l'acide sulfurique, toutes les fois que la vapeur d'eau n'y est pas en quantité suffisante. L'eau décompose, en effet, ce corps en acide sulfurique, acide azotique et bioxyde d'azote :



185. Action de l'hydrogène et du charbon. — Dans la plupart de ses réactions, l'acide sulfureux s'empare de l'oxygène libre ou combiné, mais il peut cependant céder à son tour de l'oxygène à l'hydrogène et au charbon dans les circonstances suivantes.

A la température ordinaire l'hydrogène n'agit point sur l'acide sulfureux, mais si l'on introduit quelques gouttes d'acides sulfureux dans un appareil à hydrogène en activité, il se forme de l'eau et de l'acide sulfhydrique ; une partie de l'hydrogène se combine à la fois à l'oxygène et au soufre de l'acide sulfureux. On reconnaît qu'il se forme de l'acide sulfhydrique en faisant passer le gaz hydrogène à travers une dissolution d'acétate qui noircit parce qu'il se forme du sulfure de plomb qui est noir.

Enfin, l'hydrogène décompose encore l'acide sulfureux quand on fait passer le mélange des gaz dans un tube porté au rouge. Il se forme de l'eau, du soufre et même de l'acide sulhydrique.

Le charbon ne décompose l'acide sulfureux qu'à la température du rouge, il s'empare de l'oxygène et met le soufre en liberté.

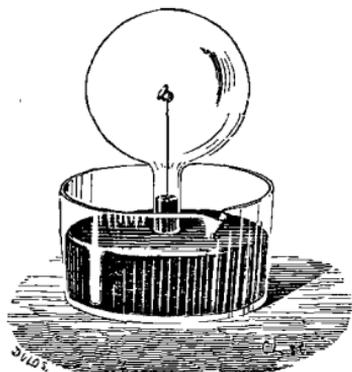


Fig. 55.

186. Composition.— On détermine la composition de l'acide sulfureux en faisant brûler sur la cuve à mercure un petit morceau de soufre dans un ballon contenant de l'oxygène (fig. 55). Il se produit de l'acide sulfureux, et le volume du gaz diminue d'une petite quantité. Si l'on admet que le volume n'a pas varié, on en conclura nécessairement qu'un volume d'acide sulfureux contient son volume d'oxygène; par

conséquent, si l'on retranche de

2,254	densité de l'acide sulfureux,
1,106	densité de l'oxygène,

on trouve 1,128 qui est sensiblement la moitié de la densité de la vapeur de soufre.

Un litre d'acide sulfureux contient donc 1 litre d'oxygène et 1 demi-litre de vapeur de soufre.

Oxygène.	50
Soufre.	50
	<hr/>
	100

187. Usages.— On blanchit la laine et la soie avec l'acide sulfureux; les étoffes sont suspendues, après qu'on les a humectées d'eau, dans de grandes chambres où l'on brûle du soufre; l'acide sulfureux se dissout dans l'eau qui mouille le tissu et détruit la matière colorante. On lave ensuite l'étoffe dans une eau alcaline, afin d'enlever les dernières traces d'acide; on peut enlever, avec ce gaz, les taches de fruits ou de vin sur le linge, en brûlant du soufre sous un petit cornet de papier, dont le sommet ouvert est placé au-dessous de la tache préalablement mouillée avec de l'eau. Mais il arrive souvent qu'elle reparait au bout de quel-

que temps ; la matière colorante a été seulement désoxydée par l'acide sulfureux, elle se réoxyde peu à peu en reprenant sa couleur.

L'acide sulfureux détruit facilement les causes qui produisent les maladies de peau ; la gale, si difficile autrefois à guérir, ne résiste pas à quelques fumigations de ce gaz. On s'en sert pour empêcher les liquides alcooliques de tourner au vinaigre ; dans presque toutes ces applications, l'acide sulfureux agit comme corps avide d'oxygène ; c'est là le trait caractéristique de son histoire ; aussi, ses réactions peuvent-elles être facilement prévues, si l'on tient compte de cette tendance.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique anhydre n'a pas d'usages. L'acide du commerce contient toujours un équivalent d'eau que la chaleur ne peut lui enlever : sa formule est donc SO_3HO ; on utilise aussi dans l'industrie, sous le nom d'*acide de Nordhausen*, une dissolution de l'acide anhydre dans l'acide hydraté. Nous étudierons successivement ces trois matières avec les détails que comporte leur importance respective.

Acide sulfurique anhydre, $\text{SO}_3 = 40$.

188. Préparation. — On peut facilement l'obtenir en faisant passer un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux sur de la mousse de platine légèrement chauffée. Mais on le prépare d'ordinaire au moyen de l'acide de Nordhausen. On introduit de cet acide dans une cornue, à l'aide d'un tube à entonnoir ; le col de la cornue pénètre dans un matras d'essayeur entouré de glace. On chauffe légèrement le liquide ; il bout bientôt, en dégageant d'épaisses fumées blanches qui se condensent en aiguilles blanches et soyeuses dans le récipient refroidi. Si l'on veut conserver ce corps, on devra fermer le matras d'essayeur à la lampe. La théorie de l'expérience est la suivante : l'acide de Nordhausen est une dissolution d'acide sulfurique anhydre, qui bout vers 35° , dans l'acide ordinaire, qui ne bout qu'à 325° ; il est donc facile d'en séparer l'acide anhydre par une application ménagée de la chaleur.

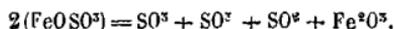
189. Propriétés. — C'est un corps solide formé de longs cristaux déliés, soyeux et brillants comme ceux de l'amianté. Il fond à 18° , se volatilise entre 30 et 35° . Sa densité à l'état solide est 1,97, à l'état de vapeur, elle est de 2,763. Il se transforme peu à peu en un produit isomérique qui est solide jusque vers 100° . Il suffit de le fondre pour lui rendre ses propriétés primitives. Il répand à l'air une fumée très-in-

tense, produite par la condensation de l'acide sulfurique hydraté qui prend naissance au contact de la vapeur d'acide anhydre et de la vapeur d'eau.

Si l'on projette une petite quantité d'acide anhydre dans de l'eau, il s'y dissout en faisant entendre le bruit qui se manifeste toutes les fois qu'on plonge un fer rouge dans l'eau. Au contact du fer rouge, l'eau se transforme subitement en vapeur que le liquide environnant condense aussitôt en faisant un bruit sec causé par le choc des molécules. Avec l'acide sulfurique, le phénomène est le même, seulement la vapeur se forme au contact de l'eau et de l'acide, qui s'unissent en dégageant une très-grande quantité de chaleur. Aussi quand on ajoute à une petite quantité d'acide sulfurique anhydre l'eau exactement nécessaire pour le transformer en acide ordinaire, la combinaison a lieu avec dégagement de lumière. L'acide est instantanément converti en vapeur, et le vase qui le contient est brisé avec explosion.

Acide de Nordhausen.

190. Cet acide s'obtient en distillant du sulfate de fer desséché. Le sulfate de fer du commerce (couperose verte) a pour formule $\text{FeOSO}^5 \cdot 7\text{HO}$; une chaleur modérée lui enlève son eau. Le sulfate sec FeOSO^5 , chauffé dans une cornue, se décompose en dégageant d'abord de l'acide sulfureux, puis de l'acide sulfurique anhydre, il reste du sesquioxyde de fer dans la cornue. Cet oxyde constitue la poudre rouge connue sous le nom de *colcotar*. La formule suivante rend compte de la production de ces divers corps :



L'action de la chaleur sur le sulfate de fer a d'abord pour effet de le transformer en sel de sesquioxyde, le protoxyde s'emparant d'une portion de l'oxygène de l'acide sulfurique, comme l'indique la formule



C'est ce qui explique le dégagement d'acide sulfureux au commencement de l'opération. On a donc intérêt à peroxyder l'oxyde de fer avant d'opérer la distillation ; on le fait en Bohême, où l'on dessèche le sulfate de fer à l'aide d'une flamme oxydante ; on obtient dans ce cas un rendement plus considérable en acide sulfurique.

On opère la distillation du sulfate de fer dans de petites cornues en

terre qui contiennent environ 1 kilog. de matière, et l'on chauffe jusqu'à 200° de ces cornues dans un même fourneau qui n'est qu'une cheminée horizontale chauffée par la flamme d'un foyer. On condense les vapeurs d'acide anhydre dans de l'acide ordinaire.

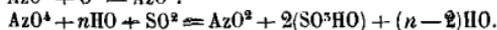
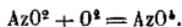
L'acide de Nordhausen contient en moyenne une partie d'acide anhydre pour deux d'acide ordinaire. On ne l'emploie que pour dissoudre l'indigo dans la teinture ¹.

Acide sulfurique ordinaire.

Par ses nombreuses applications, l'acide sulfurique est le plus important de tous les acides connus. Il paraît avoir été découvert dans le quinzième siècle par Basile Valentin, qui l'obtint, plus ou moins étendu d'eau, en distillant du sulfate de fer, connu des anciens chimistes sous le nom de *vitriol vert* : de là le nom d'*huile de vitriol* que porte encore ce produit.

191. **Préparation.** — On prépare l'acide sulfurique par un procédé très-remarquable, conduisant, quand on l'emploie sur une vaste échelle, à des résultats tellement voisins de ceux qu'indique la théorie, qu'il paraît bien difficile qu'on puisse en approcher davantage. Il repose d'ailleurs sur quelques réactions bien simples.

On ne peut évidemment songer à oxyder directement l'acide sulfureux ; à la vérité, l'oxygène de l'air transforme la dissolution d'acide sulfureux en acide sulfurique, mais l'oxydation marche avec trop de lenteur pour qu'on puisse l'utiliser dans la pratique. On se sert, pour obtenir rapidement ce résultat, du bioxyde d'azote ; il prend facilement à l'air son oxygène, en donnant naissance à de l'acide hypoazotique, que l'acide sulfureux, au contact d'une grande quantité d'eau et à une température convenable, ramène à l'état de bioxyde d'azote en s'emparant de la moitié de son oxygène ; de sorte que si nous ne considérons que le commencement de l'opération et le résultat final, les phénomènes pourront se représenter par les formules



Remarquons en outre que, le bioxyde d'azote ne prenant à l'air son

¹ On pourrait se servir d'acide ordinaire pour opérer cette dissolution, mais il en faudrait beaucoup plus, et l'excès d'acide est nuisible dans la plupart des opérations de teinture. On s'explique ainsi la raison qui fait employer cet acide, malgré son prix élevé : 1 fr. 4) c. le kilogramme, et quoique le prix de l'acide concentré du commerce ne dépasse pas 20 centimes.

oxygène que pour le céder à l'acide sulfureux, une quantité limitée de ce gaz peut servir théoriquement à l'oxydation d'une quantité illimitée d'acide sulfurique, avec le concours de l'air atmosphérique.

Si l'acide sulfurique désoxyde l'acide hypoazotique en présence de l'eau, cela tient évidemment à l'instabilité de l'acide hypoazotique en présence de ce liquide. On sait en effet (152) que, dans ces circonstances, l'acide hypoazotique se transforme en bioxyde d'azote et en acide azotique que l'acide sulfureux décompose à son tour en produisant de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote. Mais si l'on opérât en présence d'une petite quantité d'eau, l'acide hypoazotique ne serait plus décomposé, il s'unirait à de l'acide sulfureux pour former ces *cristaux des chambres de plomb* (S^2AzO^0), que nous avons déjà produits en faisant réagir l'acide sulfureux liquéfié sur l'acide hypoazotique (184). Nous rappellerons la réaction qui leur donne naissance :



et la propriété que possède l'eau de les décomposer avec la plus grande facilité.

Ces diverses réactions peuvent être mises en évidence au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 56). On prend un grand ballon dans le fond duquel on met un peu d'eau, son col est fermé par un large bouchon qui laisse passer quatre tubes, dont trois descendent jusqu'en son milieu. Deux de ces tubes sont mis en communication, l'un avec l'appareil à acide sulfureux, l'autre avec un flacon où l'on produit du bioxyde d'azote ; des deux autres tubes, le plus long permet d'insuffler de l'air, s'il est besoin, dans l'appareil ; le plus court laisse dégager au dehors les gaz expulsés par l'insufflation. Au commencement de l'expérience, le bioxyde d'azote, arrivant dans le ballon, s'empare de l'oxygène et y produit des vapeurs rutilantes qui disparaissent bientôt au contact de l'acide sulfureux, surtout si l'on a soin de chauffer l'eau du ballon pour produire de la vapeur d'eau ; on arrive ainsi à une décoloration complète, l'acide hypoazotique étant ramené à l'état de bioxyde d'azote, et l'opération s'arrêterait si l'on n'insufflait de nouveau l'air, pour introduire une certaine quantité d'oxygène. Il se produit alors de nouvelles vapeurs rutilantes qui disparaissent à leur tour, et ainsi de suite. On peut constater facilement qu'il s'est produit de l'acide sulfurique pendant la réaction, car un sel de baryte versé dans l'eau du ballon y détermine un abondant précipité de sulfate de baryte.

Si l'on ne chauffe pas l'eau, les parois du ballon se tapissent de cristaux assez semblables aux cristaux de glace qui recouvrent nos vitres

pendant les froids de l'hiver; ce sont les cristaux des chambres de plomb; on peut les détruire en les mettant au contact de l'eau; ils dégagent alors du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs rutilantes. Il est bien évident que la production de ces cristaux doit être évitée dans une fabrication *normale*, puisqu'ils auraient pour effet de retenir une grande quantité de produits nitrés qui seraient perdus pour la transformation ultérieure de l'acide sulfureux.

192. **Préparation industrielle.** — Dans la préparation en grand, le ballon de verre est remplacé par d'immenses chambres dont les parois

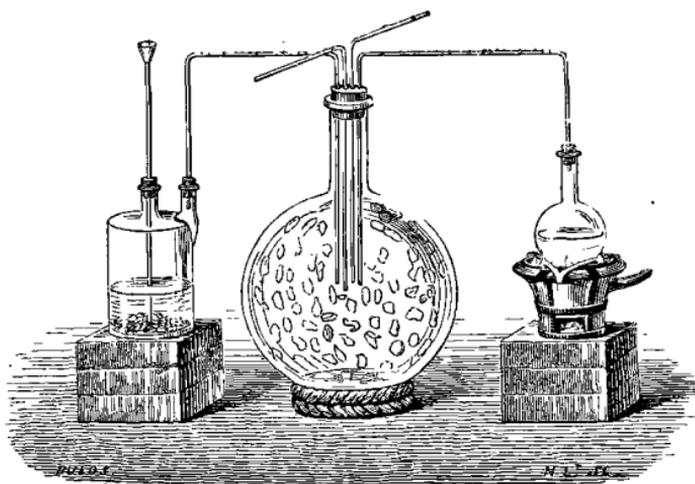


Fig. 56.

sont recouvertes de lames de plomb soudées entre elles; on y fait arriver de l'acide sulfureux produit par la combustion directe du soufre ou par le grillage des sulfures et de la vapeur d'eau; le bioxyde d'azote est donné par de l'acide azotique, qui, au contact de ces deux corps, se transforme, comme nous l'avons vu (183), en bioxyde d'azote, et produit de l'acide sulfurique; enfin on fait pénétrer de l'air dans l'appareil; c'est lui qui fournit en définitive l'oxygène dont l'acide sulfureux a besoin pour se transformer en acide sulfurique. Nous donnons (pl. II) la coupe de ces appareils qui fournissent de l'acide d'une manière continue.

193. **Chambres de plomb.** — F et F sont deux fourneaux accouplés; on voit la face de l'un et l'intérieur de l'autre; on y brûle du soufre sur une large plaque de tôle; l'entrée de l'air est réglée en soulevant plus ou moins la porte P, et la chaleur dégagée par la combustion est utilisée à chauffer deux chaudières C et C, qui fournissent de la vapeur aux di-

verses parties de l'appareil. Le gaz acide sulfureux mélangé avec de l'air se rend par de larges tuyaux dans une petite chambre en plomb T, appelée *tambour*, où sont disposées des tablettes de plomb sur lesquelles coule l'acide sulfurique chargé de produits nitreux dont la provenance sera indiquée tout à l'heure; les gaz vont ensuite dans la chambre D, appelée *dénitrificateur*, où arrive également un jet de vapeur; puis par un large tube, dans une chambre H, où ils rencontrent de l'acide azotique qui s'écoule continuellement ou par intermittence d'une série de vases en grès M, sur des étagères *e e'*, d'où il tombe en cascade des plateaux supérieurs sur les plateaux inférieurs plus larges, de manière à présenter une grande surface de contact à l'acide sulfureux. L'acide azotique produit alors de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique qui donnera lieu aux réactions indiquées plus haut (191).

L'acide sulfurique formé dissout des vapeurs d'acide hypoazotique et l'acide azotique non décomposé; il s'écoule par un tube *a a'* dans la chambre D, où les produits azotés subiront l'action désoxydante de l'acide sulfureux; de là le nom de *dénitrificateur* donné à cette chambre. Les gaz résultant de cette réaction retournent à la chambre H, et ils vont ensuite dans la *grande chambre*, $H_1 H_1$; là des jets de vapeur les mélangent, les échauffent et déterminent les réactions. Un tuyau qui part de la partie inférieure de la grande chambre les mène à la partie supérieure d'une autre chambre H_2 , où des jets de vapeur continuent à produire l'effet des précédents. Les gaz et les vapeurs qui restent encore descendent dans un réservoir clos RR, où ils déposent la plus grande partie des matières condensables, et de là traversent une petite chambre H_3 , où n'arrivent plus de jets de vapeur, et un second réservoir condensateur $R_1 R_1$, d'où ils vont dans un dernier appareil destiné à arrêter les vapeurs d'acide hypoazotique. C'est une colonne en plomb P remplie de coke sur lequel on fait couler de l'acide sulfurique de 62 à 64° de Baumé au moyen d'un réservoir N à niveau constant. Cet acide, au contact des gaz sortis des chambres par une grande surface, ne laisse échapper que des traces d'acide hypoazotique; l'azote, un peu de protoxyde d'azote et l'oxygène en excès s'en vont par une cheminée qui surmonte la colonne P. Pour utiliser les vapeurs nitreuses condensées par l'acide sulfurique, on fait d'abord écouler ce liquide dans un réservoir V, d'où on le fait remonter dans un réservoir supérieur V'; c'est de là qu'il tombe sur les tablettes de plomb du tambour T pour aller ensuite dans le *dénitrificateur* par le tube *b b'*.

Nous avons dit qu'il pouvait s'échapper des chambres un peu de protoxyde d'azote; cela tient à ce que l'acide sulfureux en excès peut ré-

duire partiellement le bioxyde d'azote ; il faut donc, pour éviter cette perte de produits nitrés, maintenir constamment l'oxygène en excès dans les chambres en soulevant convenablement la porte P¹.

L'acide qui sort des chambres n'est pas suffisamment concentré pour être livré au commerce ; il marque seulement 50° à l'aréomètre de Baumé. On le concentre dans de larges bassines de plomb jusqu'à ce qu'il marque 60° à l'aréomètre ; on ne peut continuer la concentration dans le plomb, car l'acide l'attaquerait trop vivement ; il faut alors le chauffer dans des vases de platine où il peut perdre encore 15 pour 100 d'eau, quand on le porte à une température voisine de celle à laquelle il entre en ébullition (325°).

194. Impuretés de l'acide du commerce. — On obtient ainsi un liquide dans lequel l'aréomètre de Baumé marque 66°, et dont la densité est de 1,842 : c'est l'acide du commerce. Ce produit contient jusqu'à 2 ou 3 pour 100 d'impuretés, qui sont du sulfate de plomb, provenant des vases de plomb dans lesquels il a été évaporé, et des vapeurs nitreuses. Ajoutons que si l'on a préparé l'acide sulfureux par le grillage des pyrites, on trouvera dans l'acide sulfurique de l'acide arsénique, parce que ces pyrites, toujours arsenicales, produisent dans le grillage de l'acide arsénieux, qui est entraîné dans les chambres, où il se transforme en acide arsénique, au contact des vapeurs nitreuses.

195. Purification et distillation. — En faisant chauffer au-dessus de 100° de l'acide ordinaire avec quelques millièmes de sulfate d'ammoniaque, on détruit les produits nitrés. L'ammoniaque du sulfate, réagissant sur eux, donne de l'eau et de l'azote ou du protoxyde d'azote. En distillant ensuite l'acide, on le séparerait de l'excès de sulfate d'ammoniaque, du sulfate de plomb et de l'acide arsénique¹.

La distillation de l'acide sulfurique n'est pas sans danger ; sa viscosité et l'adhérence qu'il a pour le verre font que le dégagement des vapeurs qui se forment au fond de la cornue ne peut avoir lieu qu'autant que leur tension dépasse notablement celle de l'atmosphère ; une fois détachées du fond en vertu de cet excès de pression, elles projettent violemment le liquide qu'elles traversent pour s'échapper au dehors. Le liquide retombe ensuite sur les parois de la cornue, en produisant un choc contre

¹ La fabrication de l'acide sulfurique a subi, dans ces dernières années, de notables perfectionnements, qui ne peuvent trouver place dans cet ouvrage. Nous renvoyons le lecteur, pour plus de détails, à l'excellent *Traité de chimie industrielle* de M. Payen.

² Il est bon d'ajouter un peu de bioxyde de manganèse pour éviter que l'acide arsénique ne puisse être réduit à l'état d'acide arsénieux sous lequel il est assez volatil, pour distiller partiellement en même temps que l'acide sulfurique.

la grille qui peut la briser. On évite la production de ces soubresauts en mettant quelques fils de platine dans la cornue; l'ébullition a lieu régulièrement autour d'eux. A défaut de platine, on peut employer quelques morceaux de ponce, ou même se borner à chauffer la cornue laté-

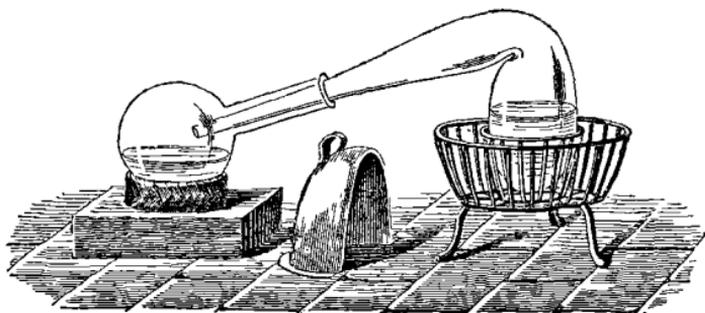


Fig. 57.

ralement, au moyen d'une grille en fil de fer ayant la forme d'une gouttière circulaire dans laquelle on met le combustible (fig. 57). On recouvre en outre la cornue d'un dôme en tôle qui empêche les vapeurs de se refroidir. On devra employer cette grille pour plus de sûreté, même quand on ajouterait de la ponce ou du platine; la rupture d'une cornue pleine d'acide bouillant met en danger la vie de l'opérateur. On doit donc faire cette opération en prenant toutes les précautions qui en assurent la réussite.

196. Hydrates de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique du commerce est de l'acide monohydraté avec un petit excès d'eau. On obtient cet acide monohydraté en ajoutant un peu d'acide anhydre à l'acide ordinaire et refroidissant le mélange au-dessous de zéro. Il se forme alors des cristaux qui fondent seulement à $10^{\circ},5$ et qui sont le véritable acide monohydraté.

Quand on essaye de distiller cet acide, il se décompose partiellement, on voit des fumées blanches d'acide anhydre se dégager du liquide vers 260° . L'ébullition a lieu à 325° , mais ce qui distille est un mélange d'acide monohydraté et d'une petite quantité d'eau.

Il existe un autre hydrate bien défini de l'acide sulfurique qu'on obtient en ajoutant un équivalent d'eau à un équivalent d'acide sulfurique monohydraté. Le nouvel hydrate cristallise à $8^{\circ},5$ en gros prismes hexagonaux incolores.

La combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau en proportion quelconque s'effectue toujours avec un grand dégagement de chaleur. Ainsi

500 grammes d'acide ordinaire et 125 grammes d'eau à zéro donnent un mélange dont la température est de 105°. On ne doit faire ces mélanges qu'avec beaucoup de précaution pour éviter les projections dangereuses d'acides.

197. Propriétés de l'acide du commerce. — L'acide du commerce est un liquide incolore et inodore, ayant la consistance de l'huile de son nom, d'huile de vitriol. Sa densité à 15°, est 1,848. Il bout à 325° et se décompose au rouge en acide sulfureux, oxygène et en eau.

C'est un acide très-énergique ; une seule goutte suffit pour rougir une grande quantité de teinture de tournesol. Caustique très-violent, la rapidité avec laquelle il désorganise les membranes qu'il touche, en fait un poison dont les effets ne peuvent être facilement combattus par l'emploi des alcalis, à l'aide desquels on les neutralise d'ordinaire.

198. Action des métalloïdes. — Les métalloïdes qui s'unissent directement à l'oxygène, décomposent l'acide sulfurique au-dessous de son point d'ébullition. Ils lui enlèvent alors le $\frac{1}{3}$ de son oxygène et le transforment en acide sulfureux.

Avec le charbon, il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique ; avec le phosphore de l'acide phosphorique et de l'acide sulfureux, avec le soufre de l'acide sulfureux, seulement parce que le soufre en s'oxydant donne de l'acide sulfureux qui s'ajoute à celui qui résulte de la décomposition de l'acide sulfurique. L'hydrogène donnerait de l'eau et de l'acide sulfureux.

Les autres métalloïdes n'ont pas d'action sur l'acide sulfurique.

199. Action des métaux. — L'acide sulfurique attaque tous les métaux, excepté l'or et le platine. Avec le mercure, le cuivre (et tous les métaux que ne décomposent pas l'eau sous l'influence des acides étendus) il donne (179) s'il est concentré de l'acide sulfureux, parce que le métal s'empare du $\frac{1}{3}$ de l'oxygène d'une partie de l'acide sulfurique pour former un oxyde qui s'unit à l'autre partie.

Avec les métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides étendus tels que le fer et le zinc, l'acide ne dégage naturellement que de l'hydrogène s'il est étendu, mais s'il est concentré, il se décompose à chaud en donnant un mélange d'acide sulfureux et d'hydrogène, parce que le métal s'oxyde partie avec l'oxygène de l'eau, partie avec l'oxygène de l'acide sulfurique.

200. Composition. — Si l'on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un tube porté au rouge, on recueille un mélange gazeux composé de 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène. On le vérifie en introduisant dans l'éprouvette qui contient ce mélange

une petite quantité d'eau alcaline qui absorbe l'acide sulfureux et laisse l'oxygène pur. On voit aussi que l'absorption réduit le volume total au tiers.

Il résulte de cette expérience et de la considération des densités, que l'acide anhydre est composé de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxygène, condensés en 2 volume.

On a en effet :

2,254	densité de l'acide sulfureux,
0,353	demi-densité de l'oxygène.
2,787	

On sait que l'expérience donne pour cette densité le nombre 2,76 (189).

On peut dire également que 2 volumes de vapeurs d'acide anhydre contiennent 1 volume de vapeur de soufre et 3 volumes d'oxygène, puisque les 2 volumes d'acide sulfureux sont formés par 1 volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'oxygène (186).

201. **État naturel.** — On le trouve très-abondamment dans la nature, où il constitue de nombreux sulfates ; mais on le trouve aussi à l'état de liberté dans l'eau de certaines sources de l'Amérique qui en contiennent une quantité suffisante pour acquérir des réactions nettement acides. On a en effet trouvé dans plusieurs de ces eaux jusqu'à 4^{sr}, 29 d'acide libre par litre.

Le rio Vinagre, torrent originaire d'un volcan de la chaîne des Andes, contient 11/1000 d'acide sulfurique, et à peu près autant d'acide chlorhydrique. M. Boussingault, qui a mesuré le volume d'eau qu'il peut débiter, évalue à 15 millions de kilogrammes la quantité d'acide sulfurique qu'il charrie annuellement. C'est environ le 1/4 de ce que la France produit chaque année.

202. **Usages.** — Les usages de l'acide sulfurique sont très-nombreux ; nous n'indiquerons ici que les principaux. Il sert à fabriquer le sulfate de soude, les aluns, le sulfate de cuivre ; on l'emploie pour la préparation d'un grand nombre d'acides, acides azotique, chlorhydrique, acides gras, etc., pour l'affinage des matières d'or et d'argent, etc. Il suffira d'ajouter, pour donner une idée exacte de son importance, que la fabrication annuelle de cet acide est en France de 70 millions de kilogrammes. L'Angleterre en fabrique encore davantage ; une seule fabrique des environs de Glasgow en produit 42,000 kilogrammes par jour.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU SOUFRE.

Le soufre forme avec l'hydrogène deux composés ; l'un est un acide faible, l'acide sulfhydrique, il correspond à l'eau par l'ensemble de ses propriétés et par sa composition ; l'autre, le bisulfure d'hydrogène H_2S , correspond à l'eau oxygénée.

Acide sulfhydrique, $\text{SH} = 17$

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele.

203. **Préparation** — 1° *Par le sulfure de fer*. — On le prépare en faisant réagir de l'acide sulfurique étendu sur du sulfure de fer artificiel. L'opération se fait dans un appareil semblable à celui qui sert dans la préparation de l'hydrogène (*fig. 58*) ; on met du sulfure de fer en

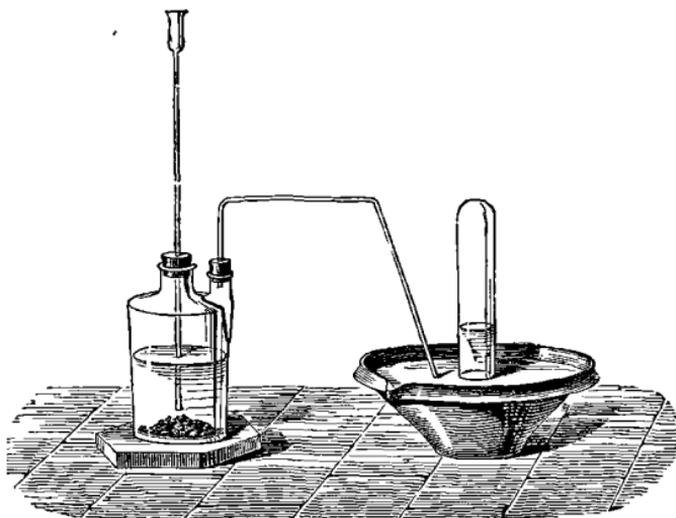


Fig. 58.

fragment dans un flacon rempli aux deux tiers d'eau ordinaire. On verse ensuite de l'acide sulfurique par petites portions. Le gaz qui se dégage est recueilli sur l'eau ou mieux sur le mercure.

L'eau de l'acide sulfurique cède son hydrogène au soufre du sulfure de fer, et le métal s'unit à l'oxygène de l'eau pour former de l'oxyde de fer. Cet oxyde de fer forme avec l'acide sulfurique du sulfate de protoxyde de fer ou vitriol vert.

C'est ce que représente la formule :



Comme le sulfure de fer contient souvent un peu de fer libre, il peut se former un peu d'hydrogène dans cette réaction. Ainsi, quand on veut avoir de l'acide sulfhydrique bien pur il faut attaquer à chaud le sulfure naturel d'antimoine sur l'acide chlorhydrique ; il se produit du chlorure d'antimoine et de l'acide sulfhydrique. Voici la formule de la réaction,



On introduit du sulfure d'antimoine naturel bien pulvérisé dans un petit matras avec cinq ou six fois son poids d'acide chlorhydrique concentré (*fig. 59*). On chauffe légèrement, le gaz sulfhydrique se dégage

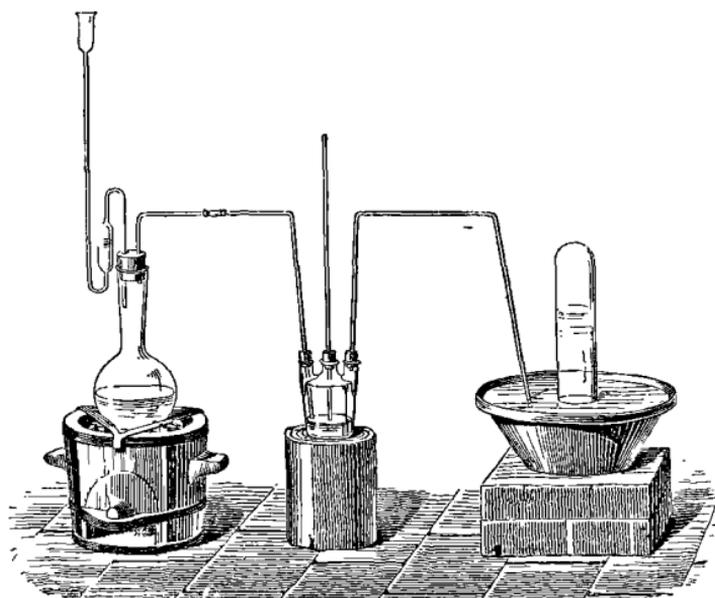


Fig. 59.

bientôt, il traverse un flacon laveur contenant de l'eau ou mieux une dissolution d'un sulfure alcalin pour absorber l'acide chlorhydrique entraîné, on le recueille ensuite sur l'eau ou sur le mercure.

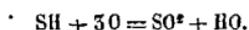
204. Propriétés physiques. — Gaz incolore ayant l'odeur et la saveur des œufs pourris, éminemment délétère, 1/1500 suffit en effet pour tuer un oiseau. On doit tenir compte de cette propriété toutes les fois qu'on le manie ou qu'on le prépare.

Sa densité est 1,1912; un litre de ce gaz pèse donc $1,1912 \times 1,5 = 1^r,64$: il est soluble dans l'eau, elle en dissout environ trois fois son volume à la température ordinaire (52). On prépare la dissolution en faisant passer le gaz préparé par le sulfure de fer dans de l'eau récemment bouillie. On la conserve dans des flacons bien bouchés, pour éviter l'action oxydante de l'air. L'acide sulfhydrique peut être liquéfié à la température ordinaire, sous l'influence d'une pression assez considérable (16 atmosphères à 0°).

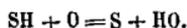
En refroidissant l'acide sulfhydrique à -80° (dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther), on le transforme en une masse cristalline transparente.

La chaleur rouge et l'électricité décomposent ce gaz en soufre et hydrogène.

205. Propriétés chimiques. Action de l'oxygène. — L'hydrogène sulfuré, formé de deux éléments combustibles, est nécessairement combustible; il s'enflamme en effet au contact d'une bougie, en donnant une flamme bleue. Les produits de la combustion sont de l'eau et de l'acide sulfureux; il se dépose en outre un peu de soufre sur les parois de l'éprouvette, parce que la combustion est incomplète. Ce dépôt ne se produirait pas, si l'oxygène était en quantité suffisante. On le démontre en enflammant un mélange formé avec 1 volume d'acide sulfhydrique et 1 volume $1/2$ d'oxygène; il se produit une détonation, mais sans dépôt de soufre :



A la température ordinaire, l'acide sulfhydrique et l'oxygène secs sont sans action l'un sur l'autre; il n'en est pas de même s'ils sont humides. Aussi voit-on la dissolution d'acide sulfhydrique se décomposer au contact de l'air, en donnant de l'eau et un dépôt laiteux de soufre :



Cette oxydation est beaucoup plus complète en présence des corps poreux, surtout si la température s'élève à 40° ou 50° ; le soufre se transforme alors en acide sulfurique :



Ce phénomène se produit constamment dans les établissements d'eaux sulfureuses, comme l'a démontré M. Dumas; c'est à l'acide sulfurique formé dans les pores des tissus au contact de l'acide sulfhydrique hu-

mide et de l'oxygène de l'air, qu'il faut attribuer la carbonisation rapide des rideaux des chambres de bains.

206. Action des composés oxygénés. — Les corps qui cèdent facilement leur oxygène, comme l'acide azotique décomposent facilement l'acide sulfhydrique. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz dans de l'acide azotique concentré, celui-ci cède le $\frac{1}{5}$ de son oxygène à l'hydrogène de l'acide sulfhydrique et il se forme de l'eau, un dépôt de soufre (soufre mou), et il se dégage des vapeurs d'acide hypoazotique.

On peut encore faire l'expérience, en versant un peu d'acide azotique fumant dans un petit flacon plein de gaz acide sulfhydrique; la réaction a lieu instantanément avec une petite explosion; le flacon se remplit de vapeurs rutilantes en même temps qu'il se dépose du soufre.



Lorsqu'on introduit dans une éprouvette sur la cuve à mercure les volumes égaux de gaz sulfureux et d'acide sulfhydrique secs, les gaz n'agissent pas l'un sur l'autre, mais si l'on introduit de l'eau dans l'éprouvette les deux gaz disparaissent. Il se forme alors un dépôt de soufre et de l'eau. L'eau provient de l'union de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique avec l'oxygène de l'acide sulfureux; le soufre provient des deux acides.

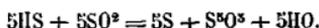
207. Composition. — L'acide sulfhydrique contient 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de soufre condensés en 2 volumes. Sa composition en volumes est donc analogue de celle de l'eau. Pour le démontrer on chauffe dans une cloche courbe un volume déterminé de cet acide avec un petit morceau d'étain : on entretient l'étain fondu pendant 25 à 30 minutes, et on laisse refroidir l'appareil; on voit alors que le volume du gaz n'a pas varié, mais qu'il est transformé en hydrogène pur,

Si de la densité du gaz sulfhydrique.	1,1912
on retranche la densité de l'hydrogène.	<u>0,0692</u>
il reste.	1,1220

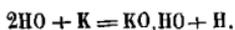
qui est à très-peu près la moitié de la densité de la vapeur du soufre.

208. Analogies de l'acide sulfhydrique. — L'acide sulfhydrique a la même composition en volume que l'eau, et se comporte de la même manière qu'elle vis-à-vis des métaux alcalins.

* Il se produit en même temps de l'acide hyposulfurique trisulfuré ($\text{S}^5\text{O}^5.\text{HO}$), d'après la réaction :



Si l'on met en effet du potassium en présence de l'eau, il se forme de la potasse hydratée avec dégagement d'hydrogène



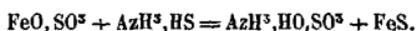
L'action de l'acide sulfhydrique sur le même métal donne un sulfhydrate de sulfure correspondant à l'hydrate de potasse, avec dégagement d'hydrogène.



La moitié seulement de l'eau et de l'acide sulfhydrique sont décomposées dans ces circonstances ; c'est pour cela qu'on n'emploie pas le potassium dans l'analyse du gaz sulfhydrique.

209. État naturel. — On le trouve dans certaines eaux minérales ; les eaux de Baréges, d'Aix-la-Chapelle doivent à ce corps leurs propriétés médicinales. Il se produit constamment dans les eaux chargées de sulfates qui sont réduits en sulfures par le contact prolongé des matières organiques. L'acide carbonique de l'air en dégage alors le gaz sulfhydrique. Les fosses d'aisance en laissent dégager de très-notables quantités dans l'atmosphère ; il provient de la décomposition des matières sulfurées et azotées qui y sont contenues, aussi est-il toujours combiné dans ce cas à l'ammoniaque, avec laquelle il forme un sulfhydrate volatil aussi dangereux que le gaz sulfhydrique lui-même. C'est le plomb qui frappe souvent d'asphyxie les ouvriers vidangeurs. On sait les effets que produisent ces émanations sur les métaux, tels que l'argent et le cuivre, et sur les peintures à base de plomb : tous ces corps sont rapidement noircis. Cette action est due à l'acide sulfhydrique seul, qui a la propriété de former avec beaucoup de métaux des sulfures noirs.

On peut facilement détruire le sulfhydrate d'ammoniaque contenu dans les fosses d'aisances et en rendre ainsi la vidange moins dangereuse pour les ouvriers et moins désagréable pour le voisinage. Il suffit d'y verser une quantité convenable d'une dissolution de sulfate de fer en cristaux. L'acide sulfhydrique et l'oxyde de fer se combinent et donnent naissance à du sulfure de fer insoluble et à de l'eau qui s'unit à l'ammoniaque et à l'acide sulfurique pour former du sulfate d'ammoniaque



Il est bien entendu qu'on peut remplacer le sel de fer par un autre sel métallique ; nous n'avons pris cet exemple que parce qu'il est toujours facile de se procurer partout du sulfate de fer à très-bon marché.

CHAPITRE VIII

PHOSPHORE. — COMPOSÉS DU PHOSPHORE ARSENIC

PHOSPHORE, Ph = 31.

Le phosphore fut découvert en 1669 par Brandt, alchimiste de Hambourg. Ce fut le premier exemple d'un corps doué de la propriété de luire dans l'obscurité ; aussi la découverte de Brandt excita au plus haut point la curiosité des chimistes. Son procédé, acheté par Kraft, de Dresde, devait être conservé secret ; mais Kunckel, chimiste allemand, désireux de le connaître et sachant que Brandt avait travaillé sur l'urine, et que c'était de là qu'il avait probablement tiré son phosphore, parvint, après de longs essais, à le retirer de cette matière (1674). Son procédé, qu'il communiqua à Homberg, fut publié par celui-ci dans les *Mémoires de l'Académie des sciences* (1692). Il consiste à évaporer à siccité de l'urine purifiée et à calciner fortement le résidu, mélangé de sable, dans une cornue dont le col est muni d'une allonge plongeant dans l'eau.

En 1769, Gahn, ayant découvert du phosphore dans les os, publia avec Scheele un procédé d'extraction que l'on suit encore aujourd'hui.

210. Préparation. — Lorsqu'on brûle des os de bœuf ou de mouton, on détruit la matière organique qu'ils contiennent, et il reste un os blanc facile à pulvériser, composé en majeure partie de phosphate de chaux (80 à 82 p. 100) et de carbonate de chaux.

Ces os pulvérisés sont traités par l'acide sulfurique étendu qui décompose le carbonate de chaux en donnant du sulfate de chaux très-peu soluble et un dégagement d'acide carbonique. L'acide sulfurique enlève, en outre, au phosphate de chaux les deux tiers de sa chaux et le transforme en phosphate acide de chaux ($\text{CaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3$), très-soluble dans l'eau, et que l'on sépare du sulfate par décantation et par filtration.

On évapore la dissolution de phosphate acide de chaux dans des vases en plomb jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on y ajoute 20 p. 100 de charbon en poudre, et on chauffe le mélange au rouge pour chasser

l'eau et l'excès d'acide sulfurique que le charbon décompose en acide sulfureux et acide carbonique.

Enfin, le mélange, fortement chauffé dans des cornues en grès très-réfractaire, donne de l'oxyde de carbone du phosphore que l'on distille et que l'on condense dans des vases en cuivre contenant de l'eau jusqu'à la hauteur de l'ouverture par laquelle pénètre la vapeur de phosphore. Il reste dans la cornue du phosphate tribasique de chaux. L'opération dure 50 à 60 heures.

En résumé, le phosphate de chaux des os ($3\text{CaO}, \text{PhO}^3$) est indécomposable par le charbon, tandis que le phosphate acide ($\text{CaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3$) peut être décomposé par ce corps en perdant les deux tiers de son phosphore ; le tiers de l'acide non décomposé reste avec la chaux et reproduit le phosphate ordinaire. L'acide sulfurique sert donc à transformer le phosphate de chaux des os, en phosphate acide décomposable par le charbon.

211. Purification du phosphore. — Le phosphore brut contient du charbon et du phosphore légèrement oxydé, dont on le débarrasse en le filtrant sous l'eau tiède dans laquelle il fond, à travers une peau de chamois ou sur du noir animal en grains. On le moule ensuite par fusion en bâtons, que l'on conserve dans des flacons remplis d'eau.

212. Propriétés physiques. — Le phosphore est un corps solide, légèrement jaunâtre et transparent lorsqu'il est récemment fondu ; il est alors assez flexible pour qu'on en puisse plier un bâton plusieurs fois sans le rompre ; mais quelques traces de soufre le rendent cassant. Il est facilement rayé par l'ongle. Sa densité est 1,84, il possède une légère odeur d'ail. Dans l'obscurité, il répand au contact de l'air ou de tout gaz mélangé à un peu d'oxygène une lumière particulière, c'est de cette propriété que lui est venu son nom.

Il fond à 44° et entre en ébullition à 290°, mais on ne peut le distiller que dans un gaz inerte (azote, hydrogène), parce qu'il s'enflamme très-facilement au contact de l'air.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfure de carbone. L'évaporation de cette dissolution à l'abri de l'air fournit de beaux cristaux de phosphore (dodécaèdres rhomboïdaux).

212. Propriétés chimiques. — Le phosphore humide exposé à l'air y répand, en absorbant l'oxygène, des fumées blanches lumineuses dans l'obscurité, qui contiennent principalement de l'acide phosphoreux.

Cette combustion développe assez de chaleur pour porter rapidement le phosphore à la température peu élevée à laquelle il s'enflamme ; il est donc extrêmement dangereux de tenir pendant quelque temps un bâton

de phosphore à la main, si l'on n'a le soin de le refroidir en le plongeant très-fréquemment dans l'eau froide⁴. Dans l'air sec et froid, le phosphore brûle encore lentement ; mais le produit de la combustion est de l'acide phosphoreux anhydre ; si la température s'élève, la combustion a lieu avec un vif dégagement de chaleur et de lumière, et il se produit de l'acide phosphorique.

La combustion vive du phosphore ordinaire s'effectue avec beaucoup plus d'énergie dans l'oxygène que dans l'air ; mais le résultat est naturellement le même : il se produit toujours de l'acide phosphorique. Il n'en faudrait pas conclure qu'à froid l'action de l'oxygène est plus vive sur le phosphore ordinaire que celle de l'air. Si l'on introduit dans une éprouvette, contenant de l'oxygène à la pression de l'atmosphère ou peu différente, un bâton de phosphore, il ne se produit aucune action, tant que la température ne s'élève pas au-dessus de 30°. On le reconnaît à la consistance du niveau du mercure dans l'éprouvette, et si l'on fait l'expérience dans l'obscurité, on n'aperçoit autour du bâton aucune auréole brillante. Il n'en serait plus de même dans l'oxygène raréfié. Pour le démontrer, on fait arriver dans la chambre d'un baromètre un petit fragment de phosphore, puis quelques bulles d'oxygène : le phosphore devient phosphorescent et absorbe peu à peu le gaz. En mélangeant l'oxygène avec quelques autres gaz, on arrive au même résultat. C'est qu'en effet, on diminue ainsi la pression qu'il exerce en augmentant le volume qu'il occupe. Il suffit que le mélange soit fait dans la proportion de 4 volumes d'oxygène et 3 d'azote pour que l'absorption commence à avoir lieu ; on comprend donc qu'elle se produise facilement dans l'air. Au-dessus de 30°, dans l'oxygène pur et à la pression ordinaire, le phosphore s'enflamme vivement.

213. Action des corps oxydants. — Le phosphore est vivement attaqué par tous les corps qui cèdent facilement leur oxygène. C'est pour cela qu'il brûle avec vivacité dans le protoxyde et le bioxyde d'azote. L'acide azotique concentré l'attaque avec une extrême violence ; il lui cède une partie de son oxygène pour former de l'acide phosphorique, et il se dégage de l'azote et du protoxyde d'azote. Comme cette réaction est dangereuse, on doit employer de l'acide azotique étendu pour oxyder le phosphore qui se transforme par une ébullition prolongée en acide

⁴ Si un bâton de phosphore s'enflammait dans la main, il faudrait immédiatement la plonger dans l'eau, pour éteindre le phosphore. On laverait ensuite la brûlure avec de l'eau contenant quelques centièmes de bicarbonate de soude ou quelques millièmes d'ammoniaque, pour saturer l'acide formé dans la combustion et empêcher son action énergétique sur les tissus de la main.

phosphorique, en prenant de l'oxygène à l'acide azotique qui est ramené à l'état de bioxyde d'azote.

214. Divers états du phosphore. — *Phosphore rouge.* — Le phosphore se présente comme le carbone sous des états divers, sous lesquels il est doué de propriétés bien distinctes. On connaît, en effet, le phosphore ordinaire, dont nous avons déjà indiqué les propriétés et le phosphore rouge.

Ce phosphore diffère tellement du phosphore ordinaire qu'on serait tenté de le considérer comme un corps particulier si l'on ne savait pas qu'il est possible de passer d'une modification à l'autre sans variation aucune dans le poids de la matière.

On avait remarqué en effet, depuis longtemps que le phosphore exposé à la lumière même dans le vide perdait sa transparence et devenait rouge sans rien dégager. Mais on n'avait pas étudié cette substance avant M. Schrøtter (1849), à qui nous devons un moyen simple de l'obtenir. Il suffit, en effet, de chauffer le phosphore vers 240°, à l'abri du contact de l'air, pendant plusieurs jours, pour le transformer presque totalement en une substance rouge opaque, que l'on peut séparer du phosphore non altéré par le sulfure de carbone qui ne dissout pas le phosphore rouge. Ce phosphore rouge, fortement chauffé dans le vide, repasse à l'état de phosphore ordinaire.

Le tableau suivant montre les différences de propriétés des deux phosphores :

Phosphore rouge.	Phosphore ordinaire.
Color rouge.	Faiblement coloré en jaune ou incolore.
Sans odeur.	Odeur d'ail.
Densité, 1,96.	Densité, 1,85.
Chaleur spécifique, 0,1698.	Chaleur spécifique, 0,1887.
Insoluble dans le sulfure de carbone, peut se dissoudre et cristalliser dans le plomb fondu à 440°.	Soluble dans le sulfure de carbone.
N'est pas lumineux dans l'obscurité.	Lumineux dans l'obscurité.
N'est pas vénéneux.	Vénéneux.
S'enflamme à 260° comme le soufre.	S'enflamme à 60°.

Enfin le phosphore rouge est attaqué bien moins facilement que le phosphore ordinaire par le soufre, l'acide azotique et en général par tous les réactifs.

215. État naturel. — Le phosphore est assez abondant dans la nature, surtout à l'état de phosphate de chaux, que l'on extrait aujourd'hui dans beaucoup de localités pour les besoins de l'agriculture. Il constitue la majeure partie des os ; le cerveau des animaux, la laitance

des poissons en contiennent une proportion notable. Nous avons dit qu'on en trouvait dans l'urine.

216. Usages. — On emploie principalement le phosphore pour la fabrication des allumettes chimiques ; elle en absorbe environ 36,000 kilogrammes par an pour la France seulement.

On fabrique les allumettes chimiques ordinaires de la manière suivante. On commence d'abord par soufrer le bout des allumettes, en les plongeant par paquets dans un bain de soufre porté à 125 ou 130° ; on garnit ensuite de pâte inflammable l'extrémité soufrée de l'allumette : pour cela, il suffit de la poser un seul instant sur une table de marbre recouverte, sur une épaisseur de 3 millimètres, d'une pâte phosphorée demi-fluide, dont nous indiquons ici la composition .

Phosphore..	2,5
Colle forte..	2
Eau..	4,5
Sable fin.	2
Ocre.	0,5
Vermillon ou bleu de Prusse.. . .	0,1

On porte ensuite les allumettes dans une étuve, où elles sont séchées en quelques heures.

Il suffit alors de frotter ces allumettes, pour qu'elles s'enflamment sans produire d'explosion. Le phosphore prend feu par le frottement, et la chaleur dégagée par sa combustion suffit pour enflammer le soufre, qui détermine en brûlant l'inflammation de l'allumette. Le soufre, en brûlant, donne du gaz acide sulfureux, très-désagréable à respirer ; aussi a-t-on essayé de lui substituer l'acide stéarique (cire). Les allumettes ont leur bout imprégné de cire et sont recouvertes de pâte phosphorée qui ne diffère essentiellement de la première que par l'introduction dans le mélange d'une certaine quantité de chlorate de potasse, destiné à activer la combustion du phosphore, car la cire est moins inflammable que le soufre. A la vérité, la cire est beaucoup plus chère ; mais il en faut dix fois moins. Il serait donc possible que le soufre fût un jour remplacé dans la fabrication des allumettes.

La facilité avec laquelle les allumettes chimiques s'enflamment, les propriétés toxiques violentes de la pâte phosphorée qu'elles portent à leur extrémité, ont été la cause de nombreux malheurs qu'il importe de prévenir. On peut y parvenir aujourd'hui par l'emploi des allumettes au phosphore rouge, qui est bien moins inflammable et qui n'est pas un poison comme le phosphore ordinaire. Nous dirons en quelques mots

en quoi consistent les allumettes au phosphore *amorphe*, dont l'usage se répand de plus en plus.

Les allumettes, soufrées ou recouvertes de cire, reçoivent une pâte composée de :

Chlorate de potasse.	6
Sulfure d'antimoine en poudre.	5
Colle forte.	1

le tout délayé dans un peu d'eau chaude.

On recouvre ensuite un carton de la composition suivante :

Phosphore amorphe en poudre.	10
Bioxyde de manganèse ou sulfure d'antimoine.	8
Colle forte.	6

On voit que l'allumette ne peut s'enflammer par le frottement, puisqu'elle ne contient pas de phosphore ; mais si on la frotte sur le carton, on en détache assez de phosphore pour qu'il détermine, en brûlant vivement, la chaleur nécessaire pour opérer la combustion de soufre ou de la cire ; on évite ainsi les risques d'incendie ou d'empoisonnement, trop fréquents avec les autres allumettes.

217. Préparation industrielle du phosphore rouge. — Ce que nous venons de dire de l'emploi du phosphore rouge nous amène naturellement à indiquer les moyens dont on dispose pour l'obtenir facilement à bon marché.

On chauffe directement un grand vase en fonte de fer contenant 200 kilogrammes de phosphore ordinaire, à la température de 240°, que l'on maintient autant que possible à ce terme pendant dix jours, en ayant soin surtout de ne pas la dépasser. Le vase est muni d'un couvercle fermé par une vis de pression, et traversé d'un tube recourbé, que l'on peut fermer à l'aide d'un robinet. L'extrémité de ce tube plonge dans le mercure ; il sert à empêcher le contact de l'air, tout en permettant aux gaz de sortir quand on commence à chauffer le vase. Quand l'opération est achevée, on ferme le robinet, afin que le mercure ne monte pas dans l'appareil pendant le refroidissement.

On détache le phosphore durci avec un ciseau et un marteau, on le broie dans l'eau et on le tamise. Cette poudre est ensuite traitée par le sulfure de carbone. On emploie aussi avec succès, d'après les expériences de M. Coignet, une solution de soude caustique qui dissout le phosphore ordinaire, en donnant de l'hyppophosphite de soude et en dégageant de l'hydrogène phosphoré, sans altérer le phosphore rouge.

L'opération est terminée quand le dégagement de gaz a cessé ; il ne reste plus qu'à laver le phosphore à grande eau pour lui enlever toute trace de soude.

On fabrique annuellement en France 60,000 kilogrammes de phosphore ordinaire et 2,000 kilogrammes environ de phosphore rouge.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

Nous avons vu que l'oxydation du phosphore par l'air sec donne l'acide phosphoreux PhO^3 ou de l'acide phosphorique PhO^5 , suivant qu'elle est lente ou qu'elle est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur. Il existe un troisième acide du phosphore que l'on ne connaît que combiné avec de l'eau, c'est l'acide hypophosphoreux qui prend naissance dans l'action du phosphore sur les alcalis.

ACIDE PHOSPHORIQUE, $\text{PhO}^5=71$.

218. Préparation. — On met un peu de phosphore bien essuyé dans un têt en terre que l'on place sur une plaque de verre et on le recouvre après l'avoir enflammé d'une cloche bien desséchée. On voit comme une neige d'acide phosphorique tourbillonner dans la cloche et se déposer sur la plaque de verre. Quand le phosphore est éteint, on fait tomber rapidement cette neige dans un flacon à l'émeri que l'on doit tenir bien bouché pour empêcher l'acide phosphorique d'absorber l'humidité.

On en obtient plus facilement une grande quantité au moyen de l'appareil suivant : une grande cloche munie de deux tubulures latérales, communique d'une part avec un tube desséchant, par lequel l'air extérieur devra passer pour pénétrer dans le ballon ; d'autre part, avec un flacon à deux tubulures, dans lequel viendra se condenser une partie de l'acide phosphorique formé. On introduit le phosphore, aussi bien desséché que possible, dans l'appareil, par un large tube de porcelaine traversant le bouchon qui ferme le col de la cloche, et portant à sa partie inférieure une nacelle destinée à recevoir le phosphore. On l'enflamme au moyen d'une tige de fer rouge, et on entretient la combustion en insufflant dans l'appareil l'air d'un soufflet par le tube desséchant (*fig. 60*). On peut, en remettant de temps en temps du phosphore, obtenir ainsi de grandes quantités d'acide. Quand l'opération est terminée, il faut retirer rapidement l'acide de la cloche et du flacon, et le mettre à l'abri du contact de l'air humide, dans des flacons bouchés à l'émeri.

219. Propriétés. — L'acide phosphorique a, comme nous l'avons dit, l'aspect de la neige ; il se volatilise vers le rouge, quand il est anhydre. Sa propriété principale consiste dans son avidité pour l'eau. Aussi quand

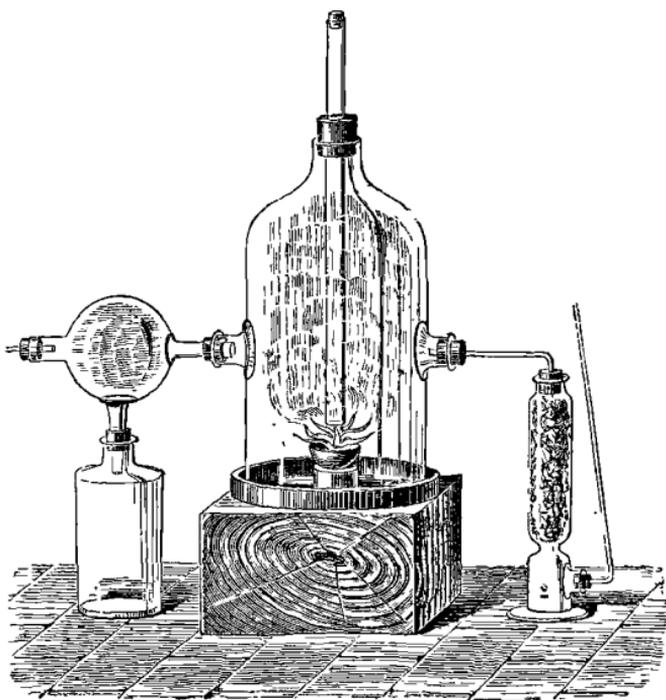


Fig. 60.

on le projette dans l'eau, il s'y dissout en faisant entendre un sifflement aigu analogue à celui que le fer rouge produit quand on le plonge dans l'eau. Une fois hydraté, la chaleur ne le ramène pas à l'état anhydre ; il retient alors même quand on le chauffe au rouge un équivalent d'eau et constitue un liquide qui, en se solidifiant, donne un verre transparent d'acide phosphorique PhO^3HO (acide phosphorique vitreux ou métaphosphorique).

220. Acides phosphoriques hydratés. — L'acide phosphorique donne en s'unissant à l'eau trois hydrates ou plutôt trois acides distincts, puisque chacun d'eux donne des sels particuliers et possède des réactions spéciales. Ces trois hydrates sont l'acide phosphorique ordinaire $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$, l'acide pyrophosphorique $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ et l'acide métaphosphorique PhO^5, HO .

On obtient l'acide phosphorique ordinaire en attaquant le phosphore

par l'acide azotique très-étendu. L'opération s'effectue dans une cornue munie d'une allonge et d'un ballon (fig. 61). Il distille d'abord de l'acide

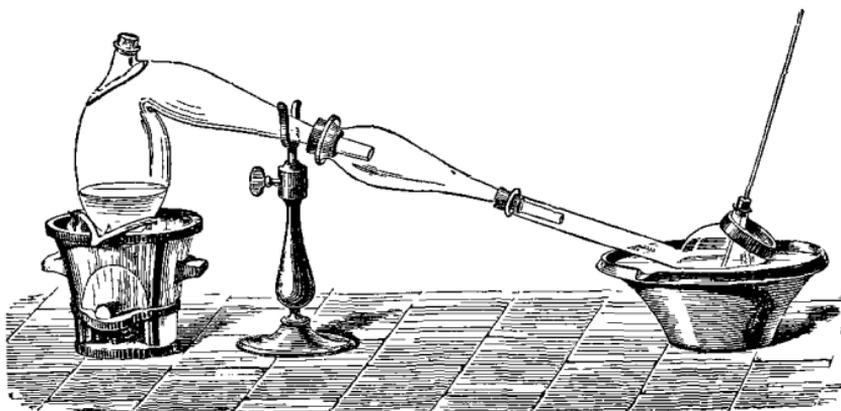


Fig. 61.

à peu près pur, que l'on remet dans la cornue pour l'utiliser (c'est ce que l'on appelle *cohober*), et quand le phosphore est dissous on évapore dans une capsule de porcelaine et on amène le liquide jusqu'à consistance sirupeuse. Par refroidissement on obtient des cristaux déliquescents d'acide trihydraté.

En chauffant convenablement cet acide, on peut obtenir les deux autres; enfin quand on dissout de l'acide phosphorique anhydre dans l'eau, on obtient d'abord de l'acide monohydraté qui se transforme peu à peu au contact de l'eau en acide pyrophosphorique, puis en acide ordinaire. On le reconnaît à ce que la dissolution coagule d'abord l'albumine; l'acide métaphosphorique jouit seul de cette propriété. Les deux autres la dissolvent quand elle est coagulée, enfin on peut distinguer ceux-ci par l'azotate d'argent qui donne avec l'acide pyrophosphorique préalablement saturé, un précipité blanc de phosphate d'argent ($2\text{AgO}, \text{PhO}^3$), l'acide phosphorique ordinaire donne un précipité jaune de phosphate tribasique d'argent dans ces circonstances.

Acide phosphoreux $\text{PhO}^2 = 35$

221. Préparation et propriétés. — L'acide phosphoreux anhydre constitue une poudre blanche comme l'acide phosphorique, mais plus volatile que cette dernière. Cette matière est facilement combustible, ce qui pouvait se prévoir puisque le produit de la combustion complète du phosphore est de l'acide phosphorique. On l'obtient en faisant passer

lentement de l'air *sec* dans un tube contenant du phosphore ou en chauffant modérément du phosphore dans un tube étroit fermé à un bout.

On obtient l'acide phosphoreux hydraté en introduisant de petits bâtons de phosphore dans des tubes de verre terminés par des pointes effilées et placés dans un entonnoir supporté par un flacon qui repose sur une assiette contenant de l'eau. On recouvre le tout d'une cloche

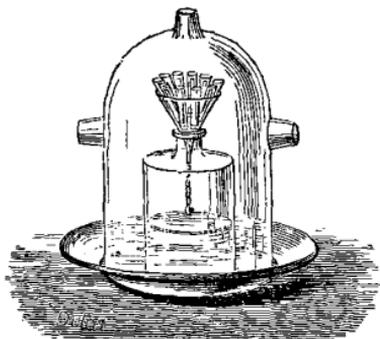
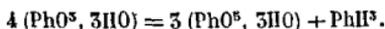


Fig. 62.

munie de deux tubulures qui permettent à l'air de circuler autour du phosphore (fig. 62). Ce corps s'oxyde et l'acide phosphoreux très-avide d'eau absorbe celle de l'atmosphère de la cloche, et produit un liquide qui coule dans le flacon. Malheureusement comme l'acide phosphoreux est avide d'oxygène, une partie se transforme pendant l'opération en acide phosphorique.

Cette avidité de l'acide phosphoreux pour l'oxygène est son principal caractère chimique; c'est pour cela que l'acide phosphoreux réduit les sels d'argent et transforme l'acide sulfureux en soufre.

On ne peut pas déshydrater l'acide phosphoreux par la chaleur; il se transforme en acide phosphorique et hydrogène phosphoré quand on le chauffe.

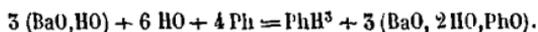


222. **Acide hypophosphoreux.** — L'acide hypophosphoreux a les mêmes propriétés réductrices que le précédent et se décompose d'une manière analogue par la chaleur.



On le retire de la dissolution d'hypophosphate de baryte ¹ que l'on

¹ Obtenu en faisant bouillir une dissolution concentrée de baryte avec du phosphore.



traite par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de baryte insoluble et l'acide hypophosphoreux soluble reste dans la liqueur qu'on évapore à une douce chaleur.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE

223. On connaît trois phosphures d'hydrogène: un phosphure solide Ph^2H , un phosphure liquide PhH^2 , depuis les recherches de M. P. Thénard, et un phosphure gazeux PhH^3 .

1° *Phosphure solide.* — Le phosphure Ph^2H est un solide jaunâtre peu altérable à l'air; il se produit toutes les fois que le phosphure liquide se décompose.

2° *Phosphure liquide.* — Le phosphure PhH^2 est un liquide très-volatil, d'une inflammabilité remarquable; il suffit d'introduire une petite quantité de la vapeur de ce corps dans un gaz combustible pour le rendre spontanément inflammable. Ce liquide se décompose facilement sous des influences très-faibles, en phosphure solide et en phosphure gazeux PhH^3 d'après l'équation.



3° *Phosphure gazeux.* — Le phosphure gazeux PhH^3 est tantôt spontanément inflammable, tantôt inflammable à 100° seulement, suivant le mode de préparation employé pour l'obtenir; quand il s'enflamme de lui-même à l'air, on peut être assuré qu'il contient du phosphure liquide. On voit en effet ce dernier se déposer quand on fait passer le gaz spontanément inflammable dans un tube convenablement refroidi. Il nous sera facile d'interpréter, à l'aide de ces remarques préliminaires, les faits singuliers en apparence que l'on rencontre dans l'histoire de l'hydrogène phosphoré gazeux. Nous ne nous occuperons d'ailleurs ici que de ce phosphure.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX

224. **Phosphure spontanément inflammable.** — Ce gaz a été découvert en 1783 par Gengembre; on le prépare encore aujourd'hui par le procédé indiqué par ce chimiste.

225. **Préparation.** — On fait une bouillie assez épaisse avec de la chaux et de l'eau, on y ajoute environ le dixième de son poids de phos-

phore coupé sous l'eau en très-petits morceaux. On introduit le tout dans un petit ballon en verre, que l'on achève de remplir à peu près complètement avec de la chaux éteinte en poudre (*fig. 63*). On y adapte ensuite un tube abducteur et l'on chauffe doucement ; bientôt le gaz se dégage. Les premières bulles s'enflamment au contact de l'air contenu dans l'appareil, en produisant une petite explosion. Si l'on n'avait eu la

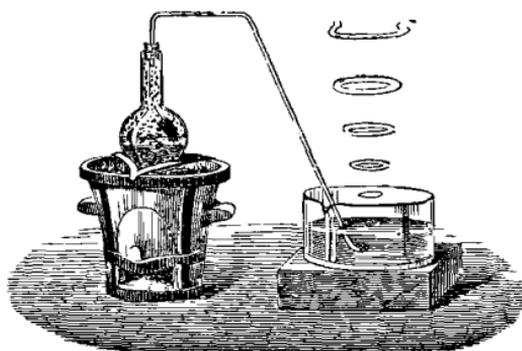
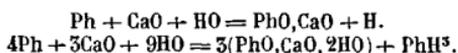


Fig. 65.

précaution d'ajouter de la chaux en poudre pour achever de remplir l'appareil, l'explosion produite eût brisé le ballon ; on diminuera encore les risques de rupture en chauffant doucement d'abord, de manière à ne produire que de très-petites bulles de gaz au commencement de l'opération. Au bout de quelques instants, le phosphore s'enflamme à l'extrémité du tube abducteur ; on le plonge alors sous l'eau et on recueille le gaz dans des éprouvettes¹. La théorie de cette préparation est très-simple. Le phosphore en présence de la chaux décompose l'eau (comme le zinc la décompose en présence de l'acide sulfurique). L'oxygène se porte sur une partie du phosphore produit de l'acide hypophosphoreux, qui forme avec la chaux de l'hypophosphite de chaux. L'hydrogène, se combinant au phosphore, donne de l'hydrogène phosphoré ; toutefois une portion de ce gaz se dégage à l'état de liberté. On obtient donc en réalité un mélange d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, et d'hydrogène libre.

Les formules suivantes rendent compte de la production de l'hydrogène libre et de l'hydrogène phosphoré.



¹ Il ne faut pas plonger l'extrémité du tube dans l'eau avant d'avoir chauffé, car le gaz qui se dégage absorbant l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil, il y aurait absorption de l'eau de la cuve.

La baryte, la potasse et la soude donnent des réactions analogues.

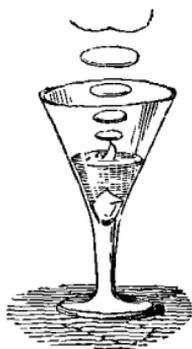


Fig. 64.

On obtient encore le gaz spontanément inflammable en décomposant le phosphure de calcium par l'eau. Il se transforme, comme le mélange de phosphore et de chaux, en hypophosphite de chaux, en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Il suffit (*fig. 64*) de projeter quelques bâtons de phosphure de calcium dans de l'eau contenue dans un verre pour obtenir des bulles gazeuses qui s'enflamment dès qu'elles ont le contact de l'air.

226. Propriétés principales. — Le gaz ainsi obtenu a une odeur d'ail très-prononcée. Il a la propriété de s'enflammer spontanément à l'air, en produisant une couronne de fumée blanche d'acide phosphorique qui va en s'élargissant à mesure qu'elle s'élève. On ne réussit bien l'expérience que dans un air tranquille. Si on abandonne ce gaz à lui-même sur la cuve à eau, il perd bientôt la propriété d'être inflammable à la température ordinaire ; on observe que les parois de l'éprouvette qui contenait le gaz se sont recouvertes d'une couche jaunâtre de phosphure solide Ph^2H , provenant de la décomposition spontanée du phosphure liquide. M. Graham a montré que des traces d'huile de naphte produisaient le même effet ; on arrive au même résultat avec $1/20$ de gaz acide chlorhydrique, $1/20$ d'hydrogène sulfuré et 1 volume de gaz oléfiant.

L'hydrogène phosphoré gazeux non spontanément inflammable s'enflamme à 100° , il a la même odeur que le phosphure de Gengembre. Il est peu soluble dans l'eau, sa densité est 1,184. Tous les deux réduisent les dissolutions métalliques de cuivre, d'argent, etc. On utilise cette propriété par l'analyse du mélange d'hydrogène libre et de phosphure d'hydrogène que l'on obtient le plus souvent dans les divers modes de préparation de ce corps. Une dissolution de sulfate de cuivre permet d'absorber le phosphure d'hydrogène, l'hydrogène reste alors à l'état de pureté.

227. Préparation du phosphure non spontanément inflammable. — On prépare le phosphure gazeux non spontanément inflammable en décomposant par la chaleur les acides hypophosphoreux et phosphoreux. Mais on l'obtient dans un état de pureté parfaite en décomposant le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique.

On se sert (*fig. 65*) d'un flacon à deux tubulures presque rempli d'acide chlorhydrique du commerce. L'une des tubulures est munie

d'un large tube par lequel on introduit les bâtons de phosphure de cal-

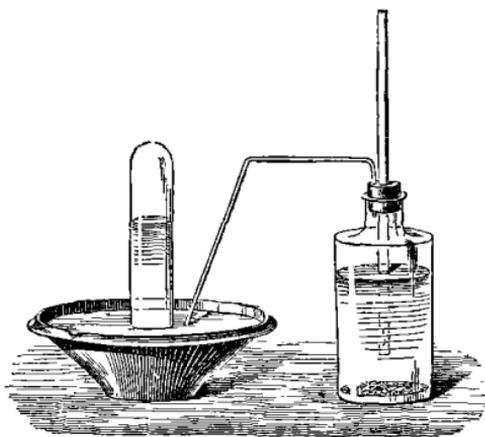


Fig. 65.

cium. L'autre tubulure est munie d'un tube abducteur qui conduit le gaz sur la cuve à eau.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

L'acide chlorhydrique décompose le phosphure de calcium en chlorure de calcium et phosphure d'hydrogène liquide :



mais ce phosphure liquide, en présence de l'acide chlorhydrique, se dédouble aussitôt en phosphure gazeux et phosphure solide qui se dépose dans le liquide :



Le phosphure de chaux est en réalité un mélange de phosphure et de phosphate obtenu en faisant passer du phosphore en vapeurs sur de la chaux chauffée au rouge ; mais on peut négliger, pour l'explication des faits, le phosphate, qui n'a aucune influence sur les réactions.

228. **Analyse.** — Comme le gaz ammoniac, l'hydrogène phosphoré gazeux renferme une fois et demie son volume d'hydrogène. On le démontre en chauffant dans une cloche courbe un volume déterminé de ce gaz avec du cuivre métallique. Il se forme du phosphure de cuivre, et l'hydrogène est mis en liberté.

On peut déduire de cette expérience la composition de l'hydrogène

phosphoré. En effet, si de

on retranche	1,184	densité du phosphure gazeux,
il reste	<u>0,103</u>	densité et demie de l'hydrogène,
	1,081	

Par conséquent, 4 volumes d'hydrogène phosphoré contiennent 6 volumes d'hydrogène et 1 volume de phosphore.

ARSENIC, AS = 75.

L'arsenic s'obtient dans les laboratoires en distillant de l'acide arsénieux avec du charbon, dans une cornue de terre.

229. Propriétés. — Ce corps est d'un gris d'acier très-brillant, d'une structure cristalline et lamellaire ; sa densité est 5,63. Il est cassant ; il perd son éclat au contact de l'air et devient noir. Il se volatilise au rouge sombre sans entrer en fusion ; par un refroidissement ménagé sa vapeur se condense en donnant des rhomboïdes brillants. La densité de cette vapeur est 10,37.

L'arsenic chauffé au contact de l'air se transforme en une matière blanche volatile qui se condense d'ordinaire en petits octaèdres brillants d'acide arsénieux AsO_3 . Cette oxydation se produit en dégageant une forte odeur d'ail. L'arsenic se combine directement au soufre, au chlore et aux métaux. L'acide azotique et les oxydants le transforment en acide arsénieux, puis en acide arsénique.

ACIDE ARSÉNIEUX, AsO_3 = 99.

230. Préparation. — On l'obtient en grand par le grillage des minerais arsenicaux et particulièrement de l'arséniure de fer et de cobalt. Les vapeurs d'acide arsénieux qui se produisent sont condensées dans de longues cheminées ; on les sublime ensuite dans des vases en fer. On obtient ainsi l'acide blanc vitreux. On le connaît vulgairement sous le nom d'*arsenic*, de *mort-aux-rats*.

231. Propriétés. — L'acide arsénieux se présente sous des formes très-diverses. Par la sublimation on l'obtient cristallisé en petits octaèdres réguliers ou en prismes rhomboïdaux, suivant que l'on condense sa vapeur sur un corps froid ou sur un corps chauffé à 300°. Si on le condense à une température encore plus élevée, ou si on le chauffe

vers son point de volatilisation, il devient vitreux, mais ce verre abandonné à lui-même perd sa transparence et devient opaque comme de la porcelaine. Sa densité variable avec son état est de 3,7 environ. Il est volatil ou rouge sans fondre.

La solubilité de l'acide arsénieux dans l'eau est assez faible, (1/20 environ), cependant cette dissolution n'en constitue pas moins un poison extrêmement violent. En ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'eau on lui permet de dissoudre une quantité bien plus considérable d'acide arsénieux.

L'acide arsénieux est un acide faible, projeté sur du charbon incandescent, il se réduit en arsenic en répandant une odeur d'ail. Introduit en solution dans un appareil à dégagement d'hydrogène, il se transforme en hydrogène arsénié. C'est un poison violent qui a pour contre-poison la magnésie non calcinée. On fait en même temps vomir le malade pour lui faire rejeter la plus grande partie du poison. A petite dose il est employé en médecine dans le traitement de l'asthme.

ACIDE ARSÉNIQUE, $AsO^5 = 115$.

On l'obtient en oxydant l'acide arsénieux par l'acide azotique du commerce. Il est alors combiné avec de l'eau avec laquelle il donne des hydrates correspondants à ceux de l'acide phosphorique, seulement on peut lui enlever toute son eau par la chaleur. Il fond au rouge et se transforme en acide arsénieux et oxygène si on le chauffe davantage.

252. Propriétés. — L'acide anhydre constitue une masse blanche pesante, extrêmement soluble dans l'eau. Sa dissolution est un poison plus violent encore que l'acide arsénieux; son simple contact avec la peau produit des ulcères qui guérissent d'ailleurs sans difficulté. L'acide arsénique en dissolution est réduit par l'acide sulfureux à l'état d'acide arsénieux; il est réduit par le charbon en arsenic avec dégagement d'odeur d'ail.

Arséniure d'hydrogène, $AsH^5 = 78$

253. Préparation. — On le prépare en traitant par l'acide sulfurique étendu de 3 fois son poids d'eau la combinaison de zinc et d'arsenic Zn^5As , que l'on obtient en fondant ensemble 3 équivalents de zinc et 1 équivalent d'arsenic. L'opération s'effectue dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène (fig. 66) :



Il se produit toutes les fois qu'on verse de l'acide arsénique ou de l'acide arsénieux dans un appareil où se dégage de l'hydrogène.

234. Propriétés. — Gaz incolore d'odeur alliacée, très-vénéneux, pouvant se liquéfier à -40° en un liquide ressemblant à l'éther; sa densité est 2,69.

Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche livide, en

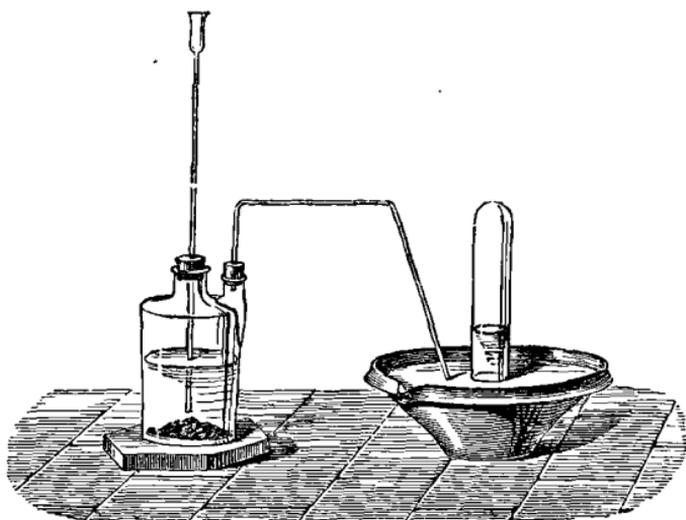


Fig. 66.

produisant de l'eau et de l'acide arsénieux. Si on le fait passer à travers un tube de verre porté au rouge naissant, il est complètement décomposé en hydrogène et arsenic qui se dépose sous forme d'anneau miroitant dans le tube. Comme l'hydrogène phosphoré, avec lequel il a les plus grandes ressemblances, il est absorbé par des dissolutions de cuivre, d'argent, de mercure, etc.

235. Composition. — 4 volumes de ce gaz contiennent 1 volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène. Son analyse se fait exactement de la même manière que celle de l'hydrogène phosphoré (228).

CHAPITRE IX

CHLORE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — BROME. — IOD

CHLORE

256. **Préparation.** — On introduit dans un ballon du bioxyde de manganèse en morceaux (*fig. 67*), on y fait arriver ensuite, à l'aide d'un tube en S, de l'acide chlorhydrique du commerce, de manière à le remplir à peu près à moitié. Le gaz qui se dégage se rend dans un flacon laveur,

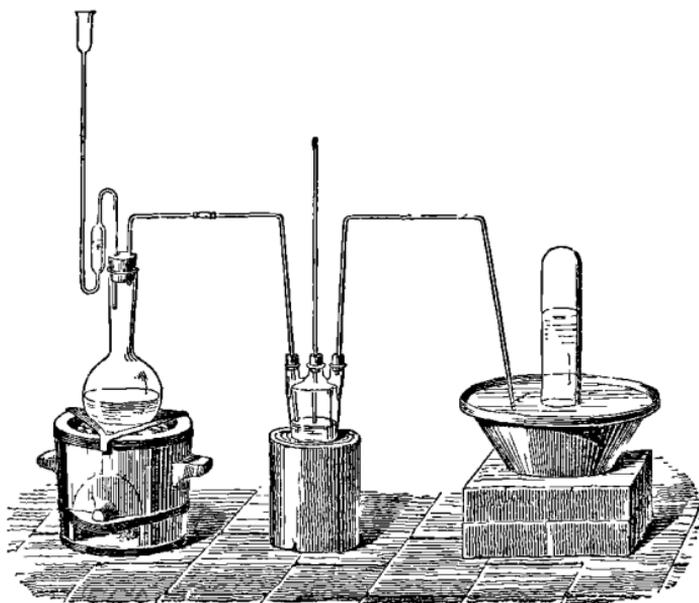


Fig. 67.

où il se dépouille de la petite quantité d'acide chlorhydrique entraîné ; on le recueille ensuite dans une terrine contenant de l'eau, ou mieux une dissolution de sel marin saturé à froid, qui dissout beaucoup moins de chlore que l'eau pure. L'opération marche régulièrement à froid si

l'acide est concentré; on chauffe légèrement le ballon quand on voit le dégagement se ralentir.

La réaction qui donne naissance au chlore est la suivante: l'oxygène du bioxyde de manganèse s'unit à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique; la moitié du chlore mis en liberté s'unit en partie au manganèse, pour former du chlorure de manganèse, l'autre partie se dégage :



237. Propriétés physiques. — Le chlore, ainsi nommé à cause de sa couleur, est un gaz jaune verdâtre, dont l'odeur est caractéristique. Respiré en petite quantité, il produit une vive oppression et détermine une toux violente, suivie de crachement de sang si l'on continue à en respirer. Aussi faut-il ne manier ce gaz qu'avec précaution. Sa densité est 2,44, un litre de chlore pèse donc $2,44 \times 1^{\text{er}}, 3 = 3^{\text{er}}, 17$. Il peut être liquéfié à -40° sous la pression de l'atmosphère, ou à $+15^\circ$ sous la pression de 4 atmosphères environ. On obtient alors un liquide d'un jaune foncé plus dense que l'eau ($D=1,38$), qu'un froid de -110° ne solidifie pas.

La densité considérable du chlore gazeux peut facilement être utilisée pour obtenir le chlore sec. On ne peut en effet recueillir ce gaz sur le

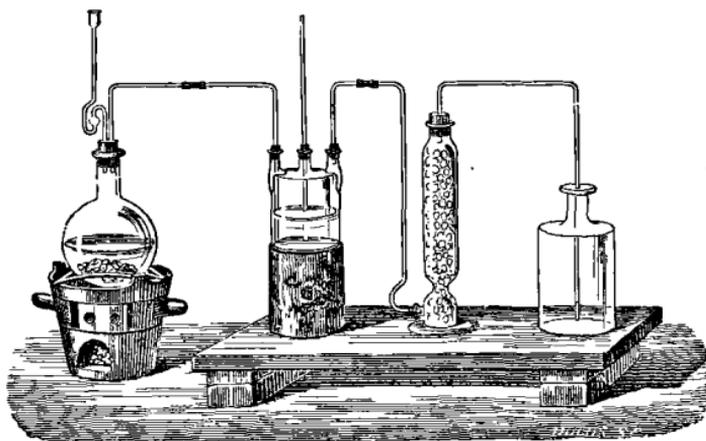


Fig. 68.

mercure, il attaque ce métal avec une très-grande énergie. On fait alors passer le chlore gazeux qui se dégage de l'appareil ou on le prépare dans un flacon laveur (fig. 68), puis à travers une éprouvette contenant du chlorure de calcium, et munie d'un tube abducteur qui conduit le

gaz desséché dans le fond d'un flacon bien sec. Le chlore chasse graduellement l'air, qui est plus léger que lui, et finit par remplir tout le flacon. On arrête l'opération quand ce dernier a pris en tous ses points la teinte caractéristique du chlore.

Le chlore étant soluble dans l'eau, s'emploie souvent à l'état de disso-

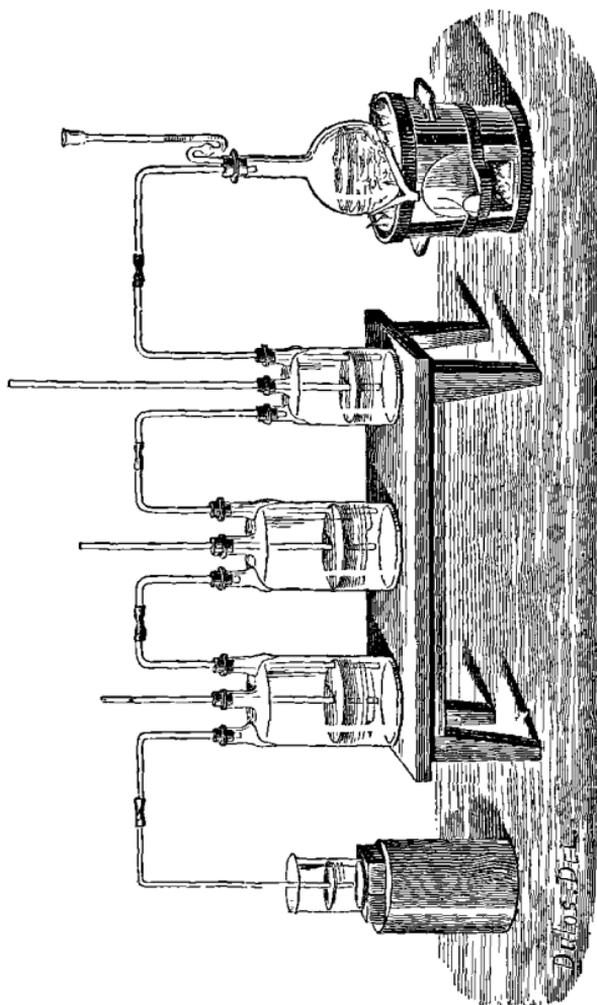


Fig. 69.

lution. On obtient celle-ci en faisant rendre le gaz dans une série de flacons de Woolf. Le dernier flacon communique par un tube abducteur avec une éprouvette dans laquelle on a mis une dissolution de potasse ou de soude destinée à absorber l'excès du gaz (fig. 69).

La solubilité du chlore dans l'eau varie avec la température, mais au lieu de diminuer quand la température s'élève, ainsi que cela a lieu pour tous les gaz, elle augmente de 0 jusqu'à 8°, pour décroître ensuite. L'eau dissout 1 vol. 1/2 de chlore à 0°, et 3 vol. à 8°.

La dissolution de chlore refroidie à zéro laisse déposer des cristaux jaunâtres qui sont une combinaison de chlore et d'eau ($\text{Cl} + 10\text{H}_2\text{O}$) contenant 28 pour 100 de chlore. En général l'eau ne forme pas de combinaison avec les corps simples, on ne connaît jusqu'ici que le chlore et le brome qui puissent former des hydrates.

On se sert des cristaux d'hydrate de chlore pour préparer ce corps à l'état liquide. On les dessèche rapidement sur quelques feuilles de papier non collé, puis on les introduit dans un tube à parois résistantes, que l'on ferme ensuite à la lampe (fig. 70). Si l'on chauffe à 30° la partie de ce tube qui contient les cristaux, ils se décomposent, une

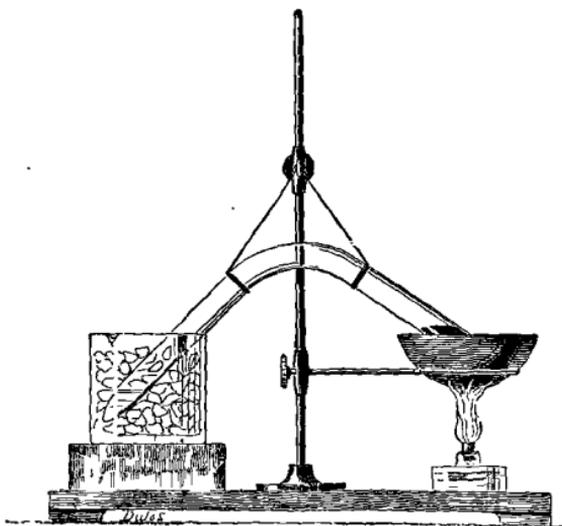


Fig. 70.

partie du chlore se liquéfie et reste au-dessous de l'eau. Mais si l'on refroidit en même temps la branche vide avec de la glace, le chlore distille et vient s'y condenser.

238. Propriétés chimiques. — Le chlore agit avec énergie sur la plupart des corps simples. L'oxygène, l'azote et le charbon sont les seuls métalloïdes qui ne s'unissent pas directement au chlore, presque tous les autres se combinent avec lui à la température ordinaire.

239. **Action du chlore sur l'hydrogène.** — Si l'on mélange des volumes égaux de chlore et d'hydrogène dans un flacon, et qu'on approche de son ouverture une bougie enflammée, la combinaison des deux gaz s'effectue avec explosion. On reconnaît qu'il s'est formé de l'acide chlorhydrique en versant dans le flacon de la teinture de tournesol qui y rougit fortement. Il suffit d'une température de 200° pour déterminer la détonation. Le même mélange exposé à l'action directe de la lumière solaire détone avec une violence extrême ; à la lumière diffuse, la combinaison des deux gaz est lente, on voit peu à peu la couleur verte du chlore disparaître sans qu'il y ait aucune explosion. Dans l'obscurité complète, les deux gaz resteraient indéfiniment mélangés sans se combiner.

L'explosion qui se produit quand on expose le mélange de chlore et d'hydrogène à l'action des rayons solaires directs est si violente et si instantanée, qu'il est nécessaire de ne répéter l'expérience qu'en prenant quelques précautions pour se mettre à l'abri des éclats du verre projeté. On ne court aucun danger en opérant de la manière suivante : le flacon qui contient le mélange, fermé par un bouchon en liège, est placé à l'ombre, et à l'aide d'un miroir on dirige sur lui, à distance, les rayons solaires. Aussitôt qu'ils touchent le flacon l'explosion a lieu. Il peut paraître singulier, au premier abord, que l'inflammation du mélange de chlore et d'hydrogène puisse s'effectuer à l'aide d'une flamme sans être accompagnée de la rupture du flacon, tandis que les vases sont toujours brisés quand on fait agir les rayons du soleil. Il faut remarquer que, dans le premier cas, la combustion du mélange se propage de proche en proche, tandis que, dans le second, les rayons solaires déterminent une combinaison instantanée en tous les points du mélange ; de là la différence des effets mécaniques produits.

240. **Action du chlore sur les autres métalloïdes.** — *Phosphore et arsenic.* Le phosphore introduit dans le chlore y brûle avec une flamme pâle en donnant naissance à du protochlorure de phosphore liquide (PhCl^3), on a du perchlore solide (PhCl^5), suivant que le phosphore ou le chlore sont en excès. L'arsenic projeté en poudre fine dans un flacon de chlore sec y brûle avec éclat, il se produit un seul chlorure d'arsenic liquide (AsCl^3) très-vénéneux.

Soufre. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une éprouvette à pied contenant de la fleur de soufre, le soufre s'échauffe et fond peu à peu en donnant un liquide rougeâtre. Il se forme d'abord un protochlorure de soufre liquide S^2Cl , puis quand le chlore est en excès un chlorure plus volatil SCl .

Tous ces chlorures sont facilement décomposés par l'eau, nous en verrons bientôt la raison.

241. Action du chlore sur les corps composés. — Le chlore tend à s'emparer de l'hydrogène de tous les composés qui en contiennent pour former de l'acide chlorhydrique. Cette tendance jointe à la connaissance de l'action du chlore sur les corps simples, permet facilement de prévoir la plupart des phénomènes qui se produisent quand on met le chlore en présence des composés hydrogénés.

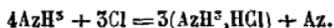
242. Action du chlore sur l'eau. — La dissolution de chlore ne peut se conserver que dans des flacons de verre noir parce que sous l'influence des rayons solaires, le chlore tendant à s'emparer de l'hydrogène décompose peu à peu l'eau et en dégage l'oxygène.

On obtient la même réaction quand on fait passer un mélange de chlore et de vapeur d'eau dans un tube porté au rouge.



243. Action du chlore sur l'ammoniaque. — On verse une dissolution de chlore dans un tube fermé par un bout, de manière à le remplir au moins aux neuf dixièmes; on achève de le remplir avec une dissolution d'ammoniaque. Cela fait, on bouche le tube avec le doigt et on le renverse sur la cuve à eau. La dissolution d'ammoniaque, plus légère que la dissolution de chlore, tend à monter à la partie supérieure et se mélange avec cette dernière. Il se dégage alors une multitude de petites bulles de gaz qui viennent gagner le haut de l'éprouvette. On reconnaît que ce gaz est de l'azote à la propriété qu'il a d'éteindre les corps en combustion. La réaction est facile à comprendre. Le chlore, en vertu de son affinité pour l'hydrogène, décompose l'ammoniaque et met de l'azote en liberté, en produisant de l'acide chlorhydrique, qui s'unit naturellement, à mesure qu'il se forme, à une portion de l'ammoniaque, pour former du chlorhydrate d'ammoniaque.

La formule de la réaction est la suivante :



L'azote que l'on recueille par ce procédé a souvent une odeur piquante due à la présence d'une petite quantité de chlorure d'azote AzCl^3 , qui prend naissance quand l'ammoniaque n'est pas en excès. Il est important d'éviter la production de ce corps, car il possède, des propriétés explosives qui le rendent très-dangereux.

244. Action du chlore sur l'acide sulfhydrique. — Le chlore

décompose aussi l'acide sulfhydrique en s'emparant de son hydrogène et mettant le soufre en liberté; mais il est bien évident que si l'on chauffait légèrement un mélange d'acide sulfhydrique et de chlore en excès, on obtiendrait, en outre de l'acide chlorhydrique, du chlorure de soufre.

245. Action du chlore sur le phosphore d'hydrogène. — On fait arriver du chlore bulle à bulle dans de l'hydrogène phosphoré gazeux; chacune d'elles y produit une vive inflammation; il se produit de l'acide chlorhydrique, un peu de chlorure de phosphore et du phosphore libre. L'expérience doit être faite avec précaution: il peut arriver que les premières bulles ne produisent pas immédiatement d'inflammation; il faut néanmoins attendre, avant d'en introduire de nouvelles, car si la réaction s'opérait sur une notable quantité de mélange, il en résulterait une explosion violente qui déterminerait la rupture du vase. C'est ordinairement ce qui arrive quand on fait arriver le phosphore dans le chlore, parce que la réaction est plus vive. On obtient nécessairement, dans ce cas, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de phosphore, puisque le chlore est en excès.

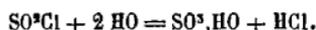
246. Action du chlore sur l'oxyde de carbone et l'acide sulfureux. — Lorsqu'on expose à l'action des rayons solaires, un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone parfaitement secs, les deux gaz se combinent en donnant un gaz qui n'occupe que la moitié de l'espace du mélange primitif. C'est le premier exemple de la combinaison de deux gaz à volumes égaux avec condensation; d'ordinaire le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants (23).

La combinaison du gaz oxyde de carbone avec le chlore CO, Cl (gaz phosphogène, gaz chloroxycarbonique) est un gaz incolore, d'une odeur particulièrement suffocante qui se condense au-dessous de 8° en un liquide incolore de densité 1,432. Sa densité à l'état gazeux est la somme des densités du chlore et de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire 3,51. L'eau le décompose en acide carbonique et acide chlorhydrique,

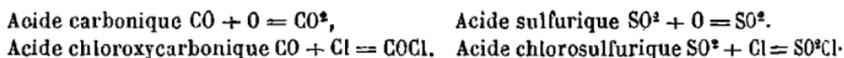


Le chlore se combine aussi avec l'acide sulfureux bien sec à volumes égaux sous l'influence des rayons solaires. On obtient ainsi un liquide incolore qui bout à 77° , et dont la densité de vapeurs 4,665 est la somme des densités du chlore et de l'acide sulfureux gazeux. C'est donc un nouvel exemple de combinaisons de gaz à volumes égaux avec condensation de moitié.

Ce composé SO^2Cl (acide chlorosulfurique) se décompose sous l'influence de l'eau en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.



247. Substitutions. — Les acides chloroxycarbonique et chlorosulfurique ne diffèrent de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux que par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène. On a en effet :



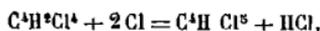
Ce fait de la substitution du chlore à l'oxygène équivalent à équivalent se retrouve dans d'autres composés, mais ce ne sont pas les seuls corps qui puissent ainsi se substituer l'un à l'autre en donnant des corps doués des mêmes propriétés essentielles. Nous en donnerons un exemple remarquable pour le chlore et l'hydrogène.

Nous avons dit (128) que le chlore en agissant sur l'hydrogène bicarboné à volumes égaux donnait naissance à la liqueur des Hollandais $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$.

Si l'on fait réagir, comme l'a fait autrefois M. Regnault, du chlore sur ce corps, on obtient de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps $\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^5$ d'après l'équation.



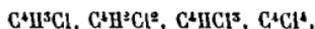
On aurait de la même manière :



et enfin



Chacun des produits $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$, $\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^5$, $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^4$, C^4HCl^5 diffèrent du précédent par la *substitution* d'un équivalent de chlore à un équivalent d'hydrogène. Leur mode de production est identique et de plus leurs réactions chimiques sont analogues. Ainsi traités par une dissolution alcoolique de potasse, ils se dédoublent en acide chlorhydrique qui s'unit à l'alcali, et en produits dont les formules sont :



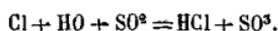
qui ne diffèrent des précédentes que par HCl . On voit également que ces

derniers corps dérivent du carbure C^4H^4 , dans lequel on substitue successivement 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à un même nombre d'équivalents d'hydrogène.

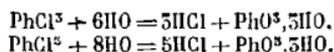
La découverte du phénomène des substitutions est due à M. Dumas.

248. Action oxydante du chlore en présence de l'eau. — La tendance du chlore à s'emparer de l'hydrogène de l'eau est naturellement augmentée quand on met en présence de ces deux corps un troisième aïde d'oxygène, tel que l'acide sulfureux.

L'eau se trouve immédiatement décomposée dans ce cas, le chlore s'empare de son hydrogène, l'acide sulfureux de son oxygène. Il y a donc production d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique.



C'est pour la même raison que les chlorures des métalloïdes tels que les chlorures de phosphore $PhCl^5$ et $PhCl^3$ sont décomposables par l'eau. Le chlore prend l'hydrogène de l'eau et le phosphore son oxygène pour former de l'acide phosphoreux ou de l'acide phosphorique.



Les acides chlorosulfurique et chloroxycarbonique se décomposent d'une manière analogue (245).

249. Action du chlore sur les matières colorantes. — On emploie, depuis les travaux de Berthollet, le chlore pour blanchir rapidement les étoffes d'origine végétale. Il n'est, en effet, aucune matière colorante qui puisse résister à son action; on le démontre en versant du chlore dans de l'indigo; il se trouve immédiatement transformé en une matière brune, soluble dans les alcalis. Il en est de même des autres matières colorantes; de sorte qu'il suffit, pour détruire la couleur des toiles, par exemple, de les plonger pendant quelques temps dans une dissolution de chlore, puis de les laver dans de l'eau de savon qui fournit à la matière brune l'alcali nécessaire pour la dissoudre. On recommence l'opération plusieurs fois s'il est nécessaire, et l'on arrive à un blanchissement parfait. Autrefois, les toiles étaient étendues dans des prés où elles subissaient l'action de l'air et de l'eau pendant des années; on lessivait de temps en temps ces toiles, jusqu'à ce que le blanchiment fût complet. L'oxygène de l'air dissous dans l'eau agissait peu à peu sur la matière colorante, la transformait en matière brune, analogue à celle que l'on obtient avec le chlore, et par conséquent soluble

dans les alcalis ; on est donc porté, d'après cela, à admettre que le rôle du chlore dans le blanchiment, est de fournir rapidement à la matière colorante l'oxygène dont elle a besoin pour se transformer, et qu'elle empruntait à l'air avec tant de lenteur dans l'ancien procédé. Cette application, dont on comprend facilement tout l'avantage, ne peut malheureusement pas s'appliquer aux étoffes d'origine animale, la laine et la soie ; le chlore les désorganise profondément.

On peut enlever facilement les taches d'encre sur le linge ou sur des livres, à l'aide de la dissolution du chlore. L'encre est obtenue en mélangeant un sel de fer avec une infusion de noix de galle, matière organique destructible par le chlore ; toutefois il reste une tache de rouille assez difficile à enlever si la tache d'encre est ancienne. Il est bien évident que l'encre d'imprimerie, composée de charbon et d'une petite quantité de matière grasse, ne sera nullement altérée par le chlore.

250. Usage du chlore. — On l'emploie principalement pour la fabrication du chlorure de chaux utilisé dans le blanchiment des étoffes et de la pâte de chiffons avec laquelle on fait le papier.

Depuis Guyton de Morveau, on s'en sert également pour combattre les effets des émanations putrides et des miasmes auxquels on attribue les maladies contagieuses. Il est probable que le chlore leur enlève leur hydrogène et les transforme ainsi en matières inoffensives. Aussi a-t-on recommandé de faire usage de fumigations de chlore en temps d'épidémie pour assainir les habitations et même les vêtements. Pour cet usage comme pour le blanchiment, on emploie de préférence le chlorure de chaux mélangé d'hypochlorite et de chlorure de calcium, obtenu en faisant passer du chlore sur de la chaux éteinte, qui produit le même effet (324).

ACIDE CHLORHYDRIQUE $\text{HCl} = 36,5$.

Cet acide paraît avoir été découvert par Glauber, mais sa composition n'est connue que depuis Gay-Lussac et Thenard.

251. Préparation. On prend un ballon muni d'un tube abducteur, on y introduit du sel marin fondu, puis de l'acide sulfurique concentré. Il se produit un abondant dégagement de gaz chlorhydrique que l'on recueille sur le mercure. Le sel fondu est préférable au sel ordinaire ; il ne donne pas comme ce dernier un boursoufflement considérable. Il reste du sulfate de soude dans le ballon. Voici la formule de la réaction :



252. **Propriétés physiques.** — Gaz incolore, d'une odeur piquante et suffocante, rougissant fortement la teinture de tournesol et éteignant les corps en combustion; sa densité est 1,247; un litre de ce gaz pèse donc $1,247 \times 1,3 = 1^{\text{er}},612$. Il est excessivement soluble dans l'eau. Ce liquide à 0° en dissout 480 fois son volume. On peut mettre en évidence la facilité avec laquelle l'eau dissout l'acide chlorhydrique en plongeant dans l'eau une cloche remplie de ce gaz et maintenue sur une soucoupe contenant du mercure. En soulevant la cloche, on met le gaz

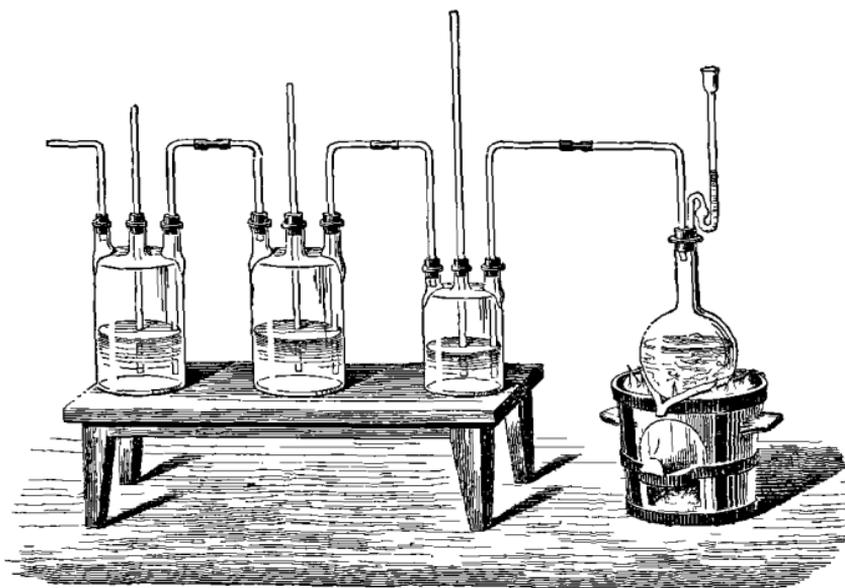


Fig. 71.

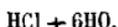
en communication avec l'eau; elle se précipite alors avec violence dans l'éprouvette, qu'elle peut briser si le gaz est bien pur; mais il suffit d'une petite quantité d'air pour amortir beaucoup le choc. On peut encore introduire un morceau de glace dans le gaz chlorhydrique, il y fond avec rapidité.

Faraday a liquéfié l'acide chlorhydrique en le soumettant à un froid de -50° ; à la température ordinaire, il est liquide sous la pression de 40 atmosphères. La chaleur est sans action sur le gaz chlorhydrique, mais l'électricité paraît le décomposer partiellement en chlore et en hydrogène.

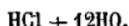
On se sert ordinairement de l'acide chlorhydrique à l'état de dissolution. Pour l'obtenir, on prépare le gaz, comme nous l'avons indiqué

plus haut, dans un grand ballon de verre ; il se rend d'abord dans un flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique du commerce et destiné seulement à arrêter les vapeurs d'acide sulfurique que le gaz entraîne avec lui (fig. 71). On dispose à la suite de ce flacon laveur deux flacons à trois tubulures, remplis à moitié ou au deux tiers d'eau distillée ; les tubes abducteurs doivent plonger très-peu dans ce liquide, car la dissolution d'acide chlorhydrique, étant beaucoup plus dense que l'eau, tombe au fond du vase à mesure qu'elle se forme ; le gaz est donc ainsi constamment en contact avec l'eau la moins chargée de gaz. On diminue de cette manière les pressions que le gaz doit vaincre en se dégageant.

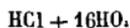
253. **Hydrates de l'acide chlorhydrique.** — Si l'on refroidit les flacons où se dissout le gaz, on obtient un liquide très-fumant à l'air, dont la densité est 1,21, et qui contient environ 40 pour 100 d'acide chlorhydrique. Sa composition peut s'exprimer par la formule



Exposé au contact de l'air, il laisse échapper la moitié de son gaz, et donne, à la température ordinaire, un produit dont la composition est sensiblement représentée par la formule



Enfin, si l'on fait bouillir cette dissolution d'acide chlorhydrique, il s'échappe encore du gaz chlorhydrique à la pression de 76, la température s'élève jusqu'à 110°, température à laquelle distille un produit dont la composition est sensiblement représentée par la formule



La densité de ce dernier acide est 1,10°. Mais en distillant la dissolution à une autre température et à une autre pression, on obtiendrait un produit de composition un peu différent.

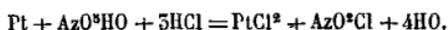
L'acide chlorhydrique n'est donc pas seulement soluble dans l'eau comme l'ammoniaque, mais il contracte avec elle de véritables combinaisons. On comprend alors pourquoi l'acide chlorhydrique gazeux ou très-concentré est fumant à l'air. Le gaz libre ou qui se dégage de la dissolution arrivant dans l'air, en absorbe la vapeur et constitue avec elle un produit moins volatil que l'eau, et qui, par conséquent, peut se condenser en produisant des fumées.

254. **Action de l'acide chlorhydrique sur les métaux.** —

L'acide chlorhydrique n'agit pas sur les métalloïdes; mais on se sert de sa dissolution pour dissoudre des métaux tels que le zinc, le fer et l'étain; il se forme un chlorure qui reste dissous et il se dégage de l'hydrogène. Le cuivre, le plomb, le mercure, l'argent, l'or et le platine ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique.

255. **Eau régale.** — L'or et le platine ne sont donc dissous par aucun acide simple, mais on peut facilement les dissoudre dans un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique qui transforme ces métaux en chlorures solubles. Il se dégage en même temps des vapeurs rougâtres très-dangereuses à respirer, qui sont principalement formées d'un composé oxygène et chloré de l'azote AzO^2Cl . Ce mélange était anciennement connu sous le nom d'*eau régale* à cause de sa propriété de dissoudre l'or qui était le roi des métaux pour les alchimistes.

On peut représenter par la formule suivante, l'action de l'eau régale sur le platine.



256. **Composition de l'acide chlorhydrique.** — On prend deux flacons d'égale capacité (*fig. 72*); le col de l'un a été usé à l'émeri, de

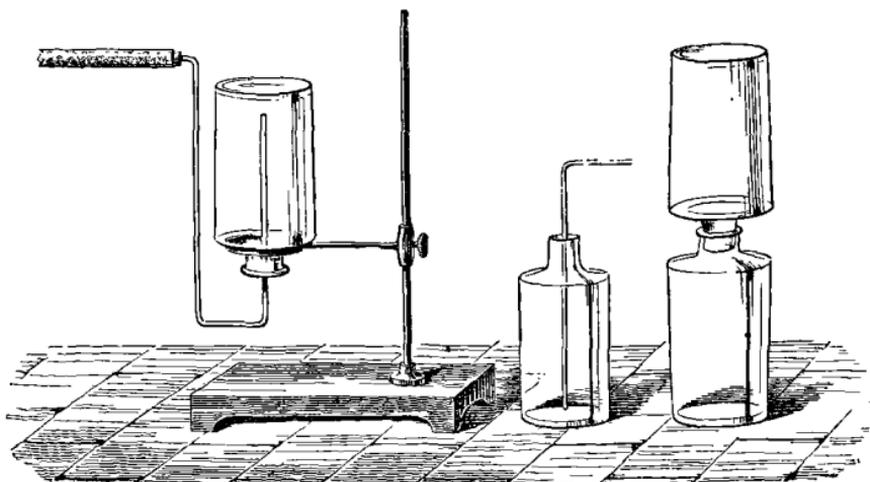


Fig. 72.

manière à pouvoir être fermé exactement par l'autre. On remplit l'un des flacons de chlore sec, à la manière ordinaire, et l'autre d'hydrogène. Pour cela, on fait arriver l'hydrogène dans le flacon dont le col est tourné en bas, par un tube abducteur qui monte jusqu'à la partie

supérieure. On chasse ainsi peu à peu l'air beaucoup plus lourd que l'hydrogène. On réunit ensuite les deux parties de l'appareil.

Les deux gaz se mélangent d'abord, et se combinent peu à peu sous l'influence de la lumière diffuse ; quand la teinte du chlore a presque disparu, on expose l'appareil aux rayons directs du soleil, qui terminent la combinaison sans aucune explosion. On ouvre alors les vases sous le mercure et on reconnaît que le volume n'a pas varié. Il ne reste pas trace de chlore ou d'hydrogène, car le mercure ne subit aucune altération, et le gaz est complètement absorbé par l'eau. Il en résulte donc que l'acide chlorhydrique est formé de chlore et d'hydrogène à volumes égaux et sans condensation.

257. **Usages.** — L'acide chlorhydrique sert surtout à préparer le chlore dans la fabrication des chlorures de chaux, de l'eau de Javel, du chlorate de potasse, etc. On l'emploie pour dissoudre et décaper les métaux, tels que le fer, le zinc, l'étain, et pour fabriquer la gélatine ; enfin c'est un des réactifs les plus employés par les chimistes.

258. **Préparation industrielle de l'acide chlorhydrique.** — La préparation industrielle de l'acide chlorhydrique ne diffère pas au fond

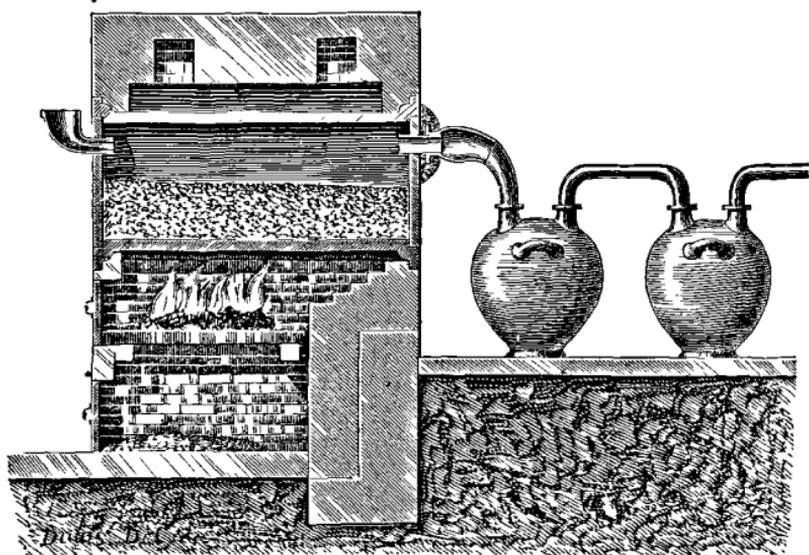


Fig. 73.

de celle que nous avons déjà indiquée (250). Seulement, le mélange de sel et d'acide sulfurique est chauffé dans des cornues en fonte (fig. 73), où l'acide arrive par un entonnoir qu'on remplace par un bouchon mé-

tallique pendant la distillation ; le gaz se rend dans des bonbonnes ou bouteilles en grès, contenant l'eau où il se dissout. On obtient ainsi une dissolution marquant 21 à 22° de l'aréomètre de Baumé, et contenant 40 p. 100 d'acide anhydre ; c'est l'acide du commerce. On prépare aujourd'hui l'acide chlorhydrique dans des fours où l'on opère d'une manière continue ; nous renvoyons le lecteur pour le détail de ces opérations industrielles au *Traité de chimie industrielle* de M. Payen.

BROME Br = 80.

Le brome existe à l'état de bromures divers dans toutes les eaux salées avec de petites quantités d'iodures. Il a été découvert, en 1826, par M. Balard dans les eaux mères des marais salants du Midi. On le retire aujourd'hui comme l'iode des eaux mères des soudes de varechs.

259. **Propriétés.** — Liquide noir ; sous une mince épaisseur, il est d'une couleur rouge hyacinthe, d'une odeur éminemment pénétrante et repoussante, analogue à celle du chlore ; sa densité est 2,97, il cristallise à $-7^{\circ},3$ en une masse d'un gris de plomb foncé ; il bout à 63° , mais donne déjà d'abondantes vapeurs de couleur rougeâtre à la température ordinaire. Sa densité à l'état de vapeur est 5,93. Peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'éther.

Le brome, même en vapeur, attaque vivement la peau et les muqueuses : aussi est-il très-dangereux à respirer.

Le brome se comporte exactement de la même manière que le chlore vis-à-vis des autres corps, et produit des composés pour la plupart si analogues aux composés chlorés, qu'aucun caractère extérieur ne peut les distinguer.

IODE I = 127.

L'iode a été découvert en 1811 par Courtois, salpêtrier de Paris, dans les eaux mères des soudes de varechs ; mais c'est Gay-Lussac qui fit connaître sa véritable nature et ses propriétés en 1813.

260. **Propriétés.** — Corps solide, d'un noir grisâtre, opaque, doué d'un éclat semi-métallique. Il cristallise facilement en volumineux octaédres rhomboédriques, quand on abandonne à l'air une dissolution d'iode dans l'acide iodhydrique ; par sublimation, on l'obtient en lamelles rhomboïdales. Il fond à 107° et bout à 180° , en produisant un gaz violet

foncé, d'un poids spécifique considérable ($D=8,76$). Il émet des vapeurs très-sensibles à la température ordinaire, d'une odeur analogue à celle du chlore et d'une saveur styptique. Peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'alcool; le sulfure de carbone l'enlève à l'eau en se colorant en violet.

L'iode est vénéneux; il attaque fortement la peau et la colore en jaune. Il se comporte vis-à-vis des métalloïdes à la manière du chlore, et forme des composés correspondants. Toutefois, il a moins d'affinité pour l'hydrogène et plus pour l'oxygène que le chlore et le brome. Aussi ces deux corps chassent-ils l'iode des combinaisons qu'il forme avec l'hydrogène et la plupart des métaux.

261. Réactif de l'iode. — La propriété caractéristique la plus remarquable de l'iode est la coloration bleue indigo, que des traces de ce corps en solution dans l'eau développent au contact de l'empois d'amidon refroidi. Un excès d'amidon fait disparaître cette coloration; il en est de même de la chaleur. Vers 100° , la solution se décolore pour se colorer de nouveau par le refroidissement.

Si l'on veut reconnaître la présence de l'iode dans une solution contenant des iodures, on y ajoute un peu d'empois d'amidon et une dissolution étendue de chlore. Ce dernier chasse l'iode qui réagit sur l'amidon.

262. État naturel. — On n'a jamais rencontré l'iode à l'état de liberté, mais on le trouve dans l'eau de la mer en petites quantités, dans beaucoup de plantes et d'animaux marins, dans certaines eaux minérales. Il est alors à l'état d'iodure. On le rencontre, quoique rarement, à l'état d'iodure d'argent. L'azotate de soude naturel en contient près de 2 pour 100 à l'état d'iodure de sodium et d'iodate de soude.

L'eau de mer contient des quantités très-minimes d'iodure, mais les varechs peuvent l'accumuler dans leur organisme et devenir des sources abondantes d'iode. Il en est de même des éponges et des raies ou des morues, dont le foie surtout contient d'assez notables quantités d'iodure pour que l'huile qu'on en extrait soit un médicament iodé très-énergique.

263. Extraction industrielle de l'iode. — On extrait aujourd'hui l'iode des azotates de soude bruts ou des eaux mères des soudes de varechs.

1° Traitement des azotates de soude du Chili. On détermine par des essais préliminaires les quantités respectives d'iodates et d'iodures contenues dans la dissolution du sel. Il suffit alors d'y ajouter successivement des quantités correspondantes de dissolution d'acide sulfureux et de chlore pour précipiter d'abord l'iode des iodates, puis celui des iodures. On fait égoutter cet iode et on le distille.

2° *Traitement des eaux mères des soudes de varechs.* — A. *Extraction de l'iode.* — On traite les eaux mères des soudes de varechs par une quantité suffisante d'acide sulfurique pour neutraliser les alcalis libres, puis on les mélange avec 10 pour 100 de leur poids de manganèse, et on calcine jusqu'au rouge brun. On transforme ainsi en sulfates les sulfures et hyposulfites qui y sont contenus.

On dissout la masse dans l'eau, et dans la dissolution convenablement concentrée on fait passer un courant réglé de chlore qui déplace d'abord l'iode; celui-ci se dépose, il ne reste plus qu'à le laver à l'eau ordinaire et à le distiller.

B. *Extraction du brome.* — La liqueur contient encore alors une notable quantité de bromures, d'où l'on extrait aujourd'hui tout le brome du commerce en la distillant avec une quantité convenable de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, déterminée par des essais préalables exécutés sur une petite quantité de matière.

CHAPITRE X

CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES

Les métalloïdes ont été rangés en 4 familles naturelles par M. Dumas, d'après la manière dont ils se comportent vis-à-vis de l'hydrogène. Ce corps occupe en effet une place à part dans la classe des métalloïdes, ses propriétés le rapprocheraient plutôt des métaux.

264. **Hydrogène.** — On a placé jusqu'ici l'hydrogène dans les métalloïdes ; il y occupe une place à part ; on devrait plutôt le placer dans la classe des métaux.

De tous les gaz connus, l'hydrogène est celui qui possède le pouvoir refroidissant le plus considérable ; on le démontre en faisant passer un gaz quelconque dans un tube traversé par un fil de platine que l'on peut faire rougir au moyen d'un courant électrique. On remarque que le fil, étant porté au rouge, cesse d'être lumineux, quoique l'intensité du courant reste la même, dès que l'on remplace le gaz par de l'hydrogène. Ce fait tient à ce qu'aucun autre gaz ne possède au même degré la conductibilité pour la chaleur.

Au point de vue chimique, les ressemblances entre l'hydrogène et les métaux sont encore plus frappantes. On peut considérer l'eau comme une base, et les acides hydratés comme des sels dans lesquels l'hydrogène remplace un métal proprement dit. L'acide sulfurique, $\text{SO}^2\text{H}_2\text{O}$, par exemple, ne différerait des sulfates de cuivre et de zinc que par le remplacement du cuivre ou du zinc par l'hydrogène. On comprend alors que le zinc, qui précipite le cuivre de la dissolution de sulfate de cuivre, puisse également prendre la place de l'hydrogène dans le composé $\text{SO}^2\text{H}_2\text{O}$, en mettant ce métal gazeux en liberté. L'hydrogène, à son tour, peut déplacer d'autres métaux de leurs combinaisons ; on peut, en effet, réduire le sulfate d'argent dans sa dissolution à la température ordinaire, au moyen du gaz hydrogène comprimé.

PREMIÈRE FAMILLE. — Chlore, brome, iode, fluor.

265. Les corps de cette famille forment avec l'hydrogène des hydrides puissants, dont le type est l'acide chlorhydrique. 1 volume d'hy-

drogène s'unit à 1 volume du métalloïde pour donner 2 volumes de gaz acide.

A ce caractère essentiel, on en peut joindre d'autres moins importants, il est vrai, mais qui montrent jusqu'où va la ressemblance des corps de cette famille.

Le chlore, le brome, l'iode, ont une odeur forte et caractéristique ; ils exercent sur les organes de la respiration une action très-irritante ; ils ont une certaine tendance à se dissoudre dans l'eau, et même à contracter des combinaisons avec elle : ainsi, nous connaissons un hydrate de chlore et un hydrate de brome ; ce sont les seuls corps simples qui présentent ces propriétés.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iohydrique sont gazeux à la température ordinaire, fumants à l'air, extrêmement solubles dans l'eau, avec laquelle ils contractent des combinaisons définies. Leurs dissolutions constituent des acides énergiques, attaquant la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène.

Les composés qu'ils forment indirectement avec l'oxygène sont des acides peu stables ; ils cèdent assez facilement leur oxygène, pour que quelques-uns d'entre eux possèdent, à raison de cette propriété, un pouvoir décolorant considérable. La composition de ces acides est d'ailleurs la même.

Les chlorures, bromures et iodures métalliques sont généralement isomorphes : tels sont les iodure, bromure et chlorure de potassium, qui cristallisent ensemble, en toutes proportions, sous formes de cubes ; leurs ressemblances se manifestent dans la plupart de leurs propriétés ; ainsi le chlorure d'argent est insoluble ; il en est de même du bromure et de l'iodure d'argent ; la lumière altère également ces trois composés ; aussi les emploie-t-on tous trois dans l'art de la photographie. On se sert, pour dissoudre la partie non altérée du même dissolvant, de l'hyposulfite de soude.

Nous avons dit qu'on avait joint à cette famille si naturelle le radical hypothétique des fluorures. L'acide fluorhydrique⁴ est en effet un gaz

⁴ Pour obtenir l'acide fluorhydrique, HF1, on décompose, dans une cornue de plomb ou de platine, le fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré.



On se sert ordinairement d'un appareil en plomb, composé de trois parties s'emboîtant exactement l'une dans l'autre (fig. 74). Une d'elles forme la panse d'une cornue, l'autre, qui en forme le dôme, porte un col, qui s'engage dans la troisième, sorte de tube en U formant le récipient. On met dans la panse de la cornue un mélange de 1 partie de spath fluor, exempt de silice, et de 3 parties 1/2 d'acide sulfu-

fumant comme l'acide chlorhydrique, éminemment soluble dans l'eau, et sa dissolution est un acide énergique. Comme nous ne connaissons d'hydracides énergiques que ceux qui sont formés de 1 volume d'un radical et de 1 volume d'hydrogène, sans condensation, nous sommes naturellement conduit à attribuer à l'acide fluorhydrique la composition

rique concentré; on agite avec une spatule de bois ou mieux de platine ou d'argent, et on ajuste l'appareil, en ayant soin de recouvrir les jointures d'un lut fait

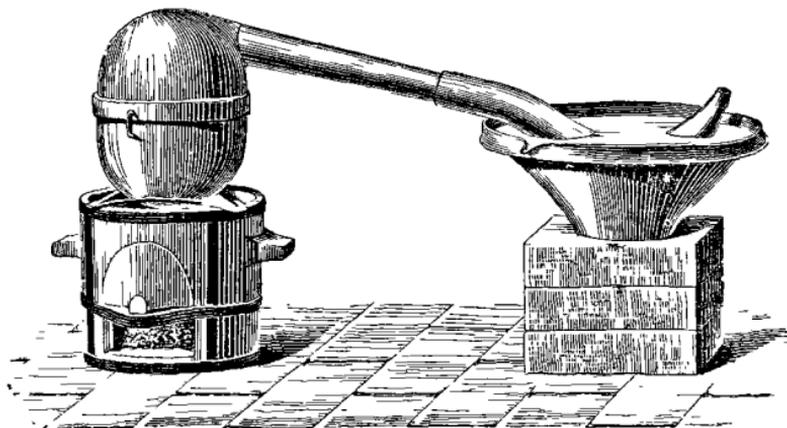


Fig. 74.

avec de la pâte d'amandes. Le récipient étant entouré d'eau glacée, on chauffe doucement la cornue : on y entend bientôt le bruit d'une ébullition causé par la distillation de l'acide fluorhydrique.

On transvase ensuite l'acide dans une petite bouteille d'argent bien fermée par un bouchon de même métal; on peut également employer des vases en gutta-percha.

Propriétés. — Le liquide ainsi obtenu est incolore, fumant, corrosif, très-volatil, d'une odeur piquante très-acide qui ne se congèle à aucune température. Il possède pour l'eau une grande affinité; il fait entendre le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau, quand on le verse dans ce liquide; la chaleur dégagée va jusqu'à produire l'ébullition.

On ne doit le manier qu'avec la plus grande précaution; il produit sur la peau des ampoules qui se remplissent de pus et qui deviennent durant plusieurs jours la source de douleurs très-intenses. Sa vapeur est tout aussi dangereuse, et encore plus, si elle s'introduit dans les organes de la respiration. Étendu de beaucoup d'eau, il cesse d'être fumant et devient d'un maniement facile; il est même sans action sur la peau.

Il est sans action sur les métaux précieux, or, platine, argent; mais il attaque tous les autres. Il a la propriété caractéristique d'attaquer et même de dissoudre la silice, avec laquelle il peut former du fluorure de silicium gazeux et de l'eau :



Application à la gravure du verre. — On utilise cette propriété pour graver sur les verres, qui sont toujours composés de silicates. On fait fondre en-

de l'acide chlorhydrique, et à placer le fluor dans la famille du chlore.

La stabilité des composés oxygénés des corps de cette famille varie à l'inverse des composés hydrogénés. C'est-à-dire qu'on ne connaît aucun composé oxygéné du fluor, que l'acide chlorique est moins stable que les acides bromique et iodique, tandis que l'acide fluorhydrique est au contraire le plus stable des hydracides de ce groupe de métalloïdes qu'on peut, au point de vue de ces deux ordres de propriétés, ranger dans l'ordre suivant : *fluor, chlore, brome et iode*.

Nous voyons, en effet, l'iode et le brome chasser le chlore de ses combinaisons oxygénées, tandis que le chlore décompose l'acide bromhydrique et plus facilement encore l'acide iodhydrique que le brome peut également décomposer.

C'est aussi l'ordre des équivalents, en commençant par le plus léger ; c'est également l'ordre de volatilité, de densité, de coloration, etc.

Le tableau suivant met en évidence cette gradation de propriétés.

	FLUOR F1	CHLORE Cl	BROME Br	IODE I
État physique à la température ordinaire.	Inconnu	Gaz verdâtre	Liquide rouge et transpar.	Solide gris d'acier.
Densité à l'état solide ou liquide.	—	1,55 (liquide)	5 (liquide)	5 (solide).
Densité de vapeurs.	»	2,5	4,4	8,7
Point d'ébullition.	»	— 50°	65°	126
Équivalent.	19	53,5	80°	127

Le brome est donc intermédiaire par ses propriétés physiques entre le chlore et l'iode, comme par l'ensemble de ses propriétés chimiques. Il en est de même des bromures métalliques, dont la solubilité, la vola-

semble 5 parties de cire et 1 partie d'essence de térébenthine; on en coule sur le verre que l'on veut graver une couche de 1/2 millimètre d'épaisseur environ. Cette couche solidifiée et refroidie, on grave avec un stylet le dessin qu'on veut avoir, en mettant le verre à nu sous l'extrémité de la pointe. On expose alors le verre à la vapeur d'acide fluorhydrique. A cet effet, on met dans une caisse en plomb du spath fluor pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré, et après l'avoir recouverte du verre à graver, on chauffe doucement la caisse; la vapeur se dégage, l'opération est terminée quelques minutes après. On retire le verre, on le chauffe doucement et on enlève le vernis fondu en le frottant avec un linge fin.

On obtient de cette manière des traits opaques et très-visibles; les traits seraient plus transparents si, au lieu d'exposer le verre à l'action des vapeurs, on le couvrait un instant d'acide fluorhydrique étendu de 5 ou 6 volumes d'eau. Dans ce cas, il vaut mieux recouvrir le verre de vernis copal que de cire.

tilité, la coloration, la densité, etc., sont toujours intermédiaires entre celles des chlorures et des iodures correspondants.

Si le fluor appartient réellement à la famille du chlore, l'inspection seule de ce tableau permet de prévoir ses principales propriétés physiques. Ce serait un gaz peu coloré, difficile à liquéfier ; son affinité énergétique pour l'hydrogène nous permettrait également de prévoir ses affinités chimiques importantes. Ainsi le fluor décomposerait probablement l'eau à la température ordinaire pour former de l'acide fluorhydrique ; il pourrait donc être fumant à l'air, et il serait nécessairement très-dangereux à respirer.

Le fluor possède pour le silicium et le bore et pour certains métaux une affinité qu'on ne retrouve pas chez le chlore, le brome et l'iode. Nous avons vu en effet l'acide fluorhydrique attaquer la silice et l'acide borique, en donnant de l'eau et des fluorures de silicium ou de bore. L'acide chlorhydrique et ses congénères sont sans action sur ces corps.

Les minéralogistes ont été conduits à admettre que c'est à l'état de fluorures que la plupart des matières minérales contenues dans les filons y ont été amenées des profondeurs du sol. Ces raisons font naturellement placer le fluor un peu à part dans la famille du chlore.

DEUXIÈME FAMILLE. — Oxygène, soufre, sélénium, tellure.

266. Caractère principal. — Un volume de vapeur de l'un de ces métalloïdes s'unit à 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes de vapeur d'un composé faiblement acide, ou tout au moins pouvant, comme l'eau, jouer le rôle d'acide faible. Cette famille doit, d'ailleurs, se subdiviser en deux groupes ; l'un comprenant le soufre, le sélénium et le tellure, l'autre comprenant l'oxygène.

Les analogies du soufre, du sélénium¹ et du tellure² sont très-étroites ; les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique sont des gaz combustibles peu solubles dans l'eau, d'une odeur caractéristique et repoussante ; les sulfures, les tellures et les séléniures se trouvent fréquemment associés dans la nature, parce qu'ils sont isomorphes. Enfin, ces métalloïdes brûlent directement dans l'oxygène, en donnant naissance à des produits gazeux ou volatils, d'une odeur suffocante, qui

¹ Le sélénium a été découvert, en 1817, par Berzelius.

² Le tellure a été découvert, en 1782, par Müller de Reichensten. On le trouve rarement à l'état natif, ordinairement il est combiné à l'or, à l'argent et au bismuth.

résultent de l'union de 1 volume de vapeur de métalloïde avec 2 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes; ce sont les acides sulfureux, sélénieux, tellureux. On peut obtenir des acides plus oxygénés et bien plus énergiques avec ces trois métalloïdes; ce sont les acides sulfuriques SO_5 , sélénique SeO_5 , et tellurique TeO_5 . Ces trois corps forment des sels isomorphes entre eux. Enfin le soufre et le sélénium peuvent être substitués partiellement l'un à l'autre dans les acides de la série thionique.

L'oxygène présente des propriétés spéciales dépendant du rôle particulier et important qu'il joue dans la nature; mais, au point de vue chimique, il peut, dans beaucoup de cas, être remplacé par le soufre; aussi ce dernier a-t-il pu être appelé avec raison, par M. Dumas, un oxygène solide.

Nous avons vu, en effet, que les métaux et le charbon (102) peuvent brûler dans la vapeur de soufre, à une température convenable, comme ils le font dans l'oxygène, en dégageant de la chaleur et de la lumière. Les produits des deux combustions sont d'ailleurs comparables. Le phosphore forme avec le soufre divers composés parmi lesquels on rencontre PhS^5 et PhS^6 qui sont des composés acides, c'est-à-dire capables de s'unir aux sulfures alcalins. Le soufre, dans ces composés analogues des phosphites et des phosphates, remplace l'oxygène que contiennent ceux-ci. Il serait facile de multiplier ces exemples.

Le tableau suivant résume les propriétés physiques importantes des corps de cette famille; il montre comment l'équivalent croît avec la fixité des corps.

	OXYGÈNE O	SOUFRE S	SÉLÉNIUM Se	TELLURE Te
Apparence	Gaz incolore	Solide jaune citron	Solide rouge brun	Solide d'asp. métallique.
Densité à l'état solide. . .	»	2,03	4,8	6,253
Densité de vapeur.	1,1058	2,2	5,6	8,95
Point de fusion.	»	100°	217°	550°
Point d'ébullition.	»	400°	700°	rouge vif.
Équivalents.	8	16	59,75	64,5

TROISIÈME FAMILLE. — Azote, phosphore, arsenic.

267. Le caractère fondamental des corps de cette famille est encore tiré de la manière dont ils se comportent vis-à-vis de l'hydrogène.

Un volume de gaz s'unit à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 vo-

lumes d'un gaz pouvant jouer le rôle de base; c'est l'ammoniaque. L'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié diffèrent un peu par leur composition de l'ammoniaque; en effet, 2 volumes de l'un de ces gaz contiennent seulement 1/2 volume de vapeur de phosphore ou d'arsenic pour 3 volumes d'hydrogène. Il y a donc là une anomalie singulière, qu'on avait espéré faire disparaître en prenant la densité de vapeur du phosphore ou de l'arsenic à une température très-élevée; mais l'expérience n'est point venue confirmer cette conjecture, rendue encore plus probable par le résultat des expériences de MM. Deville et Troost sur la densité de la vapeur de soufre à 1000°. On est donc en droit de se demander, avec M. Deville, si l'azote ne double pas de volume en sortant de ses combinaisons; on s'expliquerait alors facilement l'énergie d'action de certains produits détonants de l'azote, que de légères influences peuvent décomposer (chlorure, iodure d'azote).

Quoi qu'il en soit, l'ammoniaque, le phosphure gazeux d'hydrogène et l'hydrogène arsénié doivent être considérés, par l'ensemble de leurs réactions, comme des produits très-analogues. On démontre que l'hydrogène phosphoré PhH^5 se comporte comme une base, en l'unissant aux acides bromhydrique et iodhydrique avec lesquels il donne des produits cristallisés en cubes comme le chlorhydrate d'ammoniaque. L'hydrogène arsénié ne se combine pas aux hydracides.

L'azote diffère par plusieurs particularités du phosphore et de l'arsenic; il ne se combine pas directement avec l'oxygène, tandis que le phosphore et l'arsenic éprouvent dans ce gaz une combustion très-vive. Si l'azote et l'oxygène pouvaient facilement entrer en combinaison, l'atmosphère qui entoure notre globe ne pourrait continuer d'exister, l'électricité ou la chaleur dégagée dans les combustions qui s'effectuent à la surface du sol aurait naturellement entraîné la transformation de l'atmosphère en produits délétères pour tous les êtres qui y respirent. L'azote doit donc, comme le fluor et l'oxygène dans les familles précédentes, être mis un peu à part dans la famille qui nous occupe.

Le phosphore et l'arsenic se ressemblent au contraire presque en tous points. Les phosphates et les arséniates naturels, qui sont très-nombreux, se trouvent ordinairement associés en toutes proportions; leurs formes cristallines sont, d'ailleurs, identiques. C'est en étudiant ces composés que Mitscherlich fit sa remarquable découverte de l'isomorphisme.

Nous résumons les propriétés physiques de ces corps dans le tableau suivant :

	AZOTE Az	PHOSPHORE Ph	ARSENIC Az
État physique à la température ordinaire.. . . .	Gaz incolore.	Solide	Solide à aspect métallique.
Densité.	»	1,84 à 1,92	5,65
Densité de vapeurs.	0,9714	4,526	10,2
Point de fusion.	»	44	»
Point d'ébullition.	»	290	Au rouge naiss ^t .
Equivalent.	14	31	75

QUATRIÈME FAMILLE. — Carbone, bore, silicium.

268. Le carbone forme avec l'hydrogène un nombre considérable de carbures d'hydrogène, mais si l'on prend celui qui renferme le moins de carbone, l'hydrogène protocarboné, on trouve qu'il contient un volume d'hydrogène double du sien ; il en est de même pour l'hydrogène silicié. On n'a pas découvert jusqu'ici de composé hydrogéné du bore.

Mais c'est surtout dans les propriétés physiques qu'on trouve les analogies les plus grandes entre ces divers corps. Ils sont beaucoup plus fixes que les autres métalloïdes, qui sont tous facilement réductibles à l'état de vapeurs quand ils ne sont pas gazeux ; on n'a pas volatilisé jusqu'ici le bore et le silicium, et ce n'est que sous l'influence d'une pile de 500 éléments que Despretz a réduit le charbon en vapeurs. On peut considérer le bore et le carbone comme infusibles, le silicium seul passe de l'état liquide à la température de fusion de la fonte.

Le bore, le silicium et le carbone peuvent exister à l'état amorphe sous lequel ils sont altérables, et à l'état cristallisé sous lequel ils opposent, au contraire, une très-grande résistance à la plupart des agents chimiques. Leur dureté est alors extrêmement considérable. Le diamant est, en effet, le plus dur de tous les corps ; il n'est rayé que par sa propre poussière ou par celle du bore cristallisé, qui est cependant moins dur que lui.

Le charbon, le bore et le silicium n'ont qu'une seule espèce de dissolvants, ce sont les métaux fondus ; encore faut-il ajouter que le charbon ne se dissout que dans la fonte de fer, qui le laisse déposer sous forme de graphite par refroidissement ; les deux autres se dissolvent dans plusieurs métaux, et notamment dans l'aluminium.

Les ressemblances chimiques du carbone, du bore et du silicium sont

peu nombreuses. On peut remarquer néanmoins que ce sont, de tous les métalloïdes, ceux qui se combinent le plus facilement à l'azote et qui forment avec lui les composés les plus stables : le bore amorphe s'unit même directement à ce gaz, en dégageant de la chaleur et de la lumière. Ces azotures sont également remarquables par leur résistance à la chaleur. Le cyanogène ou azoture de carbone⁴ ne se décompose qu'à une température très-élevée, les azotures de bore et de silicium sont indécomposables.

Le bore et le silicium présentent un parallélisme presque complet dans l'ensemble de leurs composés. Les acides borique et silicique sont les deux seuls acides *vitriifiables* connus, c'est-à-dire capables de fournir, en s'unissant aux bases, des matières dures, transparentes, que les agents atmosphériques ne modifient pas. Le fluor forme avec ces deux métalloïdes des gaz remarquables, très-fumants à l'air (fluorure de silicium, fluorure de bore). Il en est de même dans leur manière d'agir vis-à-vis du chlore et du soufre.

269. **Remarque.** — Les corps que nous avons dû ranger un peu à part, dans les familles qui les comprennent, le charbon, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène, sont les éléments essentiels de toute matière organisée ; ils constituent, par leur mélange ou leur combinaison, l'air, l'eau, l'ammoniaque, l'acide carbonique, qui servent à l'accomplissement des phénomènes naturels les plus importants. Il est donc naturel qu'ils diffèrent par quelques caractères saillants des autres corps qui s'en rapprochent le plus. On doit donc plutôt s'étonner qu'il ait été possible de trouver, entre ces corps et les métalloïdes que nous rapprochons d'eux, une communauté de propriétés chimiques de l'importance de celles qui ont servi de base à la classification.

270. **De l'atomicité des métalloïdes.** — Si l'on admet l'existence des atomes, on est naturellement conduit à supposer que les gaz contiennent le même nombre d'atomes sous le même volume. De cette hypothèse et des faits précédemment établis, il résulte qu'un atome de

⁴ Le cyanogène, C²Az, est un corps très-remarquable qui se comporte comme un corps simple, il s'unit en effet, comme le chlore à l'hydrogène volume à volume sans condensation, pour donner naissance à l'acide cyanhydrique (acide prussique), C²AzH, corps volatil qui est un des poisons les plus violents que l'on connaisse. Découvert par Gay-Lussac, en 1814, qui lui a donné le nom de cyanogène (de κυανος, bleu), parce qu'il existe combiné au fer dans le bleu de Prusse.

On obtient le cyanogène en chauffant le cyanure de mercure qui se décompose en mercure métallique et en cyanogène gazeux, dont l'odeur excessivement vive et pénétrante rappelle celle du kirsch. Sa densité est 1,806. Gaz liquéfiable, soluble dans l'eau, l'alcool, qui brûle avec une belle flamme pourpre caractéristique, en donnant de l'acide carbonique et de l'azote.

chlore, d'oxygène et d'azote ne s'unissent pas à un même nombre d'atomes d'hydrogène pour former l'acide chlorhydrique, l'eau et l'ammoniaque. Un atome de chlore prenant un seul atome d'hydrogène, un atome d'oxygène en prend deux; un atome d'azote, trois. C'est ce que l'on exprime depuis quelques années, en disant que le chlore est un élément monoatomique, l'oxygène, un élément diatomique et l'azote un élément triatomique.

Nous ne connaissons pas la densité de vapeur du carbone, la composition en volume des carbures nous est donc inconnue; mais si nous remarquons que l'hydrogène protocarboné contient le double de son volume d'hydrogène, tandis que l'ammoniaque, qui renferme un élément triatomique, en contient une fois et demie son volume; l'eau formée d'un élément diatomique, son volume, et l'acide chlorhydrique formé de deux éléments monoatomiques en contient seulement la moitié, nous serons naturellement conduits à supposer que le carbone est tétratomique. On pourra écrire alors la formule de l'hydrogène carboné $C'H^4$, C' ayant une valeur double de celle que nous avons attribuée à C . La substitution du nouvel équivalent du carbone $C' = 2C = 12$ dans les formules entraînerait seulement le dédoublement de l'exposant du carbone.

On pourrait croire alors que la classification de M. Dumas groupe les métalloïdes en éléments monoatomiques, diatomiques, triatomiques et tétratomiques, l'hydrogène étant lui-même monoatomique; mais cette conséquence n'est malheureusement pas absolue, elle est relative seulement à l'ordre de combinaisons qui a servi à établir cette classification. En effet, l'iode qui se combine à l'hydrogène à volumes égaux peut se combiner avec le chlore dans le rapport de 1 volume d'iode pour 3 de chlore; monoatomique dans le premier cas, l'iode serait triatomique dans le second; l'azote triatomique dans l'ammoniaque serait pentatomique dans le chlorhydrate d'ammoniaque (AzH^4Cl). Cela revient à dire qu'un volume d'un même corps peut se combiner avec des volumes différents d'un même élément ou d'éléments différents, c'est ce que les lois de Gay-Lussac et des propositions multiples nous ont appris depuis le commencement de ce siècle.

LIVRE DEUXIÈME

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX ET ALLIAGES

271. **Éclat et conductibilité des métaux.** — Les métaux sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité; ils possèdent, lorsqu'ils sont polis, un éclat particulier, que l'on désigne sous le nom d'*éclat métallique*. Ces propriétés se constatent facilement sur les métaux en masses suffisantes pour être façonnées sous forme de lames ou de fils. Les toiles métalliques sont employées dans la construction de la lampe des mineurs de Davy (157) à raison de leur conductibilité pour la chaleur; la conductibilité des métaux pour l'électricité les fait utiliser sous forme de fils, pour transmettre l'électricité à des distances considérables (fils des télégraphes électriques). Il n'en est plus de même si les métaux sont en poudre. L'or, précipité de ses dissolutions par les moyens chimiques, perd sa belle couleur, en même temps que sa grande conductibilité pour la chaleur et l'électricité. Mais il est facile de lui rendre son éclat en frottant sa poussière sur un corps dur, sur un mortier d'agate, par exemple, un pilon de porcelaine ou un morceau d'acier poli; il reprend également de la conductibilité pour la chaleur et l'électricité à mesure que sa masse devient plus compacte et présente moins de solution de continuité.

272. **Basicité de leurs oxydes.** — On a rangé dans la classe des métaux des corps simples qui n'ont pu être suffisamment agglomérés jusqu'ici pour présenter ces propriétés physiques, parce qu'ils donnaient naissance, en se combinant à l'oxygène, à un ou plusieurs composés basiques, c'est-à-dire capables de s'unir aux acides pour former des sels.

Il n'existe, en effet, aucun métal bien caractérisé (or, argent, cuivre, fer, etc.) qui ne puisse donner naissance au moins à un oxyde basique, tandis qu'aucun métalloïde ne possède cette propriété. Aussi les chimistes l'ont-ils prise pour caractère principal et distinctif des métaux. L'étude plus approfondie des métaux terreux (aluminium, glucinium, etc.) est venue confirmer cette règle; ces corps, qu'on supposait dépourvus de tout éclat métallique et de conductibilité, les possèdent, quand ils ont été fondus au même degré que les métaux usuels.

273. Définition du métal. — En résumé, les métaux sont des corps simples qui peuvent, en se combinant à l'oxygène, donner naissance à un ou plusieurs composés basiques; le plus souvent ils possèdent un éclat particulier et sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

On comprendra facilement que nous attachions plus d'importance à un caractère chimique, dépendant de la nature de la matière constitutive du corps, qu'à des caractères purement physiques, dépendant seulement de l'arrangement des particules de cette matière.

274. Propriétés physiques. — Les propriétés physiques des métaux sont, au contraire, de la plus grande importance au point de vue de leurs applications industrielles; il convient donc de les examiner avec quelques détails.

Les métaux sont ordinairement solides; on ne connaît jusqu'ici qu'un seul métal liquide à la température ordinaire, c'est le mercure. Ils sont susceptibles de cristalliser, le plus grand nombre affecte alors la forme cubique; le bismuth et l'antimoine appartiennent, au contraire, au système rhomboédrique.

275. Opacité. — Examinés sous une épaisseur suffisante, tous les métaux sont opaques; il n'en est plus de même quand on les prend en lames très-minces. On le démontre en appliquant avec soin une feuille d'or battu contre une lame de verre, on peut voir à travers; la lumière qu'elle laisse passer possède une belle couleur verte complémentaire de la couleur de la lumière réfléchie à la surface de l'or. Le fer obtenu en réduisant du chlorure de fer par l'hydrogène se dépose sur les parois du tube en couches continues assez minces pour être parfois transparentes.

276. Couleur. — Peu de métaux sont colorés, l'or est coloré en jaune, le cuivre en rouge, le strontiane a une couleur jaunâtre; les autres métaux tirent sur le blanc, quoique avec des nuances variées. Ainsi l'argent est jaunâtre, le fer gris, le zinc bleuâtre.

On peut modifier singulièrement ces apparences, en faisant réfléchir

plusieurs fois un même faisceau de rayons lumineux sur la surface d'un même métal, comme l'a montré Benedict Prevost. On trouve ainsi que l'argent est jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate ; on s'explique ce phénomène, si l'on remarque que les rayons lumineux tombant sur un métal y sont en partie absorbés, en partie réfléchis ; ce sont ces derniers qui nous donnent, en arrivant à l'œil, la sensation de la couleur des corps. Par des réflexions multiples d'un même faisceau, on élimine la lumière blanche mélangée à la lumière réfléchie, et celle-ci apparaît alors avec sa nuance propre.

277. **Densité.** — La densité des métaux est très-variable ; les métaux alcalins sont plus légers que l'eau, tous les autres sont plus lourds. Les métaux communs ont une densité qui varie de 7 à 9 environ, les métaux à équivalent élevé ont une densité supérieure à 10 et pouvant s'élever jusqu'à 23.

Platine.	{ fortement écroui..	25,00	Cuivre fondu.	8,78
	{ fondu.	21,15	Cadmium.	8,60
Or.	{ écroui.. . . .	19,56	Fer.	7,78
	{ fondu.	19,25	Étain.	7,29
Mercure.	{ solide à — 42°.	14,40	Zinc fondu.	6,86
	{ liquide à 0°.	19,59	Aluminium.	2,56
Palladium.		11,80	Sodium.	0,97
Plomb.		11,55	Potassium.	0,86
Argent.		10,40	Lithium.	0,59

278. **Fusibilité.** — Tous les métaux, excepté l'osmium, ont été fondus, quelques-uns à des températures exceptionnellement élevées, comme le platine, le rhodium et l'iridium ; d'autres aux plus hautes températures que l'on puisse atteindre dans les foyers ordinaires (fer, nickel, cobalt) ; mais le plus souvent la fusion d'un métal est une opération facile à effectuer, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

	Température de fusion.
Mercure.	— 59°
Potassium.	+ 55°
Sodium.	90°
Étain.	228°
Bismuth.	264°
Plomb.	355°
Cadmium.	560°
Zinc.	410°
Antimoine.	450°
Aluminium.	rouge
Argent.	1000° (rouge vit)
Cuivre.	1100°
Or.	1250°
Fonte (fer carburé).	1250°
Fer forgé.	1500° (?) (blanc éblouissant)
Platine.	2000° (?)
Iridium.	2500° (?)

279. **Volatilité.** — Plusieurs métaux sont assez volatils pour qu'on puisse utiliser cette propriété pour les extraire de leurs minerais ou pour les séparer des autres métaux. Tels sont le mercure, le cadmium, le potassium, le sodium, le magnésium et le zinc.

Le mercure bout à 360°
Le cadmium à 860°
Le potassium au rouge

Le sodium au rouge
Le zinc à 1040°
Le magnésium vers 1040°

D'autres, comme le plomb, l'argent et l'or, sont sensiblement volatils quand on les chauffe au-dessus de leur point de fusion ; il en résulte souvent dans la pratique une perte notable, mais ils ne peuvent néanmoins être distillés. Il n'est aucun métal qui soit absolument fixe, le platine lui-même a pu être volatilisé. (H. Sainte-Claire Deville.)

280. **Conductibilité pour la chaleur.** — Si l'on représente par 1000 le pouvoir conducteur de l'argent, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui traverserait dans l'unité de temps l'unité de surface de ce métal, on pourra représenter par les chiffres suivants le pouvoir conducteur des métaux usuels.

Argent.	1000	Zinc.	195	Plomb.	85
Cuivre.	756	Étain.	145	Platine.	84
Or.	552	Fer.	119	Bismuth.	18

Ce tableau, donné par MM. Wiedemann et Franz, a une importance pratique considérable dans les applications industrielles de la chaleur ; il explique, par exemple, pourquoi l'on fait usage du cuivre, malgré son prix élevé, de préférence au fer, quand il s'agit d'évaporations ou de distillations rapides.

L'aluminium prendrait place, dans ce tableau, probablement après l'or.

281. **Conductibilité électrique.** — La conductibilité électrique des métaux a été étudiée par plusieurs physiciens, et notamment par M. Ed. Becquerel, à qui nous empruntons le tableau suivant, qui fait connaître le rapport des longueurs des fils de même section, qui, mis entre les deux pôles d'une même pile, produisent le même affaiblissement dans l'intensité du courant.

	Métal recuit.	Métal écroui.		Métal recuit.	Métal écroui
Argent.	100,00	95,45	Palladium.	»	15,98
Cuivre.	91,44	89,08	Fer.	12,25	12,12
Or.	35,46	64,59	Plomb.	»	8,25
Cadmium.	»	24,57	Platine.	8,15	8,04
Zinc.	»	24,16	Mercure.	»	1,50
Étain.	»	15,66			

282. Capacité calorifique. — On désigne sous ce nom la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids d'un métal pour élever sa température de 0° à 1°. Nous indiquons dans le tableau suivant les chaleurs spécifiques des métaux les plus faciles à obtenir à l'état de pureté.

Métaux.	Chaleurs spécifiques.	Métaux.	Chaleurs spécifiques.
Fer.	0,1158	Plomb.	0,0514
Zinc.	0,0955	Platine.	0,0524
Cuivre.	0,0954	Or.	0,0524
Cadmium.	0,0567	Potassium.	0,1696
Argent.	0,0570	Mercure.	0,0553

Métaux.	Chaleur spécifique.	Équivalent.	Produit.
Fer.	0,1158 ×	28	= 5,1864
Zinc.	0,0955 ×	52,75	= 5,1276
Cadmium.	0,0567 ×	56	= 5,1752
Plomb.	0,0514 ×	103,75	= 5,2599

Ces exemples, qu'on peut multiplier, établissent clairement la loi ; pour les métaux précédemment indiqués, les seules exceptions sont présentées par l'argent et le potassium :

Métaux.	Chaleur spécifique.	Équivalent.	Produit.
Argent.	0,0570 ×	108	= 6,156
Potassium.	0,1696 ×	59	= 6,574

mais on voit alors que le produit obtenu est sensiblement double des produits précédents ; on rentrerait donc dans la règle générale si l'on prenait pour équivalent de l'argent et du potassium la moitié des nombres 108 et 59. Rien, dans les analogies chimiques, ne s'oppose à un tel changement.

285. Interprétation théorique de la loi de Dulong et Petit. — Si l'on admet l'existence des atomes dans les corps, il est tout naturel de supposer que leurs poids respectifs sont proportionnels aux équivalents (un atome de plomb pesant 103,75, un atome de fer qui peut le remplacer pèse 28, etc.) ; il en résulte que *les atomes des différents métaux (et plus généralement des corps simples) ont la même chaleur spécifique*, puisqu'il faut la même quantité de chaleur pour élever de un degré le poids de cet atome.

284. Malléabilité. — Les métaux s'emploient souvent à l'état de lames ou de fils ; le degré de ténuité qu'ils peuvent atteindre sous ces formes dépend de leur *malléabilité*, de leur *ductilité* et de leur *ténacité*.

On dit qu'un métal est d'autant plus malléable qu'il subit plus facilement le travail du marteau ou la pression du laminoir ; sous le rapport

de cette propriété, les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant :

Or,	Platine,
Argent,	Plomb,
Aluminium,	Zinc,
Cuivre,	Fer,
Étain,	Nickel.

285. **Ductilité.** — C'est la faculté que possèdent les métaux de pouvoir s'étirer en fils plus ou moins fins. On peut ranger les métaux usuels dans l'ordre suivant, l'or étant le plus ductile.

Or,	Cuivre,
Argent,	Zinc,
Platine,	Étain,
Aluminium,	Plomb.
Fer,	

Il ne faut pas s'étonner de voir le plomb, si mou et si facile à laminer, s'étirer en fils avec tant de difficulté. La raison de ce fait est bien simple. Pour faire un fil fin, on fait passer un fil plus gros, en le soumettant à une traction convenable, à travers une série de trous, de plus en plus fins, pratiqués dans une plaque d'acier fondu appelée *filière*. Quand le fil devient très-fin, il peut se faire que la traction nécessaire pour l'étirer dépasse sa résistance à la rupture ou sa *ténacité*, le fil se brise alors quand on veut le faire passer à la filière. On voit donc que la *ductilité* dépend, dans une certaine mesure, de la *ténacité*.

286. **Ténacité.** — On peut représenter la ténacité d'un fil par le nombre de kilogrammes dont il faut charger un fil de 1 millimètre carré de section pour en déterminer la rupture. On trouve ainsi :

Métaux.	Charge produisant la rupture par millim. carré de section.	Métaux.	Charge produisant la rupture par millim. carré de section.
Cobalt.	108	Argent.	21,1
Nickel.	80	Or.	16,5
Fer.	62,5	Zinc.	12,4
Cuivre.	54,4	Étain.	5,9
Platine.	31,2	Plomb.	2,4

287. **Dureté.** — Les métaux peuvent encore être envisagés au point de vue de la dureté, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle ils rayent ou sont rayés par d'autres corps. Le tableau suivant montre bien les différences présentées par les métaux au point de vue de cette propriété.

Métaux.	
Chrome. . . .	Il raye et coupe le verre.
Fer.	} Sont rayés par le verre. Ils rayent le spath d'Islande ou carbonate de chaux.
Nickel.	
Cobalt.	
Antimoine. . .	
Zinc.	
Palladium. . .	} Sont rayés par le carbonate de chaux.
Platine.	
Cuivre.	
Or.	
Argent.	
Bismuth. . . .	} Peuvent être pétris entre les doigts (sous l'huile de naphte).
Cadmium. . . .	
Etain.	
Plomb.	
Potassium. . .	
Sodium.	} Peuvent être pétris entre les doigts (sous l'huile de naphte).
Mercure.	
	Liquide à la température ordinaire.

288. **Applications.** — L'étude des propriétés physiques nous permet dès à présent de prévoir les applications dont les métaux sont susceptibles. Si nous avons besoin d'un métal dur et tenace, nous irons naturellement chercher le fer, puisque le nickel et le cobalt sont trop rares pour être utilisés avec profit. S'il faut un métal bon conducteur de l'électricité, on prendra le cuivre, toutes les fois que son prix élevé ne forcera pas à employer le fer, etc. ; pour couvrir les toits, on préférera le zinc au plomb, parce qu'il est plus dur et plus léger, etc.

Mais ce ne sont pas les seules propriétés dont il faille tenir compte : les altérations plus ou moins profondes que les métaux peuvent subir au contact des divers agents chimiques influent naturellement pour une large part sur l'usage qu'on en peut faire. Il faut donc examiner soigneusement les propriétés chimiques principales des métaux, et les classer d'après chacune d'elles, comme nous l'avons fait pour chaque propriété physique importante.

289. **Classification naturelle des métaux.** — On a vainement essayé d'établir une classification naturelle des métaux, c'est-à-dire de ranger ces corps en un certain nombre de groupes, où chaque métal posséderait un ensemble de caractères communs à tous ceux du même groupe, et bien différents de ceux des groupes voisins, comme M. Dumas a pu le faire pour les métalloïdes. On comprendra d'ailleurs toute la difficulté du sujet, si l'on remarque qu'un même métal peut donner naissance à plusieurs oxydes possédant des propriétés bien différentes, de sorte que, si l'on partait des analogies des oxydes pour classer les métaux, beaucoup d'entre eux pourraient être placés avec autant de raison dans des groupes bien différents. Quelques exemples feront mieux

ressortir cette difficulté. Le protoxyde de fer est isomorphe de la magnésie, le sesquioxyde de fer de l'alumine, le fer doit-il être placé à côté de l'aluminium ou du magnésium, qu'on ne peut évidemment rapprocher l'un de l'autre à aucun point de vue? L'embarras est bien plus grand encore pour le manganèse, qui donne un protoxyde isomorphe de la magnésie et du protoxyde de fer, un sesquioxyde isomorphe de l'alumine, un bioxyde isomorphe de l'oxyde d'étain (SnO_2), et deux acides isomorphes, l'un de l'acide sulfurique, l'autre de l'acide perchlorique; on n'a jamais songé à placer le manganèse à côté du soufre ou du chlore, on ne peut donc pas attribuer à ce caractère plus de valeur, quand il s'agira de ranger le manganèse à côté d'un autre métal.

Ce que nous dirons de l'oxygène, nous pourrions le répéter pour le soufre, ou le chlore, etc. Toutefois, comme ce dernier corps ne forme avec la plupart des métaux qu'un seul composé, il serait peut-être possible, comme le pense M. Dumas, de déduire du mode de condensation de ces chlorures, considérés à l'état de vapeurs, un moyen de grouper les métaux de manière à satisfaire aux analogies les mieux marquées. Le chlore jouerait alors vis-à-vis des métaux le rôle qu'on a attribué à l'hydrogène vis-à-vis des métalloïdes. Malheureusement nos connaissances sur la densité des vapeurs des chlorures métalliques ne sont pas encore assez complètes pour qu'on puisse aborder avec succès l'essai d'une telle classification; il faut donc se borner, dans l'état actuel de la science, à les ranger systématiquement d'après la manière dont ils se comportent vis-à-vis de quelques agents choisis parmi les plus importants.

290. Classification artificielle. — La première classification artificielle des métaux est due à Thenard; les métaux y sont groupés d'après la manière dont ils se comportent en présence de l'air et de l'eau à diverses températures, et en présence des acides; on voit sur-le-champ son importance pratique, puisque l'air, l'eau et les acides sont nécessairement les corps que nous mettrons le plus fréquemment en contact des métaux. C'est cette classification, modifiée par une connaissance plus complète des propriétés des métaux peu connus à cette époque, que nous allons exposer.

291. Division en trois classes. — Les métaux peuvent se diviser en trois classes bien distinctes: la première comprend les métaux qui s'oxydent au contact de l'air, à une température plus ou moins élevée, et dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. On peut désigner ces métaux sous le nom de *métaux communs*. La seconde classe ne comprend encore qu'un petit nombre de métaux, caractérisés par

leur inaltérabilité au contact de l'air aux températures les plus élevées, et par l'extrême difficulté que leurs oxydes, une fois formés, présentent à la réduction. Ces corps participent donc à la fois des propriétés des métaux précieux, tels que l'or et l'argent, et des propriétés des métaux communs, par la stabilité de leurs oxydes. Nous les désignerons sous le nom de *métaux intermédiaires*. La troisième classe comprendra les métaux véritablement précieux, tels que l'or et le platine, et d'autres métaux, tels que le mercure, oxydables à une température peu élevée, mais donnant des oxydes réductibles par la chaleur seule, à une température plus élevée. La première classe contient un grand nombre de métaux, différents par l'ensemble de leurs propriétés ; on la divise à son tour en cinq sections, d'après la manière dont l'air, l'eau, les acides et les bases agissent sur eux ; la deuxième classe ne comprend qu'une section ; la troisième peut être subdivisée en deux sections, l'une comprenant les métaux absolument inoxydables, l'autre les métaux oxydables dans des limites convenables de température. Voici le détail de cette classification.

PREMIÈRE CLASSE (*métaux communs*).

292. **Caractères communs.** — Ils s'oxydent à une température plus ou moins élevée. Leurs oxydes sont irréductibles (complètement du moins) par l'action de la chaleur seule.

1 ^{re} SECTION..	{	Potassium. . . Sodium. . . . Lithium. . . . Baryum. . . . Strontium. . . Calcium. . . .	}	Ils décomposent l'eau à la température ordinaire.
---------------------------	---	--	---	---

A ces métaux il faut joindre le *cæsium* et le *rubidium*, métaux alcalins, récemment découverts par MM. Kirchhoff et Bunsen.

2 ^e SECTION..	{	Magnésium.. Manganèse. .	}	Ils décomposent l'eau vers 100°.
--------------------------	---	-----------------------------	---	----------------------------------

On avait placé dans cette section l'*aluminium* et le *glucinium*, métaux de deux oxydes terreux, et par analogie les métaux inconnus ou à peu près inconnus de plusieurs autres terres, *zirconium*, *yttrium*, *thorium*, *cérium*, *lanthane*, *didyme*, *erbium*, *terbium*. Les propriétés mieux étudiées de l'aluminium et du glucinium les ont fait sortir de cette sec-

tion ; nous n'y laisserons donc les autres métaux terreux qu'à titre provisoire.

3 ^e SECTION..	<table border="0"> <tr><td>{</td><td>Fer.</td><td rowspan="7">} Décomposent l'eau vers le rouge, et à la température ordinaire en présence des acides énergiques.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Nickel.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Cobalt.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Chrome.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Zinc.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Cadmium.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Vanadium.</td></tr> <tr><td></td><td>Uranium.</td></tr> </table>	{	Fer.	} Décomposent l'eau vers le rouge, et à la température ordinaire en présence des acides énergiques.	{	Nickel.	{	Cobalt.	{	Chrome.	{	Zinc.	{	Cadmium.	{	Vanadium.		Uranium.
{	Fer.	} Décomposent l'eau vers le rouge, et à la température ordinaire en présence des acides énergiques.																
{	Nickel.																	
{	Cobalt.																	
{	Chrome.																	
{	Zinc.																	
{	Cadmium.																	
{	Vanadium.																	
	Uranium.																	
4 ^e SECTION..	<table border="0"> <tr><td>{</td><td>Tungstène.</td><td rowspan="7">} Décomposent l'eau au-dessus du rouge, mais ne la décomposent plus en présence des acides énergiques. Leur caractère principal est tiré de la tendance qu'ils ont à produire des oxydes acides, aussi peuvent-ils décomposer l'eau en présence de la potasse avec dégagement d'hydrogène.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Molybdène.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Osmium.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Tantale.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Titane.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Étain.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Antimoine.</td></tr> </table>	{	Tungstène.	} Décomposent l'eau au-dessus du rouge, mais ne la décomposent plus en présence des acides énergiques. Leur caractère principal est tiré de la tendance qu'ils ont à produire des oxydes acides, aussi peuvent-ils décomposer l'eau en présence de la potasse avec dégagement d'hydrogène.	{	Molybdène.	{	Osmium.	{	Tantale.	{	Titane.	{	Étain.	{	Antimoine.		
{	Tungstène.	} Décomposent l'eau au-dessus du rouge, mais ne la décomposent plus en présence des acides énergiques. Leur caractère principal est tiré de la tendance qu'ils ont à produire des oxydes acides, aussi peuvent-ils décomposer l'eau en présence de la potasse avec dégagement d'hydrogène.																
{	Molybdène.																	
{	Osmium.																	
{	Tantale.																	
{	Titane.																	
{	Étain.																	
{	Antimoine.																	
5 ^e SECTION..	<table border="0"> <tr><td>{</td><td>Cuivre.</td><td rowspan="3">} Ne décomposent l'eau qu'à une température très-élevée et toujours faiblement; ils ne la décomposent ni en présence des acides puissants, ni en présence des bases énergiques.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Plomb.</td></tr> <tr><td>{</td><td>Bismuth.</td></tr> </table>	{	Cuivre.	} Ne décomposent l'eau qu'à une température très-élevée et toujours faiblement; ils ne la décomposent ni en présence des acides puissants, ni en présence des bases énergiques.	{	Plomb.	{	Bismuth.										
{	Cuivre.	} Ne décomposent l'eau qu'à une température très-élevée et toujours faiblement; ils ne la décomposent ni en présence des acides puissants, ni en présence des bases énergiques.																
{	Plomb.																	
{	Bismuth.																	

DEUXIÈME CLASSE (métaux intermédiaires).

293. Ils ne s'oxydent pas sensiblement à l'air, même aux températures les plus élevées, mais leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur, et même par le charbon ou l'hydrogène seuls.

6^e SECTION.. { Aluminium..
Glucinium.. }

486. Leurs oxydes se décomposent facilement par la chaleur, et le métal est régénéré ; on la subdivise en deux sections.

7^e SECTION.. { Mercure.
Palladium.
Rhodium.
Ruthénium. } Ils s'oxydent à une température peu élevée ; mais une température plus élevée les réduit.

8^e SECTION.. { Argent.
Platine
Or.
Iridium. } Inaltérables à toutes les températures ¹.

294. **Conséquences.** — Il ressort naturellement de cette classification que les métaux des deux premières sections ne peuvent être utilisés

¹ On remarque néanmoins que l'argent volatilisé à l'aide du chalumeau à hydrogène et oxygène s'oxyde partiellement ; mais ce métal peut cependant être considéré comme *inoxydable* aux températures auxquelles il est soumis d'ordinaire.

au même titre que les métaux proprement dits, fer, cuivre, argent ou or, et ne peuvent servir qu'à raison de leurs affinités puissantes. Ce sont, en effet, des réducteurs énergiques ; on se sert, par exemple, du sodium pour extraire de leurs chlorures les métaux des terres, tels que le magnésium, l'aluminium, etc. Les véritables métaux ne commencent donc qu'à partir de la troisième section, encore en est-il beaucoup absolument dénués d'emploi dans ceux que nous avons énumérés.

ALLIAGES.

295. Utilité des alliages. — Peu de métaux s'emploient à l'état de pureté ; à l'exception du fer, du cuivre, du plomb, de l'étain, du zinc, du platine et de l'aluminium, tous les autres métaux s'emploient exclusivement à l'état d'alliages ; encore le fer est-il, des métaux que nous venons d'indiquer, le seul qui ne donne pas d'alliages intéressants. Chaque application industrielle exige, en effet, des propriétés particulières que ne présente pas toujours un métal isolé, mais qu'on peut obtenir par un mélange convenable.

Ainsi l'or et l'argent sont mous ; ils s'useraient trop rapidement si on les employait à l'état de pureté pour en faire des monnaies ; on leur donne la dureté qui leur manque, sans leur enlever la couleur, l'éclat et l'inaltérabilité qui les font rechercher, en y incorporant un dixième de cuivre. Il en est de même du cuivre (cuivre rouge) ; mais si on l'allie au zinc, on obtient le laiton, alliage d'une belle couleur jaune, facile à travailler, quoique plus dur que le cuivre. Le laiton a néanmoins l'inconvénient de se déchirer sous l'outil quand on veut le tourner ; on le rend, au contraire, très-propre à cet usage en y ajoutant une petite quantité de plomb.

Ces exemples suffisent pour montrer qu'un alliage est véritablement un métal industriel d'une importance souvent plus grande que celle des métaux qui le constituent.

296. Les alliages sont des composés définis. — Les alliages sont également intéressants au point de vue scientifique. Ce ne sont pas seulement des mélanges de métaux doués de telle ou telle qualité particulière, ce sont en réalité de véritables combinaisons, ordinairement dissoutes dans un excès de l'un des métaux qui les constituent.

Nous retrouverons en effet, dans les circonstances qui accompagnent l'union des métaux et dans les propriétés des produits qui en résultent,

tout ce qui caractérise la combinaison, c'est-à-dire le dégagement de chaleur et de lumière, la composition définie des produits, jointe à une forme cristalline déterminée et à un ensemble de propriétés différentes de celles des corps constituants.

On introduit successivement dans un verre bien sec, contenant du mercure, de petits morceaux de sodium bien dépouillés d'huile de naphte; on les enfonce dans le mercure avec une baguette de verre, avec laquelle on les comprime contre le fond du verre; le frottement mettant à nu une surface métallique bien polie que peut mouiller le mercure, le sodium se dissoudra en produisant un bruit strident analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. Ce phénomène est dû au dégagement considérable de chaleur qui accompagne la combinaison; aussi le mercure s'échauffe-t-il considérablement à mesure que l'on ajoute le sodium. En le laissant refroidir, il se dépose au milieu du liquide de longues aiguilles d'un alliage blanc et brillant, de composition bien définie, qu'on sépare de l'excès de mercure par décantation.

Le platine, l'iridium, l'or et l'argent s'unissent à l'étain avec dégagement de chaleur; si l'étain est en excès, on obtient par refroidissement un culot métallique, assez semblable à l'étain au premier aspect; mais, si on le traite par l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre l'excès d'étain, il reste des cristaux, souvent volumineux (surtout pour le ruthénium et l'étain), d'un alliage, à proportions définies, d'étain et du métal précieux. Ces alliages sont inattaquables par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout si facilement l'étain; ils sont, au contraire, solubles dans l'eau régale, lors même que le métal précieux qui les forme (iridium) y est absolument insoluble à l'état de liberté.

Il ne faut pas croire néanmoins que les alliages industriels soient toujours le résultat de la dissolution d'une seule combinaison bien définie dans un excès de l'un des métaux; plusieurs combinaisons peuvent coexister dans le même alliage. On peut le démontrer au moyen de l'un de ces alliages ternaires fusibles au-dessous de 400°, que l'on obtient en proportions convenables (299) de l'étain, du plomb et du bismuth. On chauffe un de ces alliages vers 250°, on y plonge un thermomètre à mercure, et on laisse refroidir; le thermomètre baisse d'abord régulièrement jusqu'à un certain degré, où il reste stationnaire pendant un certain temps, au bout duquel il redescend encore pour s'arrêter de nouveau. On ne peut expliquer cet arrêt dans le refroidissement qu'en admettant, dans la masse fondue, la production d'un alliage moins fusible que le reste, qui se solidifie d'abord; le changement d'état est alors accompagné d'un dégagement de chaleur qui rend le thermomètre sta-

tionnaire. Chaque arrêt correspond donc à la formation de combinaisons de plus en plus fusibles.

En résumé : 1° les métaux peuvent contracter entre eux de véritables combinaisons chimiques ; 2° les alliages sont, le plus souvent, formés par la réunion d'une ou de plusieurs de ces combinaisons, avec excès de l'un des métaux constituants.

CARACTÈRES DES ALLIAGES

297. Propriétés physiques. Densité. — Si l'on calcule la densité d'un alliage par la règle ordinaire des mélanges, en supposant, par conséquent, le volume du composé égal à la somme des volumes des composants¹, on arrive rarement à trouver la densité véritable ; le nombre calculé est tantôt supérieur, tantôt inférieur au nombre réel. Ainsi les alliages monétaires d'or et d'argent sont plus légers que ne l'indique la densité moyenne calculée ; c'est le contraire pour le laiton et l'alliage des caractères d'imprimerie (plomb et antimoine). La combinaison a donc été suivie d'une dilatation pour les premiers, d'une contraction de la matière pour les derniers.

298. Couleur. — Elle est généralement grisâtre ; toutefois, quand il y a un métal coloré en quantité suffisante, l'alliage est coloré. Exemples. alliage monétaire d'or, laiton ou cuivre jaune.

299. Dureté, ductilité et ténacité. — Les alliages sont pour la plupart plus durs, plus aigres, et ont ordinairement moins de ductilité et de ténacité que le plus ductile et le plus tenace des métaux constituants. Le bronze d'aluminium (aluminium et cuivre) offre une exception remarquable : il est beaucoup plus tenace que les deux métaux qui le constituent.

300. Fusibilité. — Elle est toujours plus grande que celle du métal le moins fusible entrant dans la composition de l'alliage ; elle peut même être plus grande que celle de tous les métaux qui le constituent. En voici quelques exemples :

¹ La formule qui donne la densité des alliages binaires est $\Delta = \frac{(P + p)Dd}{Pd + pD}$, dans laquelle P et p sont les poids des métaux constituants, D et d leurs densités ; Δ représente alors la densité moyenne, en admettant qu'il n'y ait pas de variation de volume.

L'alliage formé de.. .	{ Plomb. 100	} fond à . . . 290°
	{ Étain. 19	
—	{ Plomb. 100	} fond à . . . 241°
	{ Étain. 6	
—	{ Plomb. 100	} fond à . . . 186°
	{ Étain. 169	
—	{ Plomb. 100	} fond à . . . 195°
	{ Étain. 283	
—	{ Bismuth. 8	} fond à . . . 94°,5
	{ Plomb. 5	
	{ Étain. 7	
—	{ Bismuth. 5	} fond à . . . 91°
	{ Plomb. 3	
	{ Étain. 2	

L'alliage de plomb et d'argent, contenant peu de ce dernier, est plus fusible que le plomb ; enfin le potassium et le sodium donnent un alliage liquide à la température ordinaire.

301. **Liquation.** — Les alliages, chauffés graduellement vers leur point de liquéfaction, éprouvent souvent un phénomène particulier, connu sous le nom de *liquation*. Les métaux qui composent l'alliage s'unissent alors en proportions telles, qu'il en résulte une combinaison fusible à la température où la masse se trouve chauffée, cette combinaison s'écoule en laissant une carcasse métallique formée par une matière moins fusible que l'alliage primitif. En voici un exemple : on avait pensé, autrefois, prévenir les accidents produits par l'explosion des machines à vapeur, en faisant communiquer avec la chaudière un large tuyau fermé par une rondelle d'alliage fusible, fondant à une température déterminée, inférieure de dix degrés à celle qui correspondait à la tension maximum que la vapeur devait atteindre, mais on a dû bientôt y renoncer. Il arrivait, en effet, que la vapeur, sans cependant posséder la température de fusion de la plaque, y déterminait, au bout de quelque temps, une liquation qui la transformait en un crible, à travers lequel la vapeur s'échappait, en causant aux industriels un chômage d'autant plus fâcheux qu'ils ne l'avaient provoqué par aucune imprudence.

Le traitement des cuivres argentifères, pour l'extraction de l'argent, repose également sur le phénomène de liquation.

302. **Décomposition des alliages.** — Quand l'alliage contient un métal volatil, comme le zinc, la chaleur peut le décomposer, mais il faut une température bien plus élevée que celle de la volatilisation du zinc pour arriver à chasser de l'alliage les dernières traces de ce métal.

303. **Trempe.** — L'alliage de 94 parties de cuivre et de 6 parties d'étain constitue un bronze tellement cassant à froid, qu'on peut le

pulvériser sous le marteau, lorsqu'il a été refroidi lentement ; mais si, au contraire, on le refroidit brusquement, en le *tremant* dans l'eau froide, il devient malléable et peut se façonner sous le marteau. Darcet avait cru que cette propriété, tout opposée à celle de l'acier, était utilisée par les Chinois dans le martelage de leurs instruments sonores, tels que les tamtams. Mais on sait aujourd'hui que cette opération se fait à chaud, car le bronze est malléable dans le voisinage du rouge.

304. Propriétés chimiques. Action de l'oxygène. — L'action de l'oxygène est souvent moindre sur les alliages que sur les métaux qui le constituent. Exemple : l'alliage de fer et d'aluminium FeAl^3 , qui est aussi inoxydable que l'aluminium. Il est facile de prévoir des exceptions à cette règle ; il est bien évident que les alliages formés par deux métaux pouvant donner, l'un, un oxyde acide, l'autre, un oxyde basique, s'oxyderont avec facilité, par suite de la tendance des éléments à former un sel en présence de l'oxygène.

Exemples : alliages d'étain et de plomb, d'antimoine et de potassium. Ces alliages, légèrement chauffés, brûlent avec une vive incandescence.

305. Action des acides et de l'eau. — On ne peut rien dire de bien général sur cette action. Toutefois, si l'on combine un métal attaqué par un acide avec un métal inattaquable, l'alliage pourra être très-difficilement ou nullement attaqué, si la proportion du dernier est prépondérante. Ainsi, les alliages d'or qui ne contiennent qu'un peu d'argent ne cèdent que très-difficilement ce métal à l'acide azotique. Il n'en est plus de même lorsque la proportion d'argent est considérable ; on peut, dans ce cas, enlever tout l'argent et laisser l'or à l'état de liberté. Il peut même arriver que le métal inattaquable se dissolve, quand la proportion du métal attaqué est considérable. En voici un exemple : la platine se dissout dans l'acide azotique s'il est allié à une forte proportion d'argent.

L'alliage de Cooke, formé de 1 équivalent d'antimoine et 3 équivalents de zinc (SbZn^3), constitue des cristaux bien déterminés qui décomposent l'eau bouillante avec une remarquable facilité ; il se dégage alors des torrents d'hydrogène ; l'oxygène se porte sur l'antimoine et le zinc.

306. Préparation des alliages. — Lorsque les métaux sont oxydables, on fond leur mélange dans un creuset de terre, en ayant soin de le recouvrir de poussière de charbon destinée à réduire les oxydes ; si l'un des métaux est volatil, on l'ajoute rapidement aux autres métaux fondus ; on agite pour mélanger la masse et l'on coule rapidement. Ainsi, pour préparer le maillechort, alliage ternaire de cuivre, de nickel et de zinc, on fond d'abord le cuivre dans le creuset, on y ajoute en-

suite le nickel (que l'on trouve ordinairement dans le commerce déjà allié à un peu de cuivre), et, quand la masse est bien fondue, on ajoute le zinc. Il y a toujours une petite perte de ce métal, due à la volatilisation; la pratique de l'ouvrier lui indique la proportion excédant du zinc qu'il convient d'ajouter pour obtenir la composition cherchée.

Quand la masse de l'alliage est petite, il est facile, en l'agitant au moment où on le coule, d'obtenir un produit homogène; il n'en est plus de même dans le cas où elle est considérable, surtout si l'alliage a une grande tendance à la liquation, comme cela arrive pour le bronze des canons. L'expérience a démontré, dans ce cas, qu'il convenait de surmonter le canon que l'on veut obtenir d'une *masselotte* très-considérable, c'est-à-dire de surmonter la masse liquide, qui, en se refroidissant, doit donner le canon, par une autre masse liquide très-considérable destinée à presser sur la première. On évite ainsi, en partie du moins, les effets fâcheux de la liquation; la masse du canon devient alors plus homogène.

507. Influence de la nature des métaux sur les qualités de l'alliage. — Avant d'indiquer la composition des principaux alliages employés dans l'industrie, il est bon de faire connaître l'influence que paraissent exercer les principaux métaux en petite quantité sur les alliages dans lesquels ils entrent.

Le mercure, le bismuth, l'étain et le cadmium donnent de la fusibilité; l'étain donne en outre de la dureté, et souvent même de la ténacité, s'il est en proportion un peu forte. Le plomb et le fer donnent de la dureté. On utilise cette propriété du plomb pour le laiton des tourneurs. L'arsenic et l'antimoine rendent les alliages cassants.

Composition des principaux alliages.

Monnaie d'or.	{ Or. 900
	{ Cuivre.. . . 100
Vaisselle et bijouterie d'or. .	{ Or. 750 à 920
	{ Cuivre.. . . 250 à 80
Monnaie d'argent.	{ Argent. . . . 900
	{ Cuivre.. . . 100
Vaisselle d'argent.	{ Argent. . . . 950
	{ Cuivre.. . . 50
Bijoux d'argent.	{ Argent. . . . 800
	{ Cuivre.. . . 200
Bronze d'aluminium.	{ Cuivre. . . . 90 à 25
	{ Aluminium. 10 à 5
Bronze monétaire et des mé-	{ Cuivre.. . . 95 à 96
dailles.	{ Étain. 6 à 4
	{ Zinc.. . . . 1 à 0,5

Bronze des canons.	{	Cuivre.. . . .	100
		Étain.	11
Bronze des cloches.	{	Cuivre.. . . .	78
		Étain.	22
Bronze des tamtams et cym- bales.	{	Cuivre.. . . .	80
		Étain.	20
Alliage des télescopes.	{	Cuivre.. . . .	67
		Étain.	53
Chrysocale.	{	Cuivre.. . . .	90
		Zinc.	10
Laiton.	{	Cuivre.. . . .	65
		Zinc.	55
Maillechor.	{	Cuivre.. . . .	50
		Zinc.	25
		Nickel.	23
Caractères d'imprimerie.	{	Plomb.	80
		Antimoine.. . . .	20
		Étain.	100
Métal anglais.	{	Antimoine.. . . .	8
		Bismuth.	1
		Cuivre.. . . .	4
Alliage des potiers d'étain : vaisselle et robinets.	{	Étain.	92
		Plomb.	8
Mesures pour les liquides.	{	Étain.	82
		Plomb.	18
Soudure des plombiers.	{	Étain.	66
		Plomb.	35

CHAPITRE II

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DE L'AIR SUR LES MÉTAUX. OXYDES

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DE L'AIR.

308. **Action de l'oxygène sec.** — Le potassium est le seul métal capable d'absorber l'oxygène sec à la température ordinaire ; mais tous les autres métaux, excepté l'or, le platine et l'argent, s'oxydent à une température plus ou moins élevée. La combustion des métaux dans l'oxygène ou dans l'air sec est d'autant plus vive qu'ils sont plus divisés. Ainsi, le cuivre provenant de la réduction, par l'hydrogène, d'un oxyde divisé, brûle vivement quand on le chauffe au rouge sombre ; s'il est en masse compacte, il noircit seulement à sa surface, en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui protège l'intérieur contre l'oxydation ; il en est de même du fer ; mais, si nous portons un morceau de fer rouge dans l'oxygène, il y brûle en dégageant une vive lumière (39), parce que la haute température développée dans cette rapide combustion suffit pour fondre l'oxyde de fer formé ; celui-ci tombe alors en gouttes incandescentes, en mettant à nu la surface du métal.

L'antimoine fondu, projeté dans l'air, y brûle aussi avec beaucoup de vivacité, parce que l'oxyde qui résulte de sa combustion est volatil. Enfin, si le métal est volatil, il brûlera nécessairement avec flamme, s'il est porté à une température suffisante ; c'est le cas du zinc. La flamme ici est très-brillante, parce que l'oxyde de zinc, résultat de la combustion, est un produit fixe, dont les particules sont portées à l'incandescence par la chaleur de la flamme.

309. **Action de l'oxygène humide.** — L'oxygène humide paraît sans action sur la plupart des métaux ordinaires ; mais il agit sur les métaux alcalins et alcalino-terreux, parce que ces corps ont la propriété de décomposer l'eau aux températures ordinaires. Il n'en est plus de même en présence des acides même très-faibles ou très-dilués ; dans ce cas, le métal s'oxyde d'autant plus facilement que l'oxyde qui tend à

se former a plus d'affinité pour l'acide. On utilise cette propriété, notamment dans la préparation de la céruse. (Voir aux carbonates.)

310. Action de l'air humide. — L'air humide agit comme l'oxygène humide en présence des acides faibles, à cause de l'acide carbonique qu'il contient. Le cuivre, le zinc s'y recouvrent à la longue d'une couche d'hydro-carbonate de cuivre et de zinc ; le fer s'y transforme peu à peu en rouille ou sesquioxyde de fer hydraté.

311. Production de la rouille. — On explique ordinairement ce dernier phénomène de la manière suivante : l'oxygène, dissous dans l'eau en présence de l'acide carbonique, s'unit au fer et tend à former du carbonate de protoxyde de fer ; mais ce corps se transforme, au contact de l'oxygène de l'air, en sesquioxyde de fer hydraté, en dégageant son acide carbonique ; de sorte qu'on n'obtient en définitive que ce dernier composé.

Pour montrer l'influence de l'acide carbonique dans l'oxydation du fer, on recouvre ce métal d'un lait de chaux, ou on le plonge dans une dissolution alcaline, le métal se conserve alors sans altération, même dans une eau aérée, parce que l'acide carbonique est absorbé par l'alcali, à mesure qu'il se dissout dans le liquide. On sait, en effet, que les ustensiles en fer des savonniers, recouverts d'une couche de matière alcaline, ne se rouillent jamais.

On constate que la première tache de rouille met un temps très-long à se former, mais, une fois l'oxydation commencée, elle se propage avec rapidité, et le fer finit par s'oxyder en totalité ; c'est qu'il s'établit, entre la tache de rouille et le fer qui l'avoisine, un couple voltaïque dans lequel la rouille joue le rôle de pôle positif, et le métal celui de pôle négatif ; l'eau est alors décomposée ; son oxygène se porte sur le fer, avec lequel il se combine, et l'hydrogène se dégage et répand l'odeur infecte qu'il possède, quand on le prépare au moyen de la limaille de fer et de l'acide sulfurique étendu. Ordinairement, l'hydrogène est en trop petite quantité pour qu'on puisse constater sa présence ; mais, si l'on humecte d'eau une quantité un peu considérable de limaille de fer, on pourra, au bout de quelque temps, une fois l'oxydation commencée, sentir l'odeur de l'hydrogène, et même recueillir ce gaz, si l'on introduit le mélange dans un flacon muni d'un tube abducteur. Il se forme en même temps de l'ammoniaque, dont on peut constater la présence dans presque toutes les taches de rouille, mais dont l'origine n'est pas bien connue.

Enfin, le fer se transforme complètement en rouille, parce que ce produit est poreux et laisse circuler dans ses pores l'air humide qui a

toujours le contact du fer métallique. Il n'en est pas de même du zinc ; l'hydro-carbonate formé à la surface du métal constitue une couche imperméable à l'air et le préserve de toute oxydation ultérieure.

312. Altération du cuivre dans l'eau de mer. — Le cuivre s'altère rapidement dans l'eau de mer ordinaire, parce qu'elle est aérée ; tandis qu'il n'éprouve aucun changement dans l'eau de mer privée d'air par l'ébullition ou par le contact du vide. Dans le premier cas, il se forme d'abord un hydro-carbonate de cuivre, qui réagit sur les substances contenues dans l'eau de mer et notamment sur les chlorures de sodium et de magnésium. C'est de cette action que naissent le carbonate de soude que l'on trouve dans la dissolution, l'hydrocarbonate de magnésie et le sous-chlorure de cuivre vert, qui se précipitent au fond du vase où l'on fait l'expérience.

313. Moyens de préserver les métaux de l'oxydation. — Doublage des navires. — Le cuivre dont on recouvre les navires doit donc s'altérer rapidement ; il est de la plus haute importance de chercher les moyens de le préserver de l'action corrosive de l'eau de mer. C'est ce qu'a fait H. Davy. Si l'on met en présence du cuivre un autre métal qui puisse former avec lui, dans l'eau de la mer, une pile dont le cuivre est le pôle positif, ce métal ne s'altérera plus, parce que l'oxygène se porte sur l'autre métal, qui subit seul une altération plus ou moins profonde. Le zinc, le fer, la fonte de fer remplissent cette condition. Il suffit d'appliquer sur une feuille de cuivre une lame de fer ou de zinc, d'une surface supérieure à $\frac{1}{150}$ de celle du cuivre, pour que ce métal soit absolument préservé, quelle que soit d'ailleurs la portion de la surface recouverte ; avec des quantités plus petites de métal protecteur, le cuivre s'altère, mais d'autant moins qu'on se rapproche davantage de la proportion indiquée ci-dessus. On a néanmoins renoncé à l'emploi des métaux protecteurs pour le doublage des navires, parce que le courant électrique qui se produit dans l'eau de mer détermine sur la surface du cuivre la production de dépôts de carbonates de chaux et de magnésie, sur lesquels se fixent des multitudes de coquilles. La marche du navire se trouve considérablement ralentie par suite du frottement plus considérable qu'elles lui font éprouver contre le liquide. On se sert aujourd'hui de plaques d'un bronze contenant 96 pour 100 de cuivre et 4 pour 100 d'étain, que l'eau de mer altère fort peu d'ordinaire ; mais les observations de H. Davy nous donnent une méthode générale de préservation des métaux.

314. Galvanisation du fer. — Si l'on recouvre le fer d'une couche de zinc très-mince, ce métal deviendra le pôle négatif du couple formé

par les deux métaux, et le fer ne subira aucune altération, tandis que le zinc s'oxydera ; seulement, ce phénomène sera de courte durée, parce que l'hydro-carbonate de zinc produit formera, comme nous l'avons dit, une pellicule imperméable qui protégera le reste (310).

315. **Peinture ou vernissage des métaux.** — Il est bien évident qu'une couche imperméable d'une substance autre que le carbonate de zinc produirait le même effet ; aussi préserve-t-on les armes d'acier de la rouille en les recouvrant d'une légère couche de suif ; les ferrements des maisons et les grilles de fer des monuments en déposant sur leur surface une couche de peinture à l'huile. On recouvre souvent d'une couche de vernis les pièces en cuivre des instruments de physique, pour les préserver de toute altération.

OXYDES MÉTALLIQUES.

316. **État.** — Les oxydes métalliques sont tous solides à la température ordinaire ; il sont dépourvus de l'éclat métallique et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité.

317. **Odeur.** — Ils sont tous inodores, excepté l'acide osmique.

318. **Densité.** — Leur densité surpasse toujours celle de l'eau ; les oxydes des métaux alcalins (potassium, sodium, lithium) sont donc plus lourds que le métal dont ils dérivent ; mais ordinairement le contraire a lieu, et les oxydes des métaux lourds sont relativement légers.

319. **Couleur.** — La couleur des oxydes est variable ; elle change souvent avec les circonstances de leur préparation. Ainsi, l'oxyde de mercure HgO , préparé par voie humide, est jaune ; il est rouge quand on l'obtient par la calcination ménagée de l'azotate. Les oxydes hydratés ont ordinairement une couleur différente de celle des oxydes anhydres. Ainsi, l'hydrate d'oxyde de cuivre est bleu ; il devient noir en perdant son eau d'hydratation. On le démontre en précipitant un sel de cuivre par la potasse ; on obtient un précipité bleu, qui devient noir dans la liqueur où il s'est formé, si l'on porte celle-ci à l'ébullition.

320. **Solubilité.** — Les oxydes sont ordinairement insolubles dans l'eau ; les oxydes de plomb, d'argent, la magnésie s'y dissolvent en très-petite quantité et lui communiquent alors une réaction alcaline, que l'on peut facilement constater à l'aide du papier rouge de tournesol ; la chaux, la baryte et la strontiane s'y dissolvent assez facilement ; la potasse et la soude y sont très-solubles et contractent avec elles des combinaisons que la chaleur ne peut détruire.

321. Action de la chaleur. — Les oxydes des métaux précieux, or et argent, et demi-précieux, mercure, palladium, sont complètement réduits par la chaleur ; les autres sont, ou indécomposables, ou décomposables seulement en partie. Cette décomposition partielle se produit avec les oxydes très-oxygénés, et le résultat de l'opération est toujours l'oxyde inférieur, qui prend naissance quand on chauffe le métal au contact de l'air.

Exemples : 1° Le bioxyde de manganèse, chauffé au rouge, dégage le tiers de son oxygène et se transforme en oxyde rouge de manganèse d'après l'équation



2° L'acide chromique CrO_3 perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesquioxyde de chrome :



La chaleur fond la plupart des oxydes indécomposables ; il faut toutefois en excepter la chaux, la baryte, la magnésie, l'oxyde de chrome et l'alumine, qui sont infusibles dans nos foyers ordinaires. La chaux et la magnésie résistent même à la flamme du chalumeau à hydrogène et oxygène. L'oxyde de chrome, et surtout l'alumine, y fondent assez facilement ; la baryte y est rapidement liquéfiée.

Enfin, la chaleur peut volatiliser quelques oxydes ; ce sont les oxydes d'antimoine, l'acide osmique et l'acide molybdique.

322. Action de l'électricité. — On peut décomposer tous les oxydes métalliques en métal et oxygène par une pile suffisamment énergique : il faut en excepter toutefois l'alumine et quelques oxydes analogues peu importants.

323. Caractères chimiques. — **Action de l'oxygène.** — Un métal chauffé directement à l'air donne un oxyde qui est en général le plus stable de la série des composés qu'il peut former avec l'oxygène ; il est alors évident que tout oxyde inférieur à ce terme, chauffé à l'air, devra s'y transformer en absorbant de l'oxygène.

Exemples : Le fer, en brûlant dans l'oxygène, donne l'oxyde Fe_2O_3 ; si donc on chauffe suffisamment à l'air le protoxyde de fer FeO , il y brûlera avec vivacité et se transformera en Fe_2O_3 .

Il en est de même des protoxydes de manganèse et d'étain qui se transformeront, l'un, en oxyde rouge de manganèse Mn_2O_3 ; l'autre, en acide stannique SnO_2 .

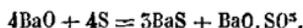
On peut, dans quelques cas, suroxyder, sous l'influence de l'oxygène ou de l'air, l'oxyde le plus stable d'une série, pour qu'on ne dépasse pas certaines limites de température. Nous en citerons deux exemples remarquables.

La baryte chauffée à l'air se transforme au rouge en bioxyde de baryum, qu'une température plus élevée peut décomposer ; le protoxyde de plomb (massicot) PbO se transforme en minium $2PbO, PbO^2$, quand on le chauffe à l'air, à une température plus élevée.

L'oxygène peut également agir à froid sur les oxydes hydratés. Il est impossible, en effet, d'obtenir l'hydrate de protoxyde de fer pur en précipitant un sel de fer au minimum par un alcali ; le précipité blanc de protoxyde de fer hydraté, qui apparaît d'abord, s'altère rapidement au contact de l'air. Il passe d'abord au noir, puis prend la teinte de rouille caractéristique du sesquioxyde de fer hydraté, dans lequel il se transforme.

324. Action du soufre. — 1° *Par voie sèche.* — Tous les oxydes métalliques sont décomposés à chaud par le soufre, excepté l'alumine et le sesquioxyde de chrome ; mais les produits varient avec la nature de l'oxyde.

Avec la potasse, la baryte et les oxydes analogues, il se produit un sulfure et un sulfate ; la formule suivante rend compte de la réaction :



Avec les autres métaux communs, qui ne donnent pas de sulfates indécomposables par la chaleur, il se produit un sulfure et de l'acide sulfureux. (Exemple : oxyde de cuivre et soufre, $3CuO + 4S = SO^2 + 3CuS$.) Il n'y a qu'une exception pour l'oxyde de plomb, parce que le sulfate de plomb est indécomposable par la chaleur.

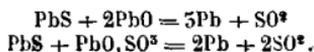
Cette réaction suppose que le soufre est en excès ; mais elle pourrait singulièrement se modifier si la proportion de l'oxyde était prédominante. Supposons, en effet, que l'on fasse agir 4 équivalents d'oxyde de plomb sur 1 équivalent de soufre, il se produira alors du sulfate de plomb et du plomb métallique :



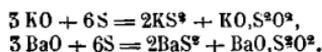
Avec deux équivalents d'oxyde de plomb et 1 équivalent de soufre, on obtiendrait de l'acide sulfureux et du plomb métallique, d'après la formule



Cette réaction est nécessaire, car si l'on admettait, pour un instant, la production du sulfure de plomb, il faudrait nécessairement supposer la formation de sulfate de plomb ou n'employer qu'une portion de l'oxyde de plomb, mais alors le sulfate de plomb ou l'oxyde réagirait sur le sulfure, pour le transformer en acide sulfureux, en donnant du plomb métallique. Les deux formules suivantes représentent ces réactions, qui sont très-importantes au point de vue de la métallurgie du plomb.



2° *Action du soufre par voie humide.* — Si l'on fait bouillir de la fleur de soufre dans une dissolution alcaline de potasse ou dans de l'eau de baryte, on obtient un mélange de polysulfure et d'hyposulfite :



325. **Action du chlore sec.** — Le chlore décompose la plupart des oxydes à la température du rouge; il se produit un chlorure en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. On peut facilement le démontrer, en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux portée au rouge, dans un tube de porcelaine :



Il n'y a d'exception que pour les sesquioxides et quelques oxydes de métaux peu importants, sur lesquels le chlore seul est sans action. La

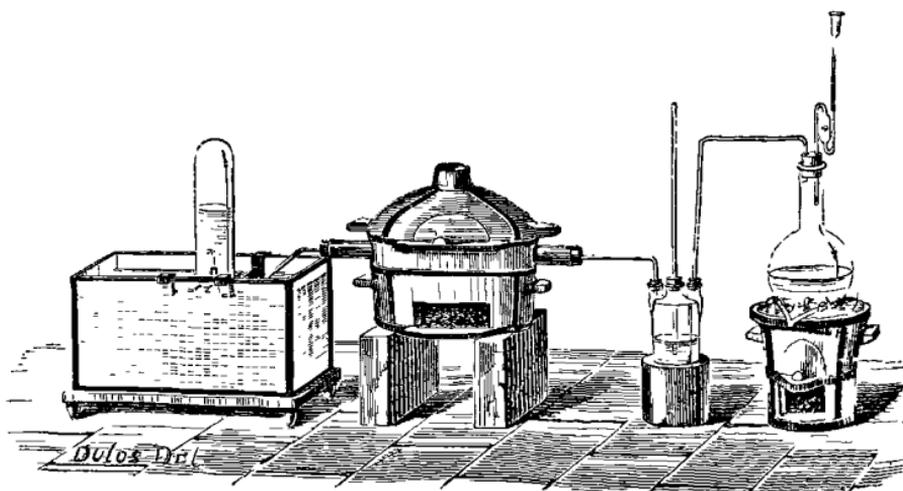
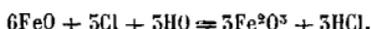


Fig. 75.

figure 75 représente la décomposition de la chaux par le chlore. On produit le chlore à la manière ordinaire, et l'on fait passer le gaz à travers de la chaux contenue dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. L'oxygène qui se dégage est recueilli sur la cuve à eau.

326. Action du chlore humide. — Il joue le rôle d'oxydant sur quelques oxydes hydratés susceptibles de se suroxyder (oxydes de fer de manganèse). On verse une dissolution de chlore sur le précipité qu'on obtient en précipitant une dissolution de protoxyde de fer par la potasse; immédiatement, ce précipité prend la teinte brune caractéristique du sesquioxyde de fer. Voici ce qui se passe dans cette réaction.

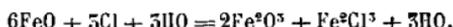
Le chlore décompose l'eau, forme de l'acide chlorhydrique et dégage de l'oxygène qui se porte sur le protoxyde de fer :



Mais l'acide chlorhydrique formé, dissolvant une partie du sesquioxyde de fer :



on a, en définitive :



Si l'on opérât en présence d'un alcali, tout le sesquioxyde de fer serait mis en liberté, parce que l'alcali saturerait l'acide chlorhydrique formé.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution froide et étendue de potasse ou sur un autre oxyde soluble hydraté, il se produit un hypochlorite et un chlorure ¹ :



Tandis que l'on produit un chlorate et un chlorure si la dissolution de potasse est assez concentrée pour s'échauffer pendant la réaction, ou si l'on chauffe l'oxyde soluble pendant le passage du courant :



Une réaction analogue se produit avec quelques oxydes faciles à réduire; ils peuvent alors oxyder le chlore et produire de l'acide hypo-

¹Ces corps, improprement désignés sous les noms d'eau de Javelle, de chlorures de potasse et de chaux, sont employés comme désinfectants et comme décolorants, à cause de la facilité avec laquelle ils laissent dégager du chlore ou de l'acide hypochloreux, sous l'influence des acides faibles, tels que l'acide carbonique de l'air.

chloreux, qui reste en dissolution dans la liqueur. Exemple : chlore et oxyde de mercure en suspension dans l'eau. C'est le mode de préparation de l'acide hypochloreux.

327. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit les oxydes des métaux ordinaires, souvent même à une température peu élevée. Il est sans action sur les oxydes des métaux de la première section (potassium, calcium) et sur l'alumine, le sesquioxyde de chrome, la magnésie ; les oxydes de manganèse et le bioxyde de baryum sont ramenés

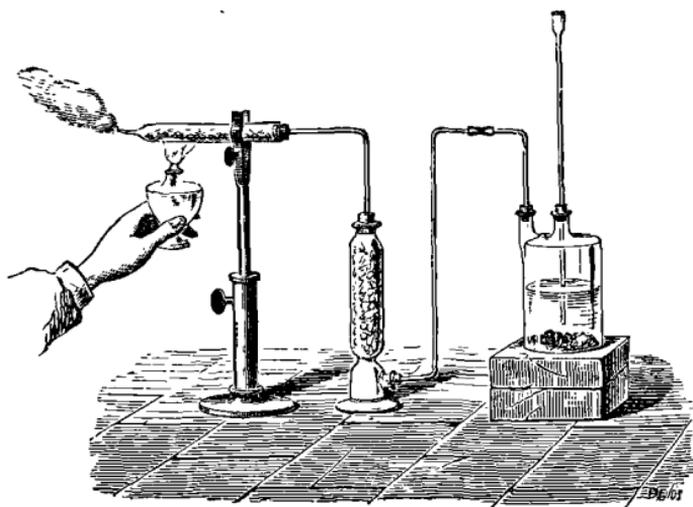


Fig. 76.

par l'hydrogène à l'état de protoxydes. L'appareil qui sert à la réduction des oxydes est représenté dans la figure 76. L'hydrogène préparé par le zinc traverse une éprouvette contenant du chlorure de calcium, et se rend dans un tube effilé qui contient de l'oxyde à réduire ; on chauffe celui-ci avec une lampe à alcool. L'expérience se fait d'ordinaire avec l'oxyde noir de cuivre ; si le courant d'hydrogène est très-rapide, la réduction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière très-sensible. Avec le bioxyde de baryum, il y a aussi production de chaleur intense et d'une belle lumière verte, si l'on opère sur une quantité un peu notable de matière.

328. Action du charbon. — Le charbon réduit la plupart des oxydes à une température plus ou moins élevée ; il n'y a d'exception que pour la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie, l'alumine et quelques oxydes terreux analogues.

Les produits de la réaction du charbon sur l'oxyde sont faciles à prévoir.

Chauffe-t-on un oxyde facile à réduire (comme l'oxyde d'argent ou l'oxyde de mercure) avec du charbon, on obtient un dégagement d'acide carbonique, et le métal est mis en liberté.

Si l'on opère, au contraire, sur un oxyde difficile à réduire, ou, en d'autres termes, si la réaction ne s'opère qu'à une température élevée (oxyde de zinc, par exemple), il ne se dégage que de l'oxyde de carbone (118), le charbon étant supposé en excès, et le métal est mis en liberté.

529. **Action du phosphore à chaud.** — Avec les oxydes des dernières sections, il y a en général production d'acide phosphorique et de phosphure. Avec les oxydes de la première section, il se produit un phosphate et un phosphure. Exemple : préparation du phosphure de chaux (167). L'alumine et les oxydes analogues ne sont pas attaqués par le phosphore.

550. **Action des métaux.** — On peut dire en général qu'un métal réduit les oxydes des métaux appartenant à une classe supérieure. Ainsi le potassium ou le sodium réduisent tous les oxydes métalliques, excepté toutefois l'aluminium et quelques oxydes analogues, le fer réduit l'oxyde de plomb, etc. Quant aux produits de la réaction, ils peuvent varier suivant les circonstances.

CLASSIFICATION DES OXYDES

On a divisé les oxydes métalliques en cinq classes bien définies. On compte en effet :

- 1° Des oxydes basiques ;
- 2° — indifférents ;
- 3° — acides ;
- 4° — singuliers ;
- 5° — salins.

551. **Oxydes basiques.** — Les oxydes basiques, qui forment la classe d'oxydes la plus nombreuse, possèdent la propriété de s'unir aux acides pour former de véritables sels ; ils peuvent eux-mêmes se subdiviser en plusieurs groupes, qui sont :

1° Les *bases alcalines*, caractérisées par leur extrême solubilité et leur réaction énergique sur la teinture de tournesol rougie par les acides. Ce sont des caustiques violents. Ils forment avec l'eau des hydrates indé-

composables par la chaleur. Ce groupe contient la potasse, la soude, la lithine.

2° Les *bases alcalino-terreuses*. — Elles sont beaucoup moins solubles dans l'eau que les précédentes, et forment des hydrates que la chaleur peut décomposer, l'hydrate de baryte excepté ; leur réaction alcaline sur le papier de tournesol est également prononcée. Ce groupe comprend la baryte, la strontiane, la chaux.

3° Les *bases terreuses*. — La solubilité des composés dans l'eau est à peu près nulle, ils tirent leurs noms de l'apparence qu'ils présentent lorsqu'ils sont isolés ; ils ressemblent alors à une argile blanche et bapent comme elle à la langue quand ils sont desséchés. Ce groupe comprend la magnésie, la glucine, et beaucoup d'autres oxydes de métaux rares et peu connus.

4° Les *bases métalliques*. — On désigne sous ce nom les oxydes salifiables des métaux proprement dits, fer, cuivre, mercure, plomb, etc.

332. **Oxydes indifférents**. — On appelle *oxydes indifférents* des oxydes qui, tantôt s'unissent aux acides, tantôt s'unissent aux bases, pour former des sels.

L'alumine, l'oxyde de zinc, le sesquioxyde de chrome sont dans ce cas. On sait que l'alumine forme avec l'acide sulfurique un sel connu sous le nom de sulfate d'alumine ; elle peut également former des combinaisons bien définies avec la potasse, la soude, la baryte, la magnésie, dans lesquelles elle joue évidemment le rôle d'acide.

333. **Oxydes acides**. — Ce sont des composés doués de la réaction acide au papier de tournesol, quand ils sont solubles, et, dans tous les cas, pouvant toujours s'unir aux bases pour former des sels.

Ce groupe comprend un grand nombre de corps, nous en citerons quelques-uns seulement :

Acide chromique, acide stannique (bioxyde d'étain), acide osmique, acide plombique (bioxyde de plomb).

334. **Oxydes singuliers**. — Ces composés ne se combinent jamais avec les acides ni avec les bases ; ordinairement ils se transforment en bases quand on leur enlève de l'oxygène, et en acides quand on leur en ajoute.

Exemple : bioxyde de manganèse, bioxyde de baryum. Ces deux oxydes, traités par l'acide sulfurique, dégagent de l'oxygène et donnent alors des sulfates de baryte et de manganèse. Le bioxyde de manganèse, chauffé avec de la potasse et de l'azotate de potasse (qui peut fournir de l'oxygène), se transforme en acide manganique (MnO_3). C'est de cette manière que l'on obtient le manganate vert de potasse.

555. Oxydes salins. — On peut les considérer comme des sels dans lesquels un oxyde métallique joue le rôle d'acide, et un autre oxyde joue le rôle de base. Ce dernier appartient toujours à la classe des bases salifiables.

L'oxyde rouge de manganèse, l'oxyde magnétique de fer, le rubis spinelle, le minium appartiennent à cette classe.

Le rubis spinelle a pour formule MgO, Al^2O^3 ; il ne peut évidemment y avoir de doute sur sa composition, puisque la magnésie et l'alumine sont les seuls oxydes du magnésium et de l'aluminium. L'oxyde magnétique de fer, dont la composition est représentée par la formule Fe^2O^3 , devra alors être envisagé comme résultant de l'union du sesquioxyde de fer avec le protoxyde, et l'on devra écrire sa formule FeO, Fe^2O^3 ; l'isomorphisme complet de l'alumine et du sesquioxyde de fer, d'une part, du protoxyde de fer et de la magnésie de l'autre, l'identité des formes cristallines du rubis spinelle et du fer magnétique, rendent cette hypothèse incontestable.

Des raisons du même genre ont fait attribuer à l'oxyde rouge de manganèse (Mn^5O^4) la formule MnO, Mn^2O^3 , au minium (Pb^5O^4) la formule $2PbO, PbO^2$.

556. Préparation des oxydes. — On peut préparer les oxydes par un grand nombre de procédés; nous nous bornerons à énoncer les plus généraux ou ceux qui se présentent le plus naturellement à l'esprit.

1° *Oxydation du métal au contact de l'air.* — Ce procédé si direct d'obtenir les oxydes ne s'emploie néanmoins que pour quelques métaux. On prépare ainsi l'oxyde noir de cuivre, utilisé dans l'analyse organique, et les oxydes de plomb (massicot, minium).

2° *Calcination des sels.* — Ordinairement, on prépare les oxydes par la calcination de leurs sels; on peut employer dans ce but les carbonates, les sulfates et les azotates, décomposables par la chaleur. Les carbonates donneront en général un oxyde léger, mais qui peut retenir un peu du carbonate alcalin employé à précipiter le carbonate métallique; les sulfates ont l'inconvénient de donner des oxydes qui retiennent généralement un peu de soufre; les azotates donnent un oxyde dense, compacte et parfaitement pur, quand le sel est bien préparé. On emploiera donc de préférence les azotates pour la préparation des oxydes, d'autant plus que ce procédé s'applique à tous les oxydes, les alcalis exceptés (357).

3° *Par précipitation.* — Si l'on veut préparer un oxyde insoluble dans l'eau, du sesquioxyde de fer, par exemple, il suffira de verser dans une dissolution d'un sel de cet oxyde une dissolution d'ammoniaque; le pré-

cipité, convenablement lavé, donnera du sesquioxyde de fer hydraté. On le calcinerait si on voulait l'avoir anhydre. C'est un procédé d'une grande généralité et que l'on peut appliquer à la préparation d'un grand nombre de bases métalliques ou terreuses.

357. État naturel. — On trouve un grand nombre d'oxydes cristallisés dans la nature ; nous nous contenterons d'indiquer ici les principaux, en renvoyant le lecteur, pour plus de détails, aux traités de minéralogie ; ce sont les oxydes de fer (fer oligiste Fe^2O^3 , le fer aimant Fe^3O^4 , la limonite ou sesquioxyde de fer hydraté) ; les oxydes de manganèse (pyrolusite ou bioxyde de manganèse MnO^2), l'acérodèse (sesquioxyde hydraté, etc.) ; le corindon ou alumine cristallisée Al^2O^3 , la cassitérite ou bioxyde d'étain, SnO^2 .

PRINCIPAUX OXYDES

Hydrate de protoxyde de Potassium (Potasse) $\text{KO}, \text{HO} = 56$

358. Préparation. — **Potasse.** — On désigne sous ce nom l'hydrate de protoxyde de potassium KO, HO , que l'on obtient en traitant par de la chaux, le carbonate de potasse pur en dissolution étendue. Il se produit du carbonate de chaux insoluble et de la potasse qui reste dans le liquide.

On dissout dans une bassine en fonte une partie de carbonate de potasse dans dix à douze fois son poids d'eau, on y ajoute une partie de chaux éteinte et l'on fait bouillir le mélange en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Cette précaution est nécessaire, car la potasse concentrée peut décomposer le carbonate de chaux, en reproduisant du carbonate de potasse et de la chaux caustique. On continue l'ébullition jusqu'au moment où, en filtrant une portion de la liqueur et y versant de l'eau de chaux, on n'obtient plus de précipité de carbonate de chaux. On retire alors la bassine du feu et on laisse reposer le liquide. Lorsqu'il est clair, on le décante dans une bassine de cuivre ou mieux d'argent, et on l'évapore rapidement. Lorsqu'il a pris une consistance huileuse, on le coule sur une plaque de cuivre. La matière solidifiée est concassée et renfermée dans des flacons fermés avec soin. Elle est connue sous le nom de *potasse à la chaux*.

La potasse à la chaux n'est généralement pas pure, elle contient d'abord les chlorures et les sulfates qui se trouvent dans le carbonate de potasse ordinaire, et en outre un peu de carbonate de potasse qui s'est formé pendant l'évaporation. Ces divers sels sont insolubles dans l'alcool, on pourra donc purifier la potasse en la mettant en contact avec

ce liquide. Au bout de quelque temps on voit le liquide alcoolique se partager en deux couches. La couche inférieure contient les sels étrangers. On décante alors la couche supérieure et on la chauffe dans un lambic, pour recueillir l'alcool; quand le volume est réduit au tiers, on verse le résidu dans une capsule d'argent, où on l'évapore d'abord à sec. On le fond ensuite en chauffant au rouge sombre, et on le coule sur une plaque d'argent. On obtient ainsi la potasse à l'alcool, beaucoup plus pure que la précédente, mais qui contient encore un peu de carbonate provenant de l'acide carbonique de l'air et de l'oxydation subie par l'alcool, pendant la dernière période de l'opération, sous l'influence de la potasse.

Si l'on veut seulement obtenir une dissolution de potasse pure, il est préférable d'employer du carbonate de potasse pur et de la chaux également pure; il suffit, après avoir décanté le liquide éclairci, de le conserver dans des vases bien fermés.

539. **Propriétés.** — La potasse coulée est un corps solide blanc, extrêmement caustique, que l'on emploie sous le nom de pierre à caustères pour ronger les chairs. Elle fond au-dessous du rouge en perdant une partie de son eau si elle en renferme plus d'un équivalent: mais elle retient toujours un que la chaleur ne peut lui enlever.

L'hydrate de potasse solide se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, parce qu'il se combine à une nouvelle quantité d'eau pour former un hydrate que l'on peut obtenir en dissolvant la potasse monohydratée dans une petite quantité d'eau chaude et laissant refroidir; il se dépose au bout de quelque temps des cristaux qui contiennent 5 équivalents d'eau pour 1 équivalent de potasse ($\text{KO}, 5\text{HO}$).

Ces cristaux se dissolvent à leur tour dans l'eau, mais avec production de froid; ils peuvent servir à préparer des dissolutions pures de potasse. On comprend facilement, d'après ce qui vient d'être dit, que la potasse solide soit déliquescente. Un morceau de potasse exposé à l'air ne tarde pas, en effet, à se transformer en un liquide sirupeux; l'acide carbonique de l'air est absorbé en même temps que l'humidité et donne un carbonate déliquescent, mais celui-ci se transforme à la longue en bicarbonate soluble, qui cristallise.

Hydrate de protoxyde de sodium (soude) $\text{NaO}, \text{HO} = 40$

540. **Préparation et propriétés.** — La préparation de la soude s'effectue comme celle de la potasse; on connaît donc la *soude à la chaux*, la *soude à l'alcool*.

Les propriétés de la soude sont les mêmes que celles de la potasse ; il faut noter seulement que la soude se liquéfie d'abord à l'air comme la potasse, mais ne tarde pas à se dessécher et à devenir pulvérulente en se transformant en carbonate de soude, qui n'est pas déliquescent comme le carbonate de potasse.

341. Usages. — La potasse et la soude sont souvent employées, dans les laboratoires, comme réactifs chimiques, pour précipiter les oxydes métalliques, etc. On emploie la potasse fondue en petits bâtons, comme pierre à cautères. A cet effet, on coule la potasse fondue dans une petite lingotière en fer. Les dissolutions de soude et de potasse obtenues directement en traitant les carbonates par la chaux sont employées dans l'industrie, les premières pour la fabrication des savons durs, les secondes dans la fabrication des savons mous. C'est là un usage extrêmement important.

Chaux (oxyde de calcium) $\text{CaO} = 28$

342. Préparation. — On la prépare d'ordinaire dans les laboratoires, en calcinant du carbonate de chaux au rouge vif, dans un creuset de terre ou de platine. On se sert ordinairement du marbre blanc qui est une variété assez pure de carbonate de chaux.

343. Propriétés. — Matière blanche, amorphe, assez caustique pour détruire le tissu des substances animales. Elle verdit fortement le sirop de violettes. Sa densité est 2,3. Elle est infusible, même au chalumeau à hydrogène et oxygène, mais elle y prend un éclat extrêmement vil (lumière de Drummond).

Si l'on verse de l'eau sur de la chaux vive pure, l'eau est absorbée, et la chaux s'échauffe fortement, en produisant beaucoup de vapeur ; on voit la matière gonfler rapidement, se fendiller et se réduire bientôt en poussière. On dit alors que la chaux est *éteinte*. Quand on opère sur une masse un peu considérable, on entend un bruit strident semblable à celui que produit un fer rouge qu'on trempe dans l'eau.

L'extinction de la chaux peut produire une élévation de température qu'on peut estimer à 300°, elle est suffisante pour enflammer de la poudre. Dans cette opération, la chaux se combine avec l'eau pour former un hydrate, dont la formule est CaO, HO .

Si l'on ajoute de l'eau à cette chaux éteinte, on obtient un bouille plus ou moins claire, qu'on appelle *lait de chaux*, à cause de son aspect. Avec une quantité considérable d'eau, on peut obtenir une liqueur limpide ; c'est l'*eau de chaux*. L'eau, à la température ordinaire, ne

dissout que la sept cent soixante et dixième partie de son poids de chaux vive; la solubilité de le chaux diminue même à mesure que la température s'élève. On trouve, en effet, que 1 litre d'eau dissout :

A 15°,5.	1 ^{rs} ,50 de chaux.
A 50°,0.	1 ^{rs} ,05 —
A 100°,0.	0 ^{rs} ,79 —

On prépare cette dissolution, dans les laboratoires, en mettant de l'hydrate de chaux dans un grand flacon qui contient de l'eau pure. On le ferme et, après avoir agité, on laisse l'excès de chaux se déposer au fond du flacon; il ne reste plus qu'à décantier. On la conserve dans des flacons bien bouchés, car on sait qu'elle absorbe facilement l'acide carbonique de l'air, avec lequel elle forme des croûtes cristallines de carbonate de chaux.

On peut, en évaporant cette eau de chaux à l'abri de l'acide carbonique, obtenir des cristaux isolés de chaux hydratée, CaO, HO . Ce sont des prismes hexagonaux réguliers, terminés par des bases planes. La chaleur décompose cet hydrate et le ramène à l'état de chaux vive.

344. Usages. — La chaux est utilisée, dans les laboratoires, pour préparer la potasse, la soude, et pour extraire l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Les tanneurs l'emploient pour gonfler les peaux; elle sert dans la défécation des jus sucrés, dans la fabrication du sucre; mais son usage le plus important consiste dans la fabrication du mortier.

La chaux est le résidu de la calcination des calcaires. Son principal usage est dans la fabrication des mortiers, que l'on prépare en mélangeant du sable avec de la chaux éteinte délayée dans l'eau. Ces mortiers durcissent quand ils sont placés dans des conditions convenables, et ils contractent une adhérence considérable avec les corps qui sont en contact avec eux. Aussi peut-on dire qu'ils servent à *souder* les pierres de nos maisons et de nos édifices.

345. Cuisson de la chaux. — On effectue cette opération dans des fourneaux de formes diverses; les *fours à chaux* les plus simples et les plus faciles à établir ont la forme ovoïde représentée par la figure 77; les parois sont garnies de briques réfractaires; des ouvertures latérales pratiquées au bas du fourneau permettent d'y introduire le combustible et de défourner la chaux. On commence par établir une voûte avec les plus gros morceaux de calcaire, on recouvre cette voûte de lits de morceaux plus petits, mais de manière à ménager dans toute la hauteur des intervalles pour le passage des gaz. On allume ensuite un feu modéré

sous la voûte, avec du petit bois ou de la tourbe, et on élève progressivement la température jusqu'au rouge, la flamme s'élève à travers la masse et transforme peu à peu le calcaire en chaux. La décomposition s'effectue à une température moins élevée dans ces fours que dans un creu-

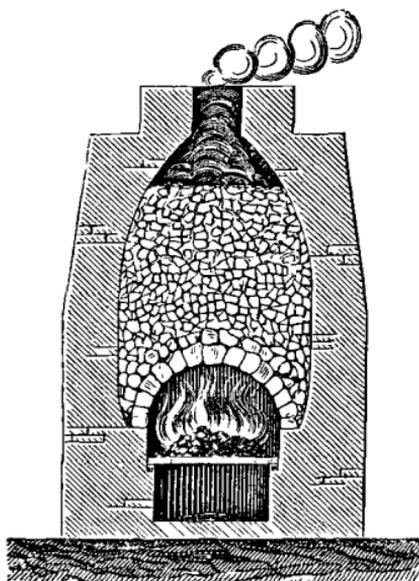


Fig. 77.

set, parce qu'elle est facilitée par le dégagement des gaz et des vapeurs qui se produisent dans le fourneau, surtout si la pierre n'est pas sèche.

Ces fours ont l'inconvénient d'être intermittents, on les remplace aujourd'hui avec avantage par des fours continus ou *coulants*, qu'on appelle ainsi parce qu'en chargeant la pierre calcaire par l'ouverture supérieure on peut en retirer, d'une manière continue, la chaux cuite par la partie inférieure. Ces fours (fig. 78) ont une hauteur de 8 à 10 mètres; ils sont formés d'un double cône garni de briques réfractaires, chauffés par un foyer latéral où l'on peut brûler de la houille, du bois ou de la tourbe. La flamme et les produits de la combustion arrivent dans le fourneau par trois ouvertures latérales O situées dans un même plan horizontal, à 2 mètres de la base du fourneau. Du côté opposé au foyer et à la partie inférieure se trouve une ouverture C qui sert au défournement de la chaux.

On forme, comme dans le four précédent, une voûte avec les gros morceaux de calcaire, et on le remplit ensuite de fragments concassés;

on fait ensuite un feu de bois sous la voûte, et quand la masse est portée au rouge jusqu'à la hauteur des ouvertures latérales qui amènent la flamme du foyer latéral F, on cesse le feu à la partie inférieure et l'on

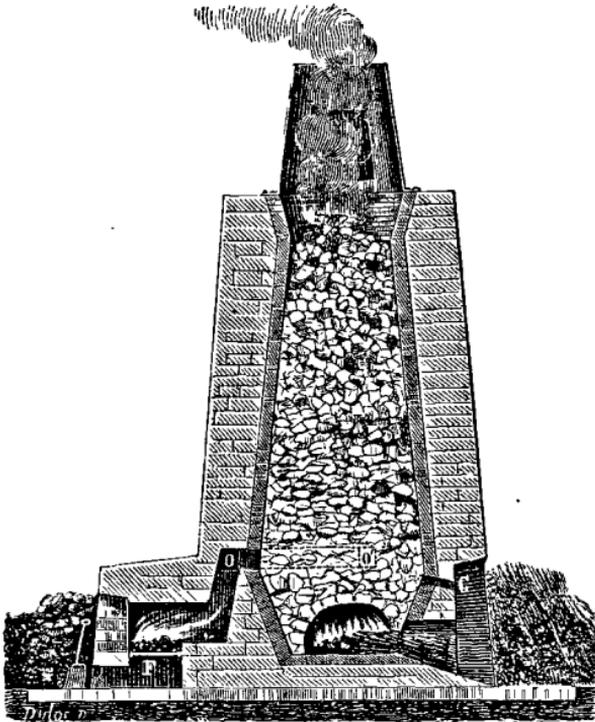


Fig. 78.

active la combustion dans le foyer. La pierre peut cuire alors dans les parties supérieures du fourneau. Toutes les douze heures on enlève la chaux qui se trouve au bas du cylindre, et l'on introduit de la pierre par la partie supérieure.

346. **Diverses espèces de chaux.** — Les propriétés de la chaux diffèrent essentiellement avec la composition des calcaires qui ont servi à la préparer. On peut distinguer les diverses variétés en trois classes : les *chaux aériennes*, les *chaux hydrauliques* et les *ciments*.

347. **Chaux aériennes.** — Les chaux aériennes sont celles que l'on emploie dans la construction des édifices ordinaires, parce qu'elles ont la propriété de donner, quand on les mélange avec du sable après les voir éteintes, des mortiers qui durcissent à l'air; les chaux aériennes comprennent les *chaux grasses* et les *chaux maigres*

1° *Chaux grasses.* — On donne ce nom à la chaux qui provient de la calcination du marbre et des calcaires purs. La chaux grasse est ordinairement blanche, elle s'éteint en dégageant beaucoup de chaleur et augmente considérablement de volume ou *foisonne* beaucoup (2 à 3 fois); elle forme, avec une quantité suffisante d'eau, une pâte liante et résistante.

2° *Chaux maigres.* — Elles proviennent des calcaires magnésiens et ferrugineux, elles ont une couleur grise ou fauve, s'échauffent peu quand on les éteint, et augmentent peu de volume en se délitant; avec l'eau elles donnent une pâte courte et peu liante. C'est surtout à la magnésie que cette chaux doit ses propriétés. Les mortiers qu'elle donne manquent de ténacité; aussi les emploie-t-on aussi rarement que possible.

348. **Chaux hydrauliques.** — Les chaux hydrauliques se solidifient promptement sous l'eau, tandis que les précédentes s'y dissolvent; par contre, elles ne prennent à l'air qu'une médiocre consistance. Elles s'échauffent peu au contact de l'eau, se délitent peu et foisonnent à peine en s'éteignant.

Les bonnes chaux hydrauliques *font prise* sous l'eau, c'est-à-dire se solidifient du second au quatrième jour d'immersion. Au bout d'un mois elles sont dures et complètement insolubles; après cinq ou six mois elles sont aussi dures que la pierre calcaire et se brisent, sous l'influence du choc, en éclats dont la cassure est écailleuse. On comprend toute l'importance d'une semblable propriété pour les constructions hydrauliques.

349. **Ciments.** — Le ciment est une chaux hydraulique particulière qui ne s'éteint pas; sa poussière mélangée à l'eau donne une pâte qui se solidifie presque instantanément au contact de l'air ou même sous l'eau. C'est donc, au point de vue de cette propriété, un *plâtre* insoluble dans l'eau et aussi propre, par conséquent, aux constructions hydrauliques qu'aux constructions aériennes.

350. **Théorie de la solidification des diverses chaux.** — Les chaux aériennes forment des mortiers qui durcissent peu à peu et finissent par acquérir une grande résistance par leur contact prolongé avec l'air, parce que l'acide carbonique de l'atmosphère transforme lentement leur chaux dissoute en carbonate insoluble, qui se dépose sur tous les grains de sable du mortier et contracte avec eux une adhérence très-grande; cette transformation ne s'effectue que dans les parties des constructions où l'air a un libre accès; par conséquent, il peut arriver que la matière enfouie dans la profondeur des murs très-épais

reste à l'état de bouillie de chaux, l'évaporation de l'eau étant d'ailleurs supprimée par suite de la formation d'une couche de carbonate de chaux à l'extérieur, constituant une enveloppe imperméable. C'est ainsi qu'à Strasbourg, en démolissant, en 1822, le soubassement d'un bastion qui datait de 1666, on trouva le mortier de l'intérieur aussi frais qu'au moment de la pose.

Cette transformation de la chaux est accompagnée d'un retrait assez considérable de la matière, c'est pourquoi on ajoute beaucoup de sable pour combattre cet effet. On mélange ordinairement 3 à 4 parties de sable bien lavé avec 1 partie de chaux, et on ne laisse entre les pierres que l'on veut cimenter qu'une faible épaisseur de mortier. Il faut éviter en outre une dessiccation trop rapide du mortier, afin que l'acide carbonique de l'air puisse agir longtemps sur la chaux dissoute et dépose ainsi la plus grande quantité possible de carbonate très-cohérent sur la surface des corps étrangers, de manière à les souder intimement.

Les chaux maigres peuvent être considérées comme un mélange de chaux grasse et de matières étrangères; elles peuvent servir aux mêmes usages que celles-ci, mais elles ont une infériorité bien évidente, et dépendante de la proportion plus ou moins grande de matières étrangères qu'elles contiennent.

La théorie de la préparation et des effets des chaux hydrauliques est surtout due à l'illustre ingénieur Vicat; sa découverte doit être considérée comme l'une des plus utiles du siècle, par suite des immenses applications qu'elle a reçues et qu'elle reçoit constamment de nos jours.

Les chaux moyennement hydrauliques contiennent 9 à 10 pour 100 d'argile (silicate d'alumine); celles qui le sont plus en contiennent 20 à 30. Cette argile est extrêmement divisée dans la masse calcaire; pendant la calcination, il se produit alors dans toute la masse du silicate et de l'aluminate de chaux, qui s'hydratent lentement sous l'influence de l'eau, en formant une masse très-dure et compacte, si le mortier est resté à l'état mou pendant le temps nécessaire à l'hydratation. D'après M. Rivot, la composition du silicate de chaux hydraté qui se produit est représentée par la formule $3\text{CaO}, \text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; celle de l'aluminate est moins bien connue, surtout quant à l'eau qu'elle renferme. L'alumine n'est pas d'ailleurs indispensable dans la chaux hydraulique; celle de Sénonches n'en contient pas, mais la silice divisée est absolument nécessaire.

On comprend facilement, d'après ce qui précède, qu'il soit possible

de fabriquer de la chaux hydraulique en calcinant un mélange de craie ou de chaux et d'argile. C'est ce qu'on a fait dès 1818, sur une grande échelle, pour les constructions de grands travaux hydrauliques à Paris. On mélangeait intimement 4 parties de craies de Meudon et 1 partie d'argile de Vanves ou de Passy ; on en façonnait des briques que l'on cuisait ensuite à une température convenable.

Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, de mélanger l'argile avec de la craie pour rendre la chaux hydraulique ; l'argile légèrement calcinée avec $\frac{1}{200}$ de chaux et mélangée ensuite avec la chaux grasse la rend hydraulique, l'argile crue ne produit aucun effet. La calcination a donc pour but de modifier l'argile et de rendre ses éléments aptes à entrer en combinaison avec la chaux. Plusieurs matières naturelles produisent cet effet ; les plus anciennement connues portent le nom de *pouzzolanes* ; ce sont des argiles poreuses d'origine évidemment volcanique, que l'on trouve abondamment au Vésuve. Les Romains, qui connaissaient leur propriété, s'en servaient pour durcir leurs mortiers. D'autres argiles volcaniques (trass), les briques, les tuiles, etc., produisent le même effet. Ces dernières, toutefois, sont de mauvaises pouzzolanes. On peut, d'ailleurs, juger de la qualité d'une pouzzolane en mettant ces matières en contact avec de l'eau de chaux, ou mieux, comme l'indique M. H. Mangon, avec une dissolution de chaux dans le sucre, qui dissout une quantité considérable de cet alcali. La chaux est absorbée peu à peu par la pouzzolane et passe à l'état de composé insoluble ; leur pouvoir hydraulique peut alors se mesurer par la quantité de chaux qu'elles absorbent.

Le ciment hydraulique, appelé improprement ciment romain, n'est connu que depuis 1796 ; on l'obtient, en Angleterre, en calcinant modérément certains galets calcaires très-argileux, extrêmement compactes et très-tenaces, qu'on trouve en abondance sur le bord de la mer dans les comtés de Sommerset et de Clamorgan ; on a trouvé depuis un calcaire donnant une chaux tout à fait semblable, à Boulogne-sur-Mer, à Pouilly (Côte-d'Or), à Vassy (Yonne) et en Russie. La théorie de sa solidification est la même que celle des chaux hydrauliques ; mais il diffère de tous les ciments que l'on peut reproduire artificiellement, parce qu'il reprend, en durcissant, la compacité de la pierre qui l'a fourni ; les ciments artificiels ne prennent jamais ce degré de consistance. Ajoutons que la pierre à ciment contient toujours une certaine quantité de pyrite qui se transforme en plâtre et en oxyde de fer par la calcination, ce plâtre intervient pour une certaine part dans les propriétés du ciment.

351. Applications. Bétons. — Les mortiers hydrauliques modernes

ont ordinairement faits avec un mélange de pouzzolanes naturelles ou artificielles ; ils ne le cèdent sous aucun rapport aux mortiers employés dans les constructions romaines. Ces mortiers, mélangés avec deux ou trois fois leur volume de petits cailloux anguleux, forment le *béton*. Ce mélange, que l'on fabrique sur les chantiers, introduit dans une enceinte de dimensions quelconques et par couches successives, s'y solidifie au bout de quelque temps, en formant une seule masse. Les *formes de radoub* ou bassins dans lesquels on fait entrer les navires de guerre à réparer et que l'on met à sec à l'aide de pompes, quand le vaisseau y est introduit, se construisent aujourd'hui facilement avec cette matière. On coule d'abord une vaste cuvette en béton, dans laquelle l'épuisement de l'eau devient facile, on peut alors travailler dans cette cuvette comme on le ferait sur le sol. Dans les grands travaux du port de Cherbourg, on a souvent employé des pierres factices en béton, dont le volume était parfois de 8 à 9 mètres cubes. Aujourd'hui les piles des ponts reposent le plus ordinairement sur une masse plus ou moins considérable de béton.

CHAPITRE III

ACTION DU SOUFRE SUR LES MÉTAUX. — SULFURES MÉTALLIQUES

552. Action du soufre sur les métaux. — Le soufre sec n'agit sur aucun métal à la température ordinaire, mais il se combine avec le plus grand nombre à une température plus ou moins élevée, en dégageant souvent beaucoup de chaleur et de lumière.

Nous rappellerons l'action énergique qui se produit lorsqu'on chauffe un mélange de soufre et de tournure de cuivre. Nous nous sommes servi de cet exemple pour mettre en évidence le dégagement de chaleur qui accompagne la manifestation de l'affinité chimique (17).

Le soufre et le mercure réagissent violemment l'un sur l'autre à une température peu élevée ; il importe même de ne faire cette expérience que sur une petite quantité de matière ; car il peut arriver qu'elle soit accompagnée d'une explosion résultant de la vaporisation instantanée du sulfure de mercure formé.

Les métaux sur lesquels le soufre a peu d'action sont peu nombreux : ce sont le zinc, l'aluminium, l'or, le platine et les métaux voisins (rhodium, iridium, ruthénium).

Il est remarquable de voir le zinc résister à l'action directe du soufre ; les sulfures sont en effet les analogues des oxydes, on aurait donc pu penser que le zinc, si facilement oxydable, se sulfurerait avec la même facilité. Mais l'expérience à cet égard ne laisse aucun doute ; on peut distiller du soufre dans une cornue en présence du zinc, sans que ce métal soit altéré.

553. Action du soufre en présence de l'eau. — Si l'on opère en présence de l'eau, la réaction du soufre sur le métal peut avoir lieu même à froid. On mélange 2 parties de limaille de fer et 1 partie de fleur de soufre avec un peu d'eau tiède, de manière à former une pâte consistante, que l'on introduit dans une fiole munie d'un tube abducteur ; au bout de quelques instants, on voit le mélange s'échauffer et noircir ; des torrents de vapeur d'eau se dégagent du tube, et il ne reste plus, à la fin de la réaction, que du sulfure de fer hydraté. Lé-

meri, à qui l'on doit cette expérience, la faisait en enfouissant le mélange humide, de soufre et de fer, sous une couche de terre peu épaisse, que la vapeur d'eau, par sa force expansive, soulevait au moment de la réaction; il croyait reproduire ainsi le phénomène naturel des volcans, de là le nom de *volcan de Lémeri* que porte encore aujourd'hui cette expérience.

Le cuivre, dans les mêmes circonstances, s'altère également avec beaucoup de rapidité.

554. Propriétés physiques. — Les sulfures ont ordinairement l'éclat métallique (galène, PbS); ils sont opaques, excepté le sulfure de zinc (blende) et le sulfure de mercure (cinabre), qui sont transparents. Ils conduisent, pour la plupart, assez mal la chaleur et l'électricité; on peut cependant employer le sulfure d'argent pour métalliser les surfaces des fleurs ou des fruits que l'on veut recouvrir de cuivre ou d'argent par galvanoplastie¹. Le bisulfure d'étain ou or mussif a été utilisé pendant très-longtemps pour recouvrir les frottoirs des machines électriques.

Les sulfures sont cassants; leurs couleurs sont très-variées, et pour un même sulfure, elles dépendent souvent du mode de préparation. Ainsi, le sulfure de mercure obtenu par précipitation est noir, par voie sèche, il est d'un brun rouge. On ne devra donc pas s'étonner de voir la couleur des sulfures naturels différer notablement parfois de la couleur des sulfures artificiels de même composition. Ainsi le sulfure naturel d'antimoine est noir, le sulfure obtenu par la réaction de l'acide sulfhydrique sur les sels d'antimoine est jaune orangé. Le sulfure de zinc est blanc, le sulfure de manganèse a la couleur de la chair, le bisulfure d'étain, les sulfures d'arsenic, le sulfure de cadmium sont jaunes; la nuance de ce dernier est très-belle, aussi l'emploie-t-on dans la peinture sous le nom de *jaune de cadmium*; le protosulfure d'étain est brun marron caractéristique; le sulfure de mercure naturel ou obtenu par voie sèche donne une poudre d'une belle nuance rouge, les sulfures de cuivre, de plomb, le sulfure de mercure, obtenus par précipitation, sont noirs².

Les sulfures sont généralement inodores, le sulfhydrate d'ammoniaque, qui est très-volatil, possède une odeur forte et caractéristique; les sulfures alcalins et alcalino-terreux, facilement décomposables par l'a-

¹ On trempe la fleur dans une solution de collodion contenant de l'azotate d'argent; on l'expose ensuite à l'action de vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque.

² Il est important de connaître les couleurs des sulfures, elles fournissent un caractère important pour l'analyse des sels métalliques.

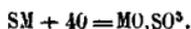
cide carbonique de l'air, dégagent toujours une légère odeur d'œufs pourris (acide sulfhydrique). Ils sont insolubles dans l'eau, excepté les sulfures de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, de strontium et de magnésium.

355. Action de la chaleur. — La chaleur volatilise un grand nombre de sulfures sans les décomposer, tels sont les sulfures d'arsenic et de mercure, qui sont réduits en vapeurs bien au-dessous du rouge, les sulfures de cadmium, le protosulfure d'étain, qui se volatilisent au rouge, etc. Les métaux précieux, or, platine et congénères, donnent des sulfures décomposables au rouge vif. Le sulfure d'argent est seul excepté. Le sulfure de mercure lui-même peut se décomposer avec explosion quand on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. On voit donc que les métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur donnent ordinairement des sulfures décomposables par cet agent. Toutefois, les sulfures sont plus stables que les oxydes correspondants.

Enfin, la chaleur décompose partiellement les sulfures supérieurs des métaux communs. Ainsi, le bisulfure d'étain est ramené à l'état de protosulfure à la température du rouge ; le sulfure d'antimoine Sb^2S^3 est ramené à l'état de sulfure ordinaire Sb^2S^5 ; la pyrite martiale FeS^2 perd la moitié de son soufre.

356. Propriétés chimiques. — Action de l'oxygène. — Cette action est très-importante, surtout au point de vue métallurgique, parce que les sulfures sont les minerais les plus abondants des métaux. Nous l'indiquerons ici avec quelques détails ¹.

1° Les sulfures solubles dans l'eau, c'est-à-dire les sulfures alcalins, alcalino-terreux et le sulfure de magnésium, se transforment au contact de l'air ou de l'oxygène, et sous l'influence d'une température élevée, en sulfates, comme l'indique la formule



Cette réaction pouvait naturellement se prévoir, car l'expérience démontre que les sulfates de ces métaux sont indécomposables par la chaleur. Il faut en excepter toutefois le sulfate de magnésie ; mais comme ce sel ne se décompose qu'à une température fort élevée, et qu'on n'atteint pas dans la plupart des cas, on doit nécessairement le placer à

¹ L'opération qui consiste à faire réagir l'oxygène de l'air sur un sulfure, à une température élevée, porte le nom de *grillage*.

côté des sulfates véritablement indécomposables; mais il est bien entendu que si l'on opérerait à une température assez élevée pour produire la décomposition du sulfate, le résidu de l'opération serait de la magnésie.

2° Les sulfures des métaux ordinaires, sulfures de fer et de cuivre, par exemple, donnent à une température peu élevée un mélange de sulfate et d'oxyde, en même temps qu'un dégagement d'acide sulfureux. Si l'on effectue le grillage à la température du rouge, à laquelle les sulfures de fer et de cuivre sont décomposables, il ne se produit que de l'oxyde et de l'acide sulfureux. Cette dernière réaction se représente par la formule $MS + 3O = MO + SO^2$. Le sulfure d'aluminium donnerait les mêmes produits.

3° Enfin, les sulfures des métaux précieux, platine, or, mercure, etc., donnent, quand on les grille, pour résidu le métal lui-même; il se dégage alors de l'acide sulfureux. Il ne peut en être autrement, puisque leurs sulfates et leurs oxydes sont facilement détruits par la chaleur. Le sulfure d'argent donne, au contraire, à la température du rouge cerise, du sulfate d'argent, parce que l'oxyde d'argent, quoique très-instable lorsqu'il est isolé, donne avec les acides des sels très-stables. Mais, à une température élevée, le sulfure d'argent donnerait les mêmes produits que l'or, le platine et le mercure, parce que le sulfate d'argent ne peut exister à cette température.

Les sulfures alcalins très-divisés s'enflamment dès qu'ils ont le contact de l'air; c'est ce qui arrive avec le sulfure de potassium, préparé en calcinant au rouge dans une cornue un mélange de 2 parties de sulfate de potasse et 1 partie de noir de fumée; de là le nom de *pyrophores* donné à ces produits.

357. Action de l'oxygène humide. — Les sulfures alcalins humides ou en dissolution absorbent l'oxygène de l'air; cette propriété a été utilisée pour la première fois par Scheele, dans l'analyse de l'air atmosphérique: il en est de même des sulfures de fer très-divisés que l'on trouve dans les houillères; ils se transforment alors en sulfate de fer hydraté ($FeO, SO^3, 7HO$) et dégagent quelquefois assez de chaleur, dans cette circonstance, pour enflammer les amas de houille au milieu desquelles se produit d'ordinaire ce phénomène.

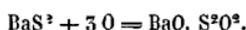
Mais il est surtout intéressant d'étudier l'action de l'air atmosphérique sur les dissolutions de sulfures alcalins et alcalino-terreux. Dans ce cas, les réactions se compliquent légèrement, à raison de la présence de l'acide carbonique; aussi nous la séparerons en deux phases. Nous admettrons que dans la première, l'oxygène chasse la moitié du soufre,

qui se porte sur la moitié du sulfure non décomposée ; il se produit en même temps une base qui s'unit à l'acide carbonique de l'air.

La formule suivante rend compte de la réaction :



Dans la seconde, l'action de l'oxygène continue, le polysulfure se transforme en hyposulfite :



358. Action du chlore. — L'action du chlore sur les sulfures est facile à prévoir. Il est évident qu'il se produira, à une température convenable, mais en général peu élevée, un chlorure métallique d'une part, et d'autre part, du chlorure de soufre :



En présence de l'eau, il se produirait un chlorure métallique et de l'acide sulfurique, parce que le chlorure de soufre est décomposable par l'eau en produits qui s'oxydent sous l'influence du chlore, en se transformant en acide sulfurique :



Toutefois, cette oxydation du soufre ne s'effectue facilement que dans une dissolution alcaline ; le métal est alors précipité à l'état d'oxyde.

359. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène réduit quelques sulfures à une température peu élevée, en donnant de l'hydrogène sulfuré ; le métal est mis en liberté. On le démontre sur les sulfures de mercure et d'antimoine, en se servant du même appareil que pour la réduction des oxydes par l'hydrogène (*fig.* 76).

360. Action des autres métalloïdes. — Cette action a été peu étudiée ; nous n'en dirons donc que fort peu de chose. Le charbon, chauffé en présence de quelques sulfures pouvant céder une portion de leur soufre, à une température élevée, donne du sulfure de carbone.

Exemple : bisulfure de fer et charbon :



Le bore, chauffé avec le sulfure de plomb, donne du plomb métallique et du sulfure de bore.

361. Action des métaux. — Les métaux peuvent décomposer certains sulfures ; ainsi, on emploie industriellement le fer pour mettre en liberté le plomb du sulfure de plomb :



On peut ranger les sulfures les plus importants dans l'ordre suivant, indiquant que le métal qui précède peut déplacer tous ceux qui le suivent de leurs sulfures, en s'emparant du soufre.

Sulfures de cuivre,	Sulfures de plomb,
— de fer,	— d'argent,
— d'étain,	— d'antimoine
— de zinc,	

(Il est remarquable de voir le zinc, que l'on ne peut combiner directement au soufre, décomposer les sulfures de plomb, d'argent et d'antimoine.)

562. Action de l'eau sur les sulfures. — La vapeur d'eau décompose un grand nombre de sulfures, à une température peu élevée ; il se produit un oxyde métallique correspondant et de l'hydrogène sulfuré.

565. Classification des sulfures. — On peut classer les sulfures absolument comme les oxydes, car ils présentent les analogies les plus étroites avec ces composés. On a en effet des sulfures basiques, indifférents, acides, singuliers et salins, caractérisés par les mêmes propriétés que les oxydes.

Les sulfures de potassium, de sodium, de calcium et d'ammonium sont essentiellement alcalins.

Les sulfures d'antimoine, d'étain, d'or, de platine, sont des sulfures acides, c'est-à-dire capables de former de véritables sels dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre. Exemple : antimoniate de potasse, $\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3$; sulfantimoniate de sulfure de potassium, $\text{KS}, \text{Sb}^2\text{S}^3$.

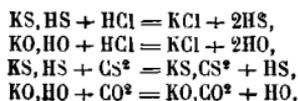
Tous les sulfures acides sont insolubles dans l'eau.

C'est surtout entre les sulfures et les oxydes de la première section que l'on trouve les plus grandes ressemblances ; nous allons les faire ressortir par quelques exemples.

On connaît en effet des monosulfures, des polysulfures et des sulphydrates de sulfures.

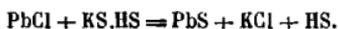
Les monosulfures MS sont les analogues des oxydes anhydres MO ; comme ces derniers, ils constituent de véritables bases ; les polysulfures M_2S_3 sont les analogues des peroxydes de cette section ; ils peuvent, dans les mêmes circonstances, donner des composés correspondants. Ainsi, le bioxyde de baryum et l'acide chlorhydrique donnent de l'eau oxygénée ($\text{BaO}^2 + \text{HCl} = \text{BaCl} + \text{HO}^2$) ; le bisulfure de calcium et l'acide chlorhydrique donnent le bisulfure d'hydrogène ($\text{CaS}^2 + \text{HCl} = \text{CaCl} + \text{CaS}^2$). Quant aux sulphydrates de sulfure (potassium, sodium, ammonium), ils

correspondent aux bases hydratées. Ils présentent, en effet, la plus grande ressemblance dans leurs réactions, comme on peut s'en assurer par le tableau suivant :



364. Caractères distinctifs des sulfures. — Les caractères distinctifs des sulfures sont indiqués au chapitre X. Nous ne ferons connaître ici que les moyens de distinguer les monosulfures alcalins des polysulfures ou des sulphydrates de sulfures.

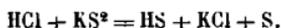
Si l'on verse dans une dissolution de sulphydrate de sulfure une dissolution de chlorure de plomb, on obtient un précipité noir de sulfure de plomb, avec dégagement d'acide sulphydrique :



Le monosulfure de potassium n'aurait pas donné le dégagement d'acide sulphydrique, comme il est facile de s'en convaincre d'après la formule suivante :



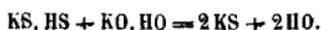
L'acide chlorhydrique, versé goutte à goutte dans un polysulfure, dégage de l'acide sulphydrique et donne en outre un dépôt laiteux de soufre :



365. Préparation des sulfures. — Nous indiquerons les principaux procédés.

1° *En faisant agir la vapeur de soufre sur le métal.* — Ce procédé très-général s'applique particulièrement à la préparation des sulfures de mercure et de fer.

2° *Action de l'acide sulphydrique sur les oxydes.* — On prépare ainsi les sulfures et sulphydrates alcalins : il suffit de faire passer un courant d'acide sulphydrique jusqu'à refus dans une dissolution de potasse pour obtenir le sulphydrate de sulfure de potassium ; en ajoutant à la liqueur ainsi obtenue un volume de dissolution de potasse égal à celui que l'on a d'abord employé, on obtiendra le monosulfure parfaitement pur :



3° *Action de l'acide sulfhydrique ou des sulfures sur les dissolutions salines.* — On obtient ainsi un grand nombre de sulfures métalliques, souvent hydratés. On emploie de préférence l'acide sulfhydrique, pour précipiter les sels d'or, de platine, d'étain, de mercure, de plomb et de cuivre; un excès de sulfure alcalin dissoudrait en effet les sulfures acides; on doit employer les sulfures alcalins si l'on veut précipiter complètement les sels de fer, de zinc et de manganèse.

4° *Réduction des sulfates par l'hydrogène ou le charbon.* — Ce procédé s'emploie surtout pour préparer les monosulfures de potassium, sodium, baryum; il ne réussirait évidemment pas dans le cas des sulfates facilement décomposables (629).

5° *Action du sulfure de carbone et du charbon.* — Le sulfure d'aluminium et quelques sulfures analogues s'obtiennent en faisant passer du sulfure de carbone en vapeurs sur un mélange d'oxyde et de charbon porté au rouge blanc, dans un tube de porcelaine.

6° *Action du soufre sur les oxydes solubles.* — On prépare les polysulfures alcalins en faisant bouillir la dissolution de leurs oxydes avec de la fleur de soufre en excès (polysulfure de calcium) ou en faisant chauffer un alcali avec un excès de soufre (polysulfure de potassium).

366. **État naturel.** — Les sulfures sont très-abondants dans la nature. Les plus importants sont la galène ou sulfure de plomb, les sulfures de cuivre, d'argent, de zinc (blende), de fer (pyrite), et de mercure (cinabre). C'est de ces sulfures que l'on extrait les métaux que nous venons de mentionner. Le fer seul fait exception, parce qu'on peut l'extraire plus facilement de ses oxydes.

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORE SUR LES MÉTAUX. — CHLORURES

367. Le chlore peut se combiner directement avec tous les métaux, le platine, le rhodium, l'iridium et le ruthénium exceptés. A la température ordinaire, il est sans action sur le fer, mais il agit vivement sur quelques métaux divisés. On fait l'expérience sur du cuivre divisé obtenu par la réduction de l'oxyde, ou sur de l'antimoine pulvérisé, que l'on projette dans un flacon rempli de chlore. Il y a alors dégagement de chaleur et de lumière. A une température ordinairement peu élevée, presque tous les métaux attaqués brûlent vivement dans le chlore, parce que le chlorure qui prend naissance est ordinairement volatil; de sorte que le métal se trouve toujours au contact du chlore.

368. **Propriétés physiques des chlorures.** — On connaît quelques chlorures liquides à la température ordinaire, ce sont les chlorures d'étain (SnCl^2), le chlorure de titane (TiCl^3) et le chlorure d'antimoine (SbCl^3), correspondant, comme on le voit à l'inspection de leur formule, aux acides stannique, titanique et antimonique. Ces chlorures émettent des fumées abondantes à l'air et possèdent une odeur très-forte. Les autres sont solides et dépourvus d'odeur. La couleur des chlorures est variable, mais beaucoup sont incolores; elle varie d'ailleurs suivant que le chlorure est anhydre ou hydraté. Exemple: le chlorure de fer anhydre est blanc; il est vert émeraude quand il est hydraté.

369. **Action de la chaleur.** — La chaleur peut volatiliser presque tous les chlorures. Pour un même métal, le composé le plus chloruré est le plus volatil. Exemples: le sesquichlorure de fer et le bichlorure d'étain sont plus volatils que le protochlorure de fer et le protochlorure d'étain. Les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux, le chlorure de magnésium, de manganèse, de plomb et d'argent, ne sont pas assez volatils pour être distillés, mais ils émettent néanmoins d'abon-

dentes vapeurs dans un courant de gaz ou dans une flamme de température élevée.

Les chlorures d'or, de platine, de rhodium, d'iridium, de palladium et de ruthénium sont décomposés par la chaleur en chlore, qui se dégage, et en métal. Toutefois, une chaleur ménagée peut en amener quelques-uns à un degré de chloruration inférieur. C'est en chauffant modérément le chlorure de platine, PtCl_2 , que l'on obtient le protochlorure, PtCl . Le même effet se produit avec le chlorure de cuivre CuCl , qui perd au rouge la moitié de son chlore et se transforme en sous-chlorure, Cu^2Cl .

370. **Action de la lumière.** — Le chlorure d'argent, exposé aux rayons solaires, noircit avec rapidité; d'après Gay-Lussac, il perd alors la moitié de son chlore. Ainsi altéré, il est insoluble dans les dissolvants ordinaires du chlorure d'argent. On sait comment cette propriété a été utilisée dans l'art de la photographie. Le sous-chlorure de cuivre, tenu en suspension dans l'eau et renfermé dans un vase fermé, noircit également, mais avec moins de rapidité.

371. **Action de l'électricité.** — On peut décomposer les chlorures en chlore et en métal au moyen du courant de la pile. M. Bunsen a obtenu le magnésium, puis, avec M. Mathiessen, le baryum, le strontium et le calcium, en faisant passer un courant d'intensité convenable dans les chlorures fondus. M. H. Sainte-Claire Deville a appliqué cette méthode avec succès à la préparation de l'aluminium; seulement, comme le chlorure d'aluminium n'est pas fusible, on lui substitue le chlorure double d'aluminium et de sodium.

372. **Action de l'oxygène.** — L'oxygène est sans action bien sensible sur les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux, dans lesquels le chlore et l'oxygène sont réunis par une affinité puissante. Il en est de même sur les métaux des deux dernières sections (mercure, argent, or, etc.), pour lesquels ce gaz n'a qu'une affinité très-faible, mais il décompose la plupart des autres chlorures; il donne un oxyde et met le chlore en liberté.

373. **Action du soufre.** — Le soufre est sans action sur les chlorures de la première section, sur ceux de magnésium et d'aluminium; il agit, au contraire, sur la plupart des autres chlorures en produisant un sulfure métallique et du chlorure de soufre.

374. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène réduit la plupart des chlorures, c'est-à-dire qu'il produit de l'acide chlorhydrique, et le métal est mis en liberté; sont exceptés: les chlorures de la première section, le chlorure de magnésium, le chlorure d'aluminium et ses

analogues. L'expérience se fait très-facilement sur le chlorure d'argent. On opère dans l'appareil qui sert à démontrer la réduction des oxydes par l'hydrogène (*fig. 76*); le dégagement d'acide chlorhydrique est constaté soit au moyen d'un papier de tournesol qui rougit, soit par l'ammoniaque, qui donne avec ce gaz d'épaisses fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque.

375. Action des autres métalloïdes. — Elle est peu connue; toutefois, on peut affirmer que l'azote et le charbon sont sans action sur les chlorures; le phosphore, le bore et le silicium peuvent, au contraire, agir sur plusieurs chlorures métalliques et donner des chlorures de phosphore, de bore ou de silicium, en même temps que des phosphures, borures ou siliciures métalliques.

376. Action des métaux. — En général, les métaux d'une section réduisent les chlorures des métaux suivants; mais les chlorures d'aluminium et de magnésium ne sont réduits que par les métaux alcalins. On se sert depuis très-longtemps de ces réactions pour chlorurer des métaux, tels que l'antimoine et l'étain, au moyen du bichlorure de mercure. C'est même en chauffant les alliages d'étain et d'or avec le bichlorure de mercure que l'on sépare encore quelquefois ces deux métaux, souvent réunis dans les matières d'or qui proviennent des déchets de fabrication. L'étain passe à l'état de chlorure métallique, qui se volatilise avec le mercure; l'or reste. Enfin, M. Wohler a isolé, pour la première fois, l'aluminium, le glucinium et zirconium de leurs chlorures, en traitant ceux-ci par le potassium qui s'empare du chlore.

Le bichlorure de mercure cède la moitié de son chlore aux métaux voisins, tels que l'argent; mais il est sans action sur l'or, le platine et ses congénères.

377. Action de l'eau. — L'eau dissout presque tous les chlorures; il n'y a d'exceptés que les chlorures d'argent et de sous-oxyde de mercure, le sesquichlorure de chrome et les sous-chlorures peu importants de platine et de rhodium. Le chlorure de plomb y est peu soluble; enfin, elle en décompose quelques-uns à la température ordinaire; ce sont les chlorures d'antimoine, de titane, de bismuth, etc.

1° Avec le chlorure de titane, il se produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide titanique :



2° Le chlorure d'antimoine Sb^2Cl^5 donne en présence de l'eau un précipité blanc, connu des anciens chimistes sous le nom de *poudre d'Algaroth*, formé par la combinaison de l'oxyde d'antimoine résultant de la décomposition d'une partie du chlorure par l'eau, avec une portion du

chlorure non décomposé. Ce composé est désigné sous le nom d'*oxychlorure d'antimoine* :



Le chlorure de bismuth Bi^2Cl^3 produit le même effet ; on peut même obtenir l'oxychlorure de bismuth, $2\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{Cl}^3$, sous forme de petites paillettes cristallisées, d'aspect nacré.

3° Les chlorures des métaux terreux, chlorures de magnésium, aluminium, et les chlorures de fer se dissolvent dans l'eau à la température ordinaire, sans présenter de phénomènes particuliers ; mais, si l'on vient à évaporer leurs dissolutions, il se dégage de l'acide chlorhydrique en même temps qu'il se produit un oxyde métallique.

4° Tous les autres chlorures peuvent être évaporés de leur dissolution sans aucune altération, mais presque tous sont décomposés par la vapeur d'eau à une température suffisamment élevée.

378. Hypothèses sur la constitution des chlorures dissous.

— La décomposition éprouvée par le chlorure de magnésium et ses congénères, quand on évapore leurs dissolutions, a fait penser à plusieurs chimistes que ces dissolutions, ne contenaient plus les chlorures, mais bien une combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde. Le premier effet de l'eau serait donc de décomposer le chlorure anhydre, ainsi que l'indique la formule $\text{MgCl} + \text{HO} = \text{MgO}, \text{HCl}$.

L'effet de l'évaporation serait seulement de séparer l'acide de l'oxyde ; mais cette hypothèse n'est pas suffisamment appuyée par les faits, et on se rend tout aussi bien compte des phénomènes en supposant que le chlorure est simplement dissous. Il faut seulement remarquer qu'il n'est presque aucun chlorure que l'eau ne puisse décomposer à une température convenable. Les uns sont décomposés à froid, d'autres à la température peu élevée de l'ébullition de leurs dissolutions ; il en est enfin qui nécessitent l'influence d'une température plus haute. On peut même élever la température de décomposition d'un chlorure en le combinant à un autre chlorure, ce qui lui donne plus de stabilité ; c'est ce qui arrive quand on évapore le chlorure de magnésium avec une dissolution de sel marin ; on peut alors produire la dessiccation du chlorure double, sans décomposer le chlorure de magnésium ; mais si l'on fait passer sur ce composé, convenablement chauffé, un courant de vapeur d'eau, il se produit de la magnésie et de l'acide chlorhydrique, qui se dégage.

379. **Action de l'ammoniac.** — Le gaz ammoniac est absorbé par un grand nombre de chlorures métalliques et forme avec eux des combinaisons bien définies.

Le chlorure de calcium, de strontium et d'argent l'absorbent facilement et donnent des composés représentés par les formules



que la chaleur décompose en chlorure anhydre et ammoniaque.

Les chlorures de fer, de nickel, de cobalt, etc., absorbent aussi l'ammoniaque, les produits qui en résultent se décomposent à une température peu élevée, en donnant naissance à du chlorhydrate d'ammoniaque, à de l'hydrogène et à de l'azote; le métal reste libre ou à l'état d'azoture métallique.

Les chlorures d'étain, de titane, d'aluminium absorbent aussi l'ammoniaque, ils ont, de plus, la propriété d'absorber le phosphure d'hydrogène et donnent des composés analogues à ceux que l'on obtient avec l'ammoniaque.

380. Combinaison des chlorures entre eux. — Les chlorures forment, en se combinant entre eux, des produits bien définis, très-nombreux. Beaucoup de chimistes considèrent ces combinaisons comme des sels, et ils admettent des chlorures basiques, acides et indifférents. Dans cette hypothèse, les chlorures alcalins sont toujours basiques; les chlorures d'aluminium, d'or, de platine, etc., sont toujours acides, c'est-à-dire qu'ils forment avec les chlorures alcalins des combinaisons doubles où ceux-ci jouent le rôle de base. Ces composés doubles sont des chlorures salins ou *chlorosels*. (Exemple: chlorure double de platine et de potassium, chlorure double d'aluminium et de sodium.)

Le chlorure de magnésium serait indifférent, parce qu'on peut le combiner avec les chlorures alcalins ou bien avec les chlorures acides d'or et de platine.

Il est tout aussi simple de considérer ces combinaisons comme des chlorures doubles, analogues aux sels doubles, tels que le sulfate de magnésie et de potasse. Il n'y a pas, en effet, entre les propriétés du chlorure de potassium et la potasse une analogie de propriétés de nature à nous faire considérer le chlorure de potassium comme une base. Si cette analogie existait entre le chlore et l'oxygène, les chlorures de phosphore, d'arsenic, de silicium, etc., qui correspondent par leur composition à des acides énergiques, devraient s'unir aux chlorures alcalins; on n'a jamais pu réaliser de semblables combinaisons.

381. Préparation du chlorure. — On peut employer divers procédés pour obtenir ces corps; nous examinerons les plus usuels.

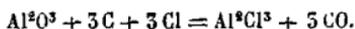
1^o Action directe du chlore. — On emploie surtout ce procédé pour la préparation des chlorures volatils, tels que le bichlorure d'étain, le

perchlorure d'antimoine et le sesquichlorure de fer. Le métal contenu dans une cornue est chauffé dans un courant de chlore bien desséché.

2° *Par le bichlorure de mercure.* — Le bichlorure de mercure peut éder son chlore à un grand nombre de métaux; on chauffe le métal et le chlorure pulvérisés dans une petite cornue de verre munie d'un récipient. Ce procédé, qui revient au fond au précédent, a sur lui l'avantage de ne pas exiger l'emploi d'un appareil compliqué. (Exemple: beurre d'antimoine Sb^2Cl^5 .)

3° *Par l'eau régale.* — L'eau régale, qu'on peut envisager dans la pratique comme une source de chlore naissant, sert à dissoudre l'or et le platine; on l'utilise avec avantage pour la préparation du chlorure d'antimoine (Sb^2Cl^5), du chlorure d'étain dissous, etc.

4° *Action simultanée du chlore et du charbon.* — Dans les procédés qui précédent, on fait agir sur le métal le chlore libre ou naissant; dans le procédé qui nous occupe, le chlore libre réagit sur le métal naissant. Il consiste en effet à faire passer un courant de chlore sur un mélange intime d'alumine, par exemple, et de charbon, chauffé au rouge. Il se produit alors un chlorure et de l'oxyde de carbone:



Le procédé remarquable, indiqué par Gay-Lussac et Thenard, a été utilisé pour la première fois par Ørstedt pour la préparation des chlorures des métaux terreux.

5° *Acide chlorhydrique et métal.* — Ce procédé donne les protochlorures des métaux qui possèdent plusieurs chlorures. On obtient le protochlorure de fer anhydre en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sur du fer porté au rouge. L'acide chlorhydrique aqueux, au contact du fer à la température ordinaire, dégage de l'hydrogène en produisant du protochlorure de fer, qui reste en dissolution. Avec l'étain, la réaction est la même; seulement, il faut chauffer la dissolution d'acide chlorhydrique.

6° *Action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes, les sulfures ou les carbonates.* — On fait souvent agir l'acide chlorhydrique sur un oxyde métallique ou sur un carbonate; le produit est le même; il se forme un chlorure et de l'eau; seulement, avec le carbonate, il y a en même temps dégagement d'acide carbonique. La formule suivante rend compte de la première réaction:



Avec les sulfures, il se produit un chlorure et il se dégage de l'acide sulfhydrique :



On utilise cette réaction pour la préparation du chlorure de baryum au moyen du sulfure de baryum et de l'acide chlorhydrique.

PRINCIPAUX CHLORURES

CHLORURE DE SODIUM, NaCl.

Le sel marin ou chlorure de sodium qui est le plus important des chlorures s'extrait des eaux de la mer et des sources salées ou des mines de sel gemme. Nous indiquerons rapidement ces modes d'extraction ainsi que ses principales propriétés.

382. Extraction du sel marin. — 1° *Sel gemme.* — Le sel gemme forme dans la terre des amas considérables. Quand il est en roches ou en masses compactes, on l'exploite à ciel ouvert ou au moyen de galeries, comme la houille. Les blocs extraits de la mine sont réduits en poussière dans des moulins (mines de Wieliczka en Pologne et de Cardone en Catalogne).

Le sel gemme en fragments décrépite souvent, quand on le dissout dans l'eau. Cette décrépitation est due au dégagement de gaz hydrogène protocarboné très-condensé, qui finit par briser les parois des cavités souvent imperceptibles qui le renferment, quand l'action dissolvante de l'eau les a suffisamment amincies.

Si le sel gemme est mélangé de matières terreuses, on le purifie en le dissolvant dans l'eau et en évaporant sa dissolution. On opère souvent la dissolution dans la mine elle-même. A cet effet, on creuse un trou de sonde qui aboutit au milieu d'une masse de sel, et l'on fait descendre un long tube muni d'ouvertures à sa partie inférieure. On fait arriver de l'eau dans le trou de sonde, elle dissout le sel gemme et donne une dissolution dont les parties les plus concentrées vont au fond et pénètrent dans le tube par les ouvertures inférieures. L'eau continuant d'affluer à l'extérieur, la dissolution concentrée s'élève dans ce tube à une hauteur moindre qu'autour, à raison de la différence de densité des liquides intérieur et extérieur. On amène la dissolution concentrée contenue dans le tube à la surface du sol, au moyen d'une pompe. Comme elle contient 27 pour 100 de sel, on peut l'évaporer à l'aide de la chaleur. On obtient ainsi du sel très-pur.

383. Sources salées. Bâtimens de graduation. — Les sources

salées sont en général trop peu concentrées pour qu'on puisse les évaporer au feu avec profit. Il faut d'abord leur faire subir une concentration préalable par des moyens plus économiques ; on y parvient au moyen des bâtiments de graduation.

Ce sont des bâtiments en charpente, ouverts de tous côtés, qui portent à leur partie supérieure des bassins où l'on fait arriver l'eau salée ; celle-ci s'écoule par un grand nombre de petits orifices sur des fagots d'épines placés au-dessous, et, en mouillant la surface des branchages, elle se répand sur une énorme étendue. Elle y subit une évaporation très-rapide, et après s'être concentrée, elle tombe dans un grand bassin creusé à la partie inférieure. On la fait remonter de nouveau dans un autre bassin supérieur, où elle retombe sur des fagots pour subir une nouvelle *graduation*. L'opération, répétée cinq ou six fois, donne une eau contenant 20 à 22 pour 100 de sel, qu'on peut évaporer économiquement par la chaleur.

Les bâtiments de graduation ont une grande longueur (400 à 500 mètres) et une largeur de 2 à 3 mètres seulement, leur hauteur est de 10 à 15 mètres ; ils sont dirigés perpendiculairement à la direction du vent le plus sec qui règne dans la contrée, afin que l'évaporation y soit plus active.

584. Extraction du sel de l'eau de mer. — On l'extrait ordinairement par l'évaporation spontanée de l'eau de mer dans des bassins imperméables, peu profonds et très-étendus, dont l'ensemble constitue un *marais salant* ou *salin*.

Dans le midi de la France, l'eau est amenée de la mer ou des étangs salés qui sont dans son voisinage, dans un vaste bassin qui sert de réservoir. L'eau de ce bassin s'écoule lentement à l'aide de pentes ménagées dans une série de bassins rectangulaires très-peu profonds, où elle présente à l'air une surface d'évaporation considérable. En sortant de ces bassins, elle tombe dans un puits d'où on la fait remonter à l'aide d'appareils hydrauliques. On la conduit dans d'autres bassins, où l'évaporation se continue, et quand elle commence à déposer du sel, on la fait arriver (en l'élevant s'il est nécessaire) dans de nouveaux bassins plus petits et plus profonds, qu'on appelle *tables salantes*. La couche d'eau qui recouvre les tables a 5 à 6 centimètres d'épaisseur, et on la renouvelle à mesure qu'elle s'évapore. Le sel se dépose sur les tables en couche compacte, on l'enlève quand il est en quantité suffisante. A cet effet, on met les tables à sec, en faisant écouler l'eau mère qu'elles contiennent ; et l'on enlève le sel à la pelle pour l'amonceler en tas ayant la forme de pyramides quadrangulaires, où il s'égoutte. Le chlorure de magnésium

déliquescent s'infiltrer peu à peu dans le sol, et l'on obtient ainsi du sel très-pur.

Voici maintenant la théorie de l'opération.

L'eau de mer présente la composition suivante :

	Eau de l'Océan.	Eau de la Méditerranée.
Chlorure de sodium.	25,10	27,22
— de potassium.	0,50	0,70
— de magnésium.	3,50	6,14
Sulfate de magnésie.	5,78	7,02
— de chaux.	0,15	0,15
Carbonate de magnésie.	0,18	0,19
— de chaux.	0,02	0,01
— de potasse.	0,23	0,21
Iodures, bromures et matières organiques.	traces.	traces.
Eau et perte.	964,54	958,36
	1000,00	1000,00

Soumises à l'évaporation, elles laissent déposer en premier lieu leur carbonate de chaux, puis du sulfate de chaux hydraté, quand elles marquent de 15 à 18 à l'aréomètre de Beaumé. Ce sulfate s'est déposé complètement quand l'eau mère marque 25°. Cela tient à ce qu'il est insoluble dans une dissolution contenant une proportion notable de sulfate de magnésie; c'est ce qui arrive à l'eau de mer à mesure qu'elle se concentre.

Le sel commence alors à cristalliser, mais il faut enlever l'eau mère avant que tout le sel soit déposé, pour éviter le dépôt des sels magnésiens qui se concentrent de plus en plus dans l'eau mère et donneraient au sel une amertume particulière.

385. Propriétés. — Le chlorure de sodium ou sel marin cristallise en cubes. Si le dépôt s'effectue dans une eau tranquille, les cristaux s'accroissent entre eux de manière à former des *trémies*; ce sont des pyramides quadrangulaires, creuses, dont chaque face est constituée par une série de gradins (*fig. 79*). Le sel marin est anhydre, cependant on peut l'obtenir hydraté ($\text{NaCl} + 4\text{HO}$), en le faisant



Fig. 79.

crystalliser dans une dissolution refroidie à -12° .

Projeté sur des charbons ardents, il décrépite avec violence. Il fond au rouge, sans décomposition.

Sa solubilité varie peu avec la température, comme on peut en juger par le tableau suivant :

Température.	Quantités de sel dissoutes dans 100 parties d'eau
13°.0.	55,8
16°.0.	55,9
59°.9.	57,1
109°.0.	40,4

Une eau saturée de sel marin à la température ordinaire contient environ 27 pour 100 de son poids de sel, et 29 à l'ébullition.

Le sel marin n'est pas altéré dans l'air ordinaire, à moins qu'il ne soit impur et mélangé de chlorure de calcium et de magnésium (sel gris) ; mais, même raffiné, il tombe en déliquescence dans un air presque saturé d'humidité.

386. Usages. — Le sel marin est employé dans les arts chimiques pour la préparation de la soude artificielle. Il est indispensable à l'alimentation ; tous les peuples de la terre l'emploient dans l'assaisonnement de leur nourriture ; on en tire aujourd'hui une grande partie en agriculture où il entre dans la nourriture des animaux de boucherie.

CHLORURE D'ARGENT, AgCl.

387. Préparation et propriétés. — Le chlorure d'argent s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure dans une dissolution d'azotate d'argent. Il se forme un précipité blanc, caillibotté et pesant, se rassemblant facilement au fond du vase, et remarquable par son insolubilité absolue dans l'eau et les acides étendus.

Ce chlorure devient rapidement violet sous l'influence des rayons solaires ; en perdant une portion de son chlore, il fond vers 400° en un liquide transparent, et prend l'apparence de la corne en se solidifiant (argent corné). L'hydrogène le réduit facilement à chaud. En mettant du chlorure d'argent en présence de l'acide chlorhydrique étendu et d'une lame de zinc, on régénère l'argent métallique ; pendant toute la durée de la réduction, on n'observe aucun dégagement de gaz dans les portions du zinc au contact du chlorure. Cette réaction est souvent employée pour retirer l'argent du chlorure.

Les acides azotique et sulfurique, même concentrés, sont sans action sur le chlorure d'argent, mais l'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout et le laisse déposer sous forme cristalline par refroidissement. Les chlorures alcalins concentrés le dissolvent et forment avec lui des chlorures doubles, décomposables par l'eau. Mais ses véritables dissolvants sont l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium ; sa dissolution ammoniacale exposée à l'air, dans l'obscurité,

donne, en perdant son ammoniaque, des cristaux octaédriques volumineux de chlorure d'argent, semblables aux cristaux naturels.

La potasse et la soude décomposent le chlorure d'argent à l'ébullition et produisent de l'oxyde d'argent cristallin.

Le bromure et l'iodure d'argent ont les plus grandes ressemblances avec le chlorure d'argent. Le bromure est blanc comme le chlorure d'argent, mais il est moins soluble dans l'ammoniaque ; l'iodure est jaunâtre et à peu près insoluble dans l'ammoniaque. Ces trois corps sont employés dans la photographie. Ils existent dans la nature et constituent des minerais d'argent.

CHAPITRE V

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS. — LOI DE BERTHOLLET

588. **Sel.** — Avant Lavoisier, on n'avait que des idées très-confuses sur la constitution des sels ; sous ce nom générique, on comprenait toutes les substances capables de cristalliser dans l'eau ; pour Bergmann, son contemporain, il suffisait que le corps y fût un peu soluble pour être rangé dans cette classe de corps.

Lavoisier définit le sel *la combinaison d'un acide et d'une base.*

Par acide, il faut entendre les corps qui rougissent le papier de tournesol (24) ; on étend cette désignation à tous ceux qui se comportent, dans leurs réactions, comme de véritables acides. Ainsi, le sable (silice) chasse, à une température élevée, l'acide carbonique et l'acide sulfurique de leurs combinaisons, et forme avec leurs bases des composés cristallisables, le silicate de soude, par exemple ; celui-ci, à son tour, traité par l'acide sulfurique ou l'acide carbonique, laisse déposer sa silice et régénère du sulfate ou du carbonate de soude. La silice se comporte donc comme un acide ; de là le nom d'*acide silicique* donné à ce corps.

L'oxyde de zinc ne bleuit pas le tournesol rougi et ne verdit pas le sirop de violette comme la potasse ou la soude, mais, comme ces bases, il s'unit à l'acide sulfurique, dont il neutralise presque complètement les propriétés, et produit un corps qui a la composition et les propriétés chimiques générales des sulfates des bases véritables.

L'oxyde de zinc est donc une base. En résumé, nous donnerons le nom de *bases* aux corps qui se comportent, vis-à-vis des acides bien caractérisés, acide sulfurique, azotique, etc., de la même manière que la potasse, la soude, la chaux, etc. ; nous donnerons, au contraire, le nom d'*acides* aux corps qui se comportent, vis-à-vis des bases bien caractérisées (potasse, soude, etc.), comme les acides sulfurique, phosphorique, azotique, etc.

Cette définition du sel, dans l'idée de Lavoisier, ne s'appliquait qu'aux substances contenant un acide oxygéné et une base oxygénée. On ne savait pas à cette époque que l'arséniate, le tungstate, le molybdate de

soude, traités par l'acide sulfhydrique, donnent naissance à des produits différant seulement du sel primitif par le remplacement de l'oxygène par un nombre égal d'équivalents de soufre. Ces nouveaux corps contiennent un sulfure d'arsenic, de tungstène ou de molybdène à réaction acide (sulfacide), qui se trouve combiné au sulfure alcalin de sodium (sulfobase); on peut donc leur appliquer la définition de Lavoisier. On leur donne le nom de *sels*; mais, pour éviter toute confusion, les sels ordinaires sont appelés *oxysels*, les nouveaux, *sulfosels*.

On croyait également, à l'époque de Lavoisier, que le prototype du sel, le sel marin, contenait de l'acide chlorhydrique (qu'on supposait oxygéné) et de la soude, tandis qu'il n'est formé que de chlore et de sodium. Le sel marin et tous les corps de composition analogue (chlorures, bromures, iodures) ne sont donc pas des sels, d'après la définition de Lavoisier, malgré les ressemblances nombreuses qu'ils présentent dans leurs réactions avec les sels proprement dits, lorsqu'ils sont en présence de l'eau.

Nous devons ajouter que la définition de Lavoisier n'est plus admise aujourd'hui par tous les chimistes; nous l'adopterons néanmoins dans cet ouvrage, à raison de sa simplicité.

389. Propriétés physiques. État et densité. — Tous les sels sont solubles et plus pesants que l'eau.

390. Couleur. — Leur couleur est variable; un même sel peut avoir une couleur différente, suivant qu'il est anhydre ou hydraté; le sulfate de cuivre sec est incolore; mis au contact de l'eau, il reprend sa couleur en s'hydratant. Ampère a fait remarquer que les métaux fusibles donnaient des sels incolores, tandis que les dissolutions des sels des métaux peu fusibles (l'or et le cuivre étant considérés comme les plus fusibles de cette classe) sont colorés. Il est bien entendu que l'on suppose l'acide du sel incolore, car on sait que les acides colorés (acide chromique, manganique, etc.) donnent des sels colorés avec tous les oxydes.

Il est important de connaître la couleur des sels d'un métal, parce que cette couleur, étant indépendante de la nature de l'acide, s'il est incolore, fournit un bon caractère pour reconnaître le métal. Le tableau suivant contient les couleurs des principaux sels colorés.

Les sels de manganèse sont.	roses,
— de protoxyde de fer.	vert bleuâtre,
— de sesquioxyde de fer.	jaune rougeâtre,
— de sesquioxyde de chrome.	verts d'herbe,
— de cobalt.	roses ou bleu violacé,

Les sels de cuivre.	bleus ou verts,
— de nickel.	verts ou blanc verdâtre,
— d'or.	jaune d'or,
— de platine.	jaune orangé.

391. **Savoir.** — Les sels insolubles n'ont naturellement pas de saveur; les sels solubles en ont une qui dépend de la nature de la base. Ainsi :

Les sels de glucine sont.	sucrés,
— d'alumine.	astringents,
— de magnésie.	amers,
— de chaux.	} piquants,
— de strontiane.	
— de baryte.	
— de soude.	salés,
— de plomb.	} sucrés, puis âpres et styptiques.
— de nickel.	

Les autres sels ont une saveur très-désagréable, à laquelle on a donné le nom de *savoir métallique*.

ACTION DE L'EAU SUR LES SELS

L'action exercée sur les sels par les agents impondérables ou pondérables est très-souvent liée à la manière dont ces corps se comportent vis-à-vis de l'eau; il est donc convenable d'étudier tout d'abord cette action avec quelques détails.

392. **De la dissolution des sels dans l'eau.** — L'eau dissout un grand nombre de sels, mais elle est absolument sans action sur d'autres ¹. Lorsqu'un sel est soluble dans l'eau, la quantité de matière dissoute dans un même poids d'eau varie avec la température; généralement, elle augmente quand la température s'élève; mais quelques substances, comme le sel marin, ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid; il en est même qui sont moins solubles dans l'eau chaude que dans l'eau

¹ Ampère a fait la remarque suivante sur la solubilité des sels à acides non métalliques. Les acides que l'on peut former directement donnent des sels insolubles; ceux qu'on produit indirectement donnent des sels solubles. Il faut remarquer toutefois que les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque sont presque toujours solubles, quel que soit leur acide oxygéné. D'après cette règle, tous les carbonates, phosphates, sulfites, arsénites des bases autres que les alcalis, sont insolubles, tandis que les azotates, chlorates, sulfates sont solubles; cela est vrai, il n'y a d'exceptés que les sulfates de baryte et de plomb qui sont insolubles. Notons encore que les arsénates ne sont pas plus solubles que les phosphates, quoique l'acide arsénique ne soit pas formé directement. Malgré ces quelques exceptions, faciles à retenir, l'importance mnémotique de cette règle est donc indiscutable.

dissoutes, par une courbe construite de la manière suivante. Sur une ligne OX , on prend des longueurs égales entre elles, et l'on convient que chacune d'elles représente un degré de température (*fig. 80*).— Aux points, 0, 10, 20, 30, 40, on élève des perpendiculaires respectivement

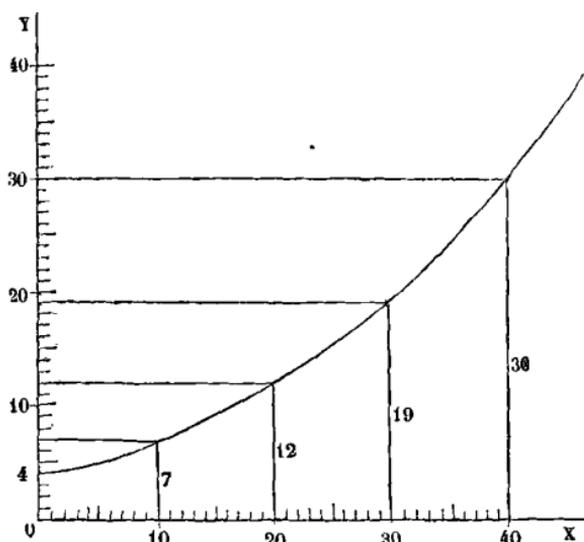


Fig. 80.

proportionnelles aux nombres 4, 7, 12, 19, 32, et l'on joint les extrémités de ces perpendiculaires par un trait continu qui donne la courbe cherchée. L'usage d'un papier quadrillé rend extrêmement facile la construction d'une pareille courbe. Si l'on voulait obtenir le coefficient de solubilité, à la température de 25° par exemple, on voit qu'il suffirait d'élever une perpendiculaire au point 25 de la ligne OX , et le nombre, entier ou fractionnaire, de divisions comprises depuis l'origine de cette perpendiculaire jusqu'à sa rencontre avec la courbe, donnerait ce coefficient.

La solubilité d'un nombre assez considérable de sels augmente à peu près proportionnellement à la température; de sorte que leur courbe de solubilité diffère peu d'une ligne droite. C'est le cas du chlorure de sodium, du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, du chlorure de baryum. On voit, à l'inspection de ces courbes (pl. IV), que la solubilité du sel marin augmente peu avec la température, les autres sels sont notablement plus solubles à chaud qu'à froid. Les courbes de solubilité de l'azotate de baryte, du chlorate de potasse et de l'azotate de potasse

ont leur convexité tournée vers la ligne OX ; on voit ainsi que leur solubilité, surtout celle de l'azotate de potasse, augmente rapidement avec la température.

La courbe de solubilité du sulfate de soude présente une forme singulière ; elle s'élève rapidement jusqu'à 33° environ, et, à partir de ce point, elle s'abaisse vers la ligne sur laquelle on compte les températures, en lui tournant toujours sa convexité. Il y a donc une brusque discontinuité dans la valeur du coefficient de solubilité, qui annonce un changement profond dans la constitution du sel, à cette température.

On trouve en effet que le sulfate de soude, qui cristallise de sa dissolution à moins de 33°, contient toujours 10 équivalents d'eau ($\text{NaO}, \text{SO}^3 + 10\text{HO}$) ; au-dessus de 33° il se dépose à l'état anhydre ; le sel change donc de composition à cette température, il n'est donc pas étonnant qu'il change de solubilité. Si donc on voulait représenter le phénomène réel par des courbes, il faudrait construire une courbe entre 0° et 33° avec les quantités de sulfate de soude hydraté ($\text{NaO}, \text{SO}^3 + 10\text{HO}$) dissoutes, et ne se servir de la courbe primitive, construite avec les quantités de sel anhydre, qu'à partir de 33°. Nous verrons bientôt l'importance pratique de ces courbes (411).

394. Solubilité des corps dans l'eau chargée de sel. — Quand deux sels de même base se trouvent dans une dissolution, la présence de l'un d'eux dans l'eau diminue la solubilité de l'autre. Ainsi, l'eau chargée de chlorure de potassium dissout moins d'azotate de potasse que l'eau pure ; le contraire a souvent lieu, si les sels diffèrent par les bases et les acides. L'eau contenant du sel marin dissout, aux températures ordinaires, plus d'azotate de potasse que l'eau pure. On admet que dans ce cas il y a double décomposition entre les deux sels, et qu'il se produit de l'azotate de soude et du chlorure de potassium plus solubles que les sels primitifs.

395. De la sursaturation. — Si l'on fait bouillir quelques instants dans une fiole 100 grammes d'eau avec 400 grammes de sulfate de soude ordinaire, tout le sel se dissoudra, et si on abandonne ensuite à elle-même la fiole recouverte seulement d'une feuille de papier, elle pourra revenir à la température ordinaire (de 12° par exemple), sans qu'il y ait cristallisation du sel dissous. Cependant la dissolution ainsi obtenue renferme environ 8 fois autant de sel qu'elle aurait pris, si on l'avait préparée en mettant l'eau à cette même température en contact avec un excès de sel. Ce phénomène qui peut se produire avec beaucoup d'autres sels est connu sous le nom de *sursaturation*. Il est l'analogue de la *sur-saturation*, phénomène dans lequel on amène, par un refroidissement lent,

un corps tel que l'eau à la température de -12° à conserver l'état liquide. Il suffit alors de mettre le corps surfondu en contact avec une parcelle solide de la même substance, pour que la solidification ait lieu, la température remontant au point normal de fusion. De même il suffit d'introduire un cristal de sulfate de soude dans la dissolution sursaturée pour en déterminer immédiatement la cristallisation, qui s'effectue avec un grand dégagement de chaleur, facilement appréciable à la main.

D'après M. Gernez, qui a fait une étude très-approfondie de ces phénomènes, le contact de toute autre substance que celle de dissolution ne peut amener la cristallisation de la liqueur sursaturée, et si l'on voit parfois la dissolution de sulfate de soude, par exemple, cristalliser par le contact d'une baguette de verre ou d'un autre sel, c'est que cette baguette a été touchée avec du sulfate de soude et en retient des traces, ou que le sel est impur et contient du sulfate de soude. Il y a toutefois une exception fort remarquable à cette règle, pour les substances isomorphes de celles qui sont en dissolution sursaturée; elles en déterminent la cristallisation aussi facilement qu'un cristal du sel dissous.

596. Eau d'interposition. — Eau d'hydratation. — Quand un sel cristallise dans l'eau, il contient toujours un peu de ce liquide. Cette eau, en quantité très-minime dans le sel marin, l'azotate de plomb, est emprisonnée dans les intervalles que laissent entre elles les diverses couches de molécules dont l'ensemble constitue le cristal; aussi les cristaux très-petits en contiennent-ils peu. Cette eau, appelée *eau d'interposition*, peut être facilement constatée dans ces corps; on pulvérise finement quelques cristaux de sel marin, bien secs extérieurement, et on met la poudre ainsi obtenue sur du papier buvard; celui-ci s'imprègne d'humidité au contact de la poussière du sel. La présence de cette eau permet d'expliquer la décrépitation qu'ils éprouvent quand on les chauffe vivement (585). L'eau d'interposition est une partie du liquide dans lequel s'est effectuée la cristallisation; elle contient donc toutes les substances que renfermait ce liquide. Mais on voit qu'une nouvelle cristallisation dans l'eau pure permettra d'obtenir des cristaux contenant, il est vrai, encore un peu d'eau d'interposition, mais chargée cette fois d'une quantité de matières étrangères bien plus faible. On comprend ainsi que la cristallisation soit un moyen certain de purifier les corps⁴, surtout si l'on empêche, par l'agitation du liquide, la production de cristaux volumineux.

Mais un grand nombre de sels se combinent avec l'eau pour former

⁴ Néanmoins la cristallisation ne peut séparer les corps *isomorphes*.

des hydrates. Les sels hydratés ont une composition bien définie; le nombre des équivalents d'eau est toujours dans un rapport assez simple avec le nombre d'équivalents du sel anhydre; et comme toutes les combinaisons chimiques, ils se reproduisent avec la même composition dans les mêmes circonstances. La température a une influence considérable sur leur composition; ainsi, le sulfate de manganèse se dépose avec 7 équivalents d'eau au-dessous de 6°; tandis qu'il n'en retient plus que 4, s'il cristallise au-dessus de 20°. Le sulfate de magnésie contient 7 équivalents d'eau à la température ordinaire et 12 équivalents au-dessous de zéro.

397. Sels efflorescents. — Sels déliquescents. — Lorsqu'un sel est exposé à l'action de l'air, tantôt, comme le carbonate de potasse ou le chlorure de calcium desséché, il absorbe l'humidité de l'atmosphère et se dissout graduellement dans l'eau qu'il lui prend, en augmentant considérablement de poids, tantôt, comme le carbonate de soude, il perd une portion de l'eau qu'il contient, son poids diminue, sa transparence disparaît et le sel se transforme peu à peu en une masse farineuse blanche. Le carbonate de potasse est le type des sels *déliquescents*; le carbonate de soude, celui des sels *efflorescents*.

Les sels déliquescents sont donc des matières avides d'eau, qui absorbent peu à peu l'humidité de l'atmosphère jusqu'au moment où la tension du liquide ainsi formé est égale à celle de l'air ambiant dans les circonstances de température de l'expérience.

Les sels efflorescents ont au contraire une tension de vapeurs supérieure à celle qui existe dans l'air ambiant, mais s'ils sont placés dans une atmosphère limitée, ils cessent de s'effleurir puisque la tension de l'humidité dans cette atmosphère est égale à celle de la vapeur qu'ils émettraient dans le vide. Un sel efflorescent ne perd donc pas d'eau, dans une atmosphère saturée d'humidité, il en prendrait au contraire s'il était déjà effleuré jusqu'au moment où il y aurait équilibre entre la tension de la vapeur du sel et celle de l'atmosphère ambiante supposée limitée.

398. Eau de constitution. — On peut facilement, à l'aide de la chaleur, enlever aux sels l'eau d'interposition ou d'hydratation qu'ils contiennent; leurs propriétés chimiques n'en sont nullement modifiées; quand on les dissout de nouveau, ils reprennent leur eau d'hydratation, s'ils étaient hydratés; mais l'eau peut exister dans les sels à un autre état et jouer un rôle essentiel dans leur composition. Nous avons déjà signalé ce fait, dans l'histoire de l'acide phosphorique; nous le rappellerons néanmoins ici, à raison de son importance.

Le phosphate de soude du commerce, $2\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^3 + 24\text{HO}$, contient 25 équivalents d'eau ; on peut, en le desséchant au-dessous de 500° , lui en enlever 24, sans altérer ses propriétés. Mais si on lui enlève au rouge le dernier équivalent, retenu par une affinité bien supérieure, il change de nature. On le démontre en le dissolvant dans l'eau ; il ne reprend plus ses 25 équivalents d'eau ; mais en évaporant la liqueur on obtient un nouveau sel :



qui ne donne plus avec les sels d'argent de précipité jaune, de phosphate tribasique ($3\text{AgO},\text{PhO}^3$), mais un précipité blanc, de phosphate bibasique ($2\text{AgO},\text{PhO}^3$).

ACTION DES AGENTS IMPONDÉRABLES

599. Action de la chaleur. — La chaleur, en agissant sur les sels anhydres qui contiennent un peu d'eau d'interposition, détermine leur décrépitation. Cet effet est dû à la tension considérable que prend la vapeur d'eau, quand on la chauffe dans un espace fermé de toutes parts ; à une température un peu élevée, elle devient capable de vaincre brusquement la cohésion des molécules du solide, qui se trouve brisé et dont les fragments sont lancés de tous côtés. On fait l'expérience en projetant du sel marin en cristaux, aussi gros que possible, sur des charbons ardents ; le sel décrépité avec violence.

Si l'on chauffe un sel hydraté, déposé de sa dissolution à une température très-basse, à une température où ce sel cristallise avec une quantité d'eau moindre que celle qu'il possède, il y a déshydratation partielle ; le sel ne conserve que la quantité d'eau qu'il eût prise dans son dissolvant à cette température. Ainsi, le sulfate de manganèse $\text{MnO},\text{SO}^3 + 7\text{HO}$, obtenu au-dessous de 6° , chauffé entre 20° et 50° , perd 3 équivalents d'eau, parce que le sulfate, déposé dans l'eau à cette température, a pour formule $\text{MnO},\text{SO}^3 + 4\text{HO}$.

Mais si l'on chauffe vivement un sel hydraté, on détermine sa fusion à une température peu élevée, parce que l'eau combinée qui se dégage devient alors capable de dissoudre la matière anhydre ; on dit alors que le sel éprouve la *fusion aqueuse*. Si l'on continue à chauffer, l'eau s'évapore, le sel devient anhydre et peut fondre de nouveau, si la chaleur ne le décompose pas ; cette fusion est appelée *fusion ignée*. Ainsi, le borate de soude éprouve la fusion aqueuse au-dessous de 100° , la fusion ignée

au rouge ; le chlorate de potasse n'éprouve que la fusion ignée ; le sulfate de fer cristallisé, la fusion aqueuse.

La chaleur décompose un grand nombre de sels, en donnant des produits qui ne peuvent être indiqués que dans l'histoire particulière des genres principaux ; nous dirons seulement que les sels à acide volatil et à base fixe tendent à se décomposer en ces deux éléments (exemple : carbonates). Il en est de même des sels à acide fixe et à base volatile. Tel est le phosphate d'ammoniaque du commerce, qui perd au rouge l'ammoniaque et l'eau basique qu'il contient.

400. Action de la lumière. — La lumière agit sur quelques sels de métaux précieux pour les réduire. Nous avons déjà indiqué cette action au paragraphe 21.

401. Action de l'électricité. — Le courant de la pile décompose tous les sels métalliques en dissolution. En général, l'acide et l'oxygène de l'oxyde portent au pôle positif de la pile, le métal, au pôle négatif. On le démontre en plongeant deux lames de platine, mises en communication avec les pôles d'une pile, dans une dissolution de sulfate de zinc ; on voit alors la lame négative de platine se recouvrir de zinc, tandis que l'oxygène et l'acide se portent sur l'autre lame.

Si l'on remplace la dissolution de sulfate de zinc par une dissolution de sulfate de soude, colorée avec du sirop de violette, il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et de l'oxygène au pôle positif ; on voit en

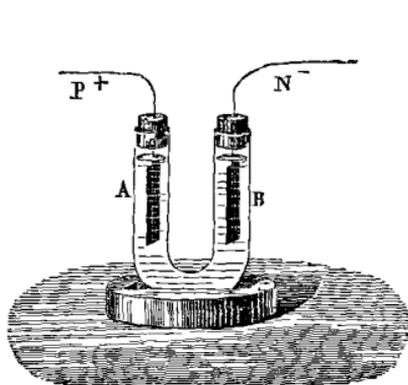


Fig. 81.

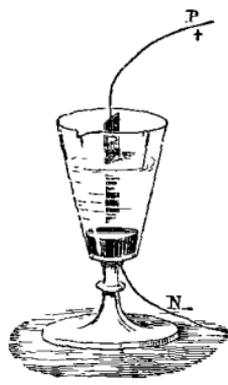


Fig. 82.

même temps le liquide verdit autour du pôle négatif et rougir autour du pôle positif, ce qui démontre la présence d'une base au pôle négatif et la présence d'un acide au pôle positif (fig. 81). Il semble donc que l'acide et la base du sel aient été séparés par le courant en même temps que

les éléments de l'eau, mais ce n'est qu'une apparence ; la soude existant au pôle négatif provient d'une action secondaire. Sous l'influence du courant électrique, le sulfate de soude s'est réellement décomposé en acide et oxygène, qui se sont portés au pôle positif, et en sodium ; ce métal, rencontrant au pôle négatif l'eau de la dissolution, s'est transformé en soude avec dégagement d'hydrogène. Aussi, pour 1 équivalent de soude ($\text{NaO}=\text{31}$) formé au pôle négatif, obtient-on 1 équivalent ($\text{H}=\text{1}$) d'hydrogène.

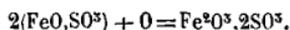
L'expérience suivante démontre la vérité de cette explication. On prend un verre dont le fond laisse passer un fil de platine recouvert par une couche de mercure (*fig. 82*) ; on met au-dessus du mercure une dissolution concentrée de sulfate de soude et on y fait plonger une lame de platine attachée au pôle positif de la pile ; le fil de platine communiquant avec le pôle négatif, la décomposition a lieu, et le mercure se charge bientôt de sodium, qui se trouve ainsi soustrait, en grande partie du moins, à l'action oxydante de l'eau. En distillant cet amalgame dans un gaz inerte, on obtient un globule de sodium fondu.

La galvanoplastie, la dorure et l'argenture électrique reposent exclusivement sur cette remarquable propriété du courant voltaïque.

ACTION DES AGENTS PONDÉRABLES

402. Action des métalloïdes. — Le chlore, en agissant sur les dissolutions de sels de protoxyde de fer, d'étain, de sous-oxyde de cuivre et de mercure, les fait passer à un état d'oxydation supérieur ; il se produit en même temps un chlorure, parce qu'il agit alors en décomposant l'eau et en produisant de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique (247). Le brome et l'iode agissent probablement de la même manière. L'azote est sans action sur les sels, mais les corps réducteurs : charbon, phosphore, hydrogène, bore, silicium, soufre, peuvent agir à une température élevée sur les divers sels ; les produits de la réaction seront indiqués dans l'histoire des principaux genres.

Quant à l'oxygène, il agit à la température ordinaire sur les sels des oxydes facilement oxydables, et les transforme en sels basiques, d'un oxyde supérieur. Exemple :



S'il est sec, il est sans action sur tous les sels à la température ordinaire ; mais à une température plus ou moins élevée, il réagit soit sur

les oxydes de la façon que nous venons d'indiquer, soit sur l'acide, si ce dernier est oxydable. Exemple : sulfites transformés en sulfates.

405. **Action des métaux.** — On sait, depuis Richter, que les métaux peuvent se précipiter les uns les autres de leurs dissolutions. Ce fait présente des exceptions dont quelques-unes sont faciles à prévoir. On ne peut précipiter un métal de sa dissolution par les métaux qui décomposent l'eau à une basse température, puisque le métal se transforme immédiatement en oxyde qui agit alors sur le sel. Les autres exceptions, ainsi que l'indication des métaux qui peuvent précipiter une dissolution donnée, sont comprises dans le tableau suivant :

DISSOLUTIONS SALINES dont les métaux ne sont pas précipités par d'autres métaux.	DISSOLUTIONS dont les métaux sont précipitables par d'autres métaux.	
Sels des deux premières sections. Sels de manganèse. — d'alumine. — de zinc. — de fer. — de chrome. — de cobalt. — de nickel.	Sels d'étain. — d'antimoine. — de bismuth. — de plomb. — de cuivre ⁴ . Azotates de mercure. Sels d'argent. — de platine. — d'or.	} précipités par le fer, le zinc et par ceux qui précèdent; } précipités par le zinc, le fer, le cobalt et tous ceux qui précèdent l'argent;
		} précipités par le fer et par le zinc.

Il est important de remarquer que dans la précipitation réciproque des métaux, le métal précipitant s'unit à l'acide et à l'oxygène du métal primitif, de sorte que l'opération s'effectue sans absorption et sans dégagement d'aucun gaz. L'état de saturation du sel ne varie pas sensiblement.

Si l'on se reporte à ce qui a été dit de l'action des courants sur les dissolutions salines (401), on verra que le zinc détermine la précipitation complète des sels de cuivre, parce qu'il peut former avec ce dernier métal, en présence de l'acide de la dissolution, un couple voltaïque dans lequel le zinc est l'élément négatif. Il s'établit dans la liqueur, dès qu'une particule de cuivre est précipitée, un courant allant du cuivre aux particules voisines du zinc, dont l'effet est de continuer la précipitation commencée. Si le contraire avait lieu, c'est-à-dire si le cuivre

⁴ L'acétate de cuivre est réduit par le plomb. — L'aluminium peut aussi précipiter quelques métaux de leurs dissolutions, le cuivre, par exemple.

érit l'élément négatif, en admettant même que la précipitation fût commencée, le cuivre précipité devrait se redissoudre. Ce que nous disons de ces deux métaux peut se répéter pour tous les couples métalliques qu'on peut imaginer.

Il résulte encore de ces considérations que le sens des phénomènes peut même être modifié par la nature de l'acide; on comprend, en effet, que deux métaux voisins par l'ensemble de leurs propriétés constituent un couple dont l'élément négatif variera avec la nature de cet acide. C'est ce qui explique pourquoi le plomb ne précipite le cuivre que de ses dissolutions dans l'acide acétique.

La précipitation des métaux ne s'opère bien que dans des dissolutions peu étendues, et souvent, pour qu'elle soit rapide, il est nécessaire que les liqueurs soient légèrement acides. Enfin le nouveau sel doit être soluble, sans cela le métal dissous se trouve recouvert du produit insoluble formé, et l'action s'arrête.

Quand le métal précipité se dépose en poudre ou en cristaux, l'action continue d'une manière régulière; mais si le dépôt métallique forme autour du métal précipité une couche continue, le phénomène doit nécessairement s'arrêter; c'est ce qui se produit quand on plonge un morceau de cuivre bien décapé dans une dissolution étendue d'azotate d'argent; aussi l'argenture obtenue par ce procédé n'est-elle que superficielle.

Si l'on précipite une dissolution d'argent par le mercure, le métal précipité s'unit au mercure excédant et forme avec lui un amalgame qui cristallise en longues aiguilles; cette cristallisation constitue l'*arbre de Diane* des anciens chimistes. Le plomb est également précipité de ses liqueurs par le zinc, en lamelles cristallines brillantes, de dimensions assez considérables; la réunion de ces lamelles constitue l'*arbre de Saturne*. On obtient un bel arbre de Saturne en opérant de la manière suivante, On plonge, dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate de plomb, un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton, disposés de manière à figurer les branches principales d'un arbre dont le zinc serait le tronc. On voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de lamelles cristallines de plomb, qui forment les feuilles de cet arbre. L'expérience doit être faite dans une liqueur acidulée avec l'acide acétique; on évite ainsi la production d'un carbonate blanc de plomb insoluble qui se formerait par suite de l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel de plomb, devenu plus basique au contact du zinc transformé dans la liqueur, en oxyde, par l'oxygène de l'air.

Ici l'influence de l'action électrique est évidente, le zinc et le laiton

forment un couple voltaïque dans lequel le laiton est l'élément non attaqué ; c'est donc lui qui se recouvre de plomb.

LOIS DE BERTHOLLET

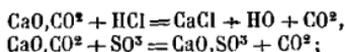
Ces lois sont relatives à l'action des acides, des bases et des sels en dissolution sur les dissolutions salines ; elles ont surtout pour but de mettre en évidence l'influence des circonstances physiques (volatilité, insolubilité...) sur le sens des phénomènes chimiques.

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS

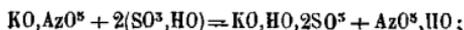
404. 1^{re} LOI. — *Un sel est toujours décomposé par un acide plus fixe que celui qu'il contient.*

Exemples : 1^o Décomposition des carbonates, par les acides chlorhydrique et sulfurique, dans la préparation de l'acide carbonique (107) ;

2^o Décomposition de l'azotate de potasse, par l'acide sulfurique, dans la préparation de l'acide azotique (154) ;



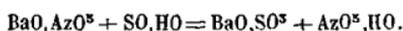
3^o Décomposition du carbonate de potasse par la silice, à une température élevée.



Remarque. — On voit facilement que la préparation de presque tous les acides volatils repose sur l'application de cette loi. En effet, les acides chlorhydrique et sulfhydrique, par exemple, sont préparés en faisant agir un acide hydraté plus fixe qu'eux, dans les circonstances de l'expérience, sur un chlorure et un sulfure. C'est qu'en présence de l'eau, ces composés binaires sont assimilables à des sels qui contiendraient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfhydrique et une base métallique.

405. 2^e LOI. — *Un sel est décomposé par un acide qui peut former avec sa base un sel insoluble, dans les circonstances de l'expérience.*

Exemples : 1^o L'acide sulfurique versé dans une dissolution d'un sel de baryte y détermine un précipité de sulfate de baryte :



2° L'acide chorhydrique versé dans une dissolution d'azotate d'argent y détermine toujours un précipité de chlorure d'argent :



Afin de bien mettre en évidence l'influence de l'insolubilité du sel qui peut se former, il suffit de citer l'exemple suivant. L'acide sulfurique ne détermine pas de précipité de sulfate de chaux dans les sels de chaux suffisamment étendus, parce que ce sel est sensiblement soluble dans l'eau ; mais si l'on ajoute au mélange de l'alcool, dans lequel le sulfate de chaux est totalement insoluble, la précipitation est complète.

Remarque. — Cette loi résume la préparation des acides solubles dans l'eau, mais que l'on ne peut volatiliser sans décomposition, l'acide chlorique, par exemple. Il est bien évident qu'en ajoutant dans une dissolution du chlorate de baryte de l'acide sulfurique goutte à goutte, jusqu'à précipitation complète de la baryte, on n'aura plus dans la liqueur que de l'acide chlorique.

On prépare par le même procédé les acides perchlorique, hyposulfurique, etc.

406. 3° LOI. — *Un acide décompose complètement les sels dont les acides sont peu ou pas solubles dans les circonstances de l'expérience.*

Exemples : 1° Le silicate de potasse et l'acide sulfurique en dissolution donnent un précipité de silice gélatineuse et du sulfate de potasse.

2° Pour obtenir l'acide borique, on verse de l'acide chlorhydrique concentré dans une dissolution chaude et concentrée de borate de soude. L'acide borique, peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, se dépose par le refroidissement.

Remarque. — Nous décomposons le silicate de potasse en dissolution, par l'acide sulfurique, parce que la silice est insoluble dans l'eau ; nous produisons la réaction inverse, c'est-à-dire que nous chassons l'acide sulfurique du sulfate de potasse au moyen de la silice, à une température élevée, parce que l'acide sulfurique est alors moins fixe que l'acide silicique. Cet exemple, et d'autres encore que nous signalerons à mesure qu'ils se présenteront, feront bien ressortir toute l'influence des circonstances physiques dans lesquelles l'expérience s'accomplit, et expliqueront des réactions en apparence contradictoires.

ACTION DES BASES SUR LES SELS

407. 1° LOI. — *Une base fixe décompose les sels dont les bases sont volatiles dans les circonstances de l'expérience.*

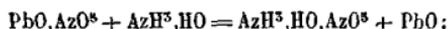
Nous n'avons à citer ici qu'un seul exemple : la décomposition d'un sel ammoniacal quelconque, par un oxyde fixe, la chaux, la potasse, l'oxyde de plomb, etc.; mais cette loi recevra une application importante en chimie organique, car toutes les bases organiques volatiles (elles sont aujourd'hui très-nombreuses) se préparent de la même manière que l'ammoniaque.

408. 2° LOI. — *Une base soluble décompose les dissolutions des sels dont les bases sont insolubles dans les circonstances de l'expérience.*

Cette règle permet de préparer un très-grand nombre d'oxydes hydratés insolubles.

Exemples : 1° Préparation du sesquioxyde de fer hydraté au moyen d'un sel soluble de sesquioxyde de fer et de la potasse ou de l'ammoniaque.

2° Préparation du protoxyde de plomb avec une dissolution d'azotate de plomb et de l'ammoniaque :



Dans ces expériences, le choix de la base soluble employée à précipiter l'oxyde insoluble n'est pas indifférent; il faut remarquer, en effet, que plusieurs oxydes métalliques sont solubles, soit dans la potasse ou la soude, soit dans l'ammoniaque. L'oxyde de cuivre se dissout très-facilement dans l'ammoniaque; l'alumine, l'oxyde de plomb, se dissolvent dans la potasse. On doit donc employer la potasse pour précipiter l'oxyde de cuivre, et l'ammoniaque quand il s'agit d'obtenir l'alumine ou l'oxyde de plomb.

Remarque. — L'oxyde de plomb est précipité de ses dissolutions par l'ammoniaque, tandis que celle-ci est chassée de ses sels par l'oxyde de plomb avec l'aide de la chaleur. Dans le premier cas, l'insolubilité de la base détermine une réaction inverse de celle que la volatilité de l'ammoniaque détermine dans le second.

409. 3° LOI. — *Une base décompose complètement un sel quand elle peut former un sel insoluble avec son acide.*

Nous citerons deux exemples relatifs à la préparation de la potasse et de la soude (358).

1° Si l'on fait réagir de l'eau de chaux sur une dissolution étendue de carbonate de potasse ou de soude, on obtiendra un précipité de carbonate de chaux, et les alcalis resteront en dissolution.

2° On pourrait également obtenir la dissolution de potasse en ajoutant goutte à goutte de l'eau de baryte dans une dissolution de sulfate de

potasse; le sulfate de baryte étant insoluble, tout l'acide sulfurique serait précipité.

ACTION DES SELS SUR LES SELS

Nous n'avons que deux lois à énoncer :

410. 1^{re} LOI. — *Lorsqu'on chauffe un mélange de sels qui, par l'échange mutuel de leurs acides et de leurs bases, peuvent former un sel us volatil que ceux du mélange, il y a double décomposition.*

Exemples : carbonate de chaux et sulfate d'ammoniaque; ils donnent, par leur réaction mutuelle, du carbonate d'ammoniaque très-volatil et du sulfate de chaux fixe.

On prépare également le chlorhydrate d'ammoniaque en chauffant du sel marin et du sulfate d'ammoniaque, les chlorures de mercure en chauffant des sulfates de mercure et du sel marin.

411. 2^e LOI. — *Deux dissolutions salines mélangées se décomposent si l'un des sels qui peuvent se former est insoluble dans les circonstances de l'expérience.*

Cette loi régit la préparation de la plupart des sels insolubles, carbonates, phosphates, chromates, etc. Il suffit de verser dans un sel soluble l'oxyde dont on veut obtenir le carbonate, par exemple, une solution de carbonate de soude, la précipitation a lieu; de même pour les autres sels.

Remarque. — Une solution de sulfate de chaux mélangée avec du carbonate d'ammoniaque donne un précipité insoluble de carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque. C'est, comme on le voit, la réaction inverse de celle que nous avons produite tout à l'heure, en chauffant le mélange de sulfate d'ammoniaque et de carbonate de chaux. C'est la volatilité qui détermine le sens des phénomènes, quand on opère par voie sèche; c'est l'insolubilité qui cause la précipitation quand on opère par voie humide.

En évaporant un mélange de deux dissolutions d'azotate de soude et de chlorure de potassium, on voit qu'à l'ébullition il se précipite une quantité considérable de sel marin et que la majeure partie de l'acide azotique reste à l'état d'azotate de potasse fort soluble dans l'eau chaude. Il y a double décomposition, d'après la formule



avec que le sel marin, ayant une solubilité à peu près constante à toutes

les températures, devient bientôt le moins soluble des quatre sels qui peuvent résulter de l'échange des éléments des deux sels en présence, et comme la quantité d'eau devient nécessairement insuffisante pour le dissoudre, par suite de l'évaporation, il finit par se déposer.

Si, au contraire, on refroidissait une dissolution concentrée contenant du sel marin et de l'azotate de potasse, on obtiendrait des cristaux de chlorure de potassium, parce que ce sel est de tous les produits qui peuvent se former, par l'échange mutuel des éléments, le moins soluble aux basses températures. Si donc la quantité de ce sel qui peut résulter de l'union du chlore et du potassium contenu dans la liqueur est plus considérable que celle qui peut y être dissoute, à la température de l'opération, du chlorure de potassium doit se déposer.

On voit donc qu'il est possible, en s'appuyant sur la loi de Berthollet et sur la connaissance des solubilités des divers sels, aux divers points de l'échelle thermométrique, d'arriver à transformer des sels notablement solubles dans l'eau en d'autres plus utiles. C'est là l'usage principal des courbes de solubilité.

412. Du mélange des dissolutions. — Les lois de Berthollet nous permettent de prévoir l'action mutuelle des dissolutions, dans le cas où l'insolubilité ou la volatilité détermine le sens des phénomènes; mais que se passe-t-il quand on mélange deux dissolutions ne donnant par l'échange mutuel de leurs éléments aucun produit insoluble dans les circonstances de l'expérience?

On admet, dans ce cas, qu'il y a encore double échange sans, toutefois, que ce double échange soit complet, de sorte que, si l'on met deux sels en présence, de l'acétate de soude et du sulfate de fer, par exemple, on aura dans la liqueur quatre sels :

Acétate de soude,	Sulfate de fer,
Acétate de fer,	Sulfate de soude.

La production de l'acétate de fer est incontestable, car les liqueurs primitives étaient incolores; leur mélange a la couleur rouille foncée de l'acétate de fer; l'hydrogène sulfuré ne précipitait pas le sulfate de fer, il donne maintenant dans le mélange le précipité noir de sulfure de fer qu'il produit quand on le verse dans une dissolution d'acétate de fer.

413. Action des bases insolubles sur les sels solubles. — Si l'on fait bouillir une dissolution d'azotate de cuivre avec de l'oxyde d'argent, on voit peu à peu la liqueur se décolorer, l'oxyde d'argent prend la place de l'oxyde de cuivre qui est précipité. On démontre d'ailleurs la

présence de l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, qui donne un précipité blanc de chlorure d'argent insoluble; par des expériences analogues, il est possible de déterminer l'ordre dans lequel des oxydes insolubles donnant, avec un acide, des sels solubles, se déplacent mutuellement. Voici deux de ces tableaux, d'après M. Persoz; un oxyde déplace tous ceux qui le suivent dans leurs combinaisons avec l'acide inscrit en tête du tableau :

ACIDE AZOTIQUE.	ACIDE CHLORHYDRIQUE.
Oxyde de magnésium,	Oxyde de magnésium,
— d'argent,	— de cobalt,
— de cobalt,	— de mercure (peroxyde),
— de zinc,	— de zinc,
— de manganèse,	— de manganèse,
— de plomb,	— de fer (peroxyde),
— de cuivre,	— de cuivre,
— d'aluminium,	— d'étain (peroxyde),
— de chrome,	— de chrome,
— de mercure (peroxyde),	— de fer (peroxyde),
— — (peroxyde),	— d'étain peroxyde).
— de fer (peroxyde).	

44. Action des sels solubles sur les sels insolubles. —

Expériences de Dulong. — Les sels insolubles peuvent réagir sur des sels solubles; on le démontre en faisant légèrement chauffer une dissolution d'azotate d'argent avec du phosphate de chaux des os (dépouillé de son excès de carbonate de chaux par l'action d'un acide faible). Le phosphate blanc se transforme rapidement en phosphate jaune d'argent ($3 \text{AgO}, \text{PhO}^3$). On peut même faire réagir deux sels insolubles, comme le prouve l'expérience suivante due à M. Malaguti. On chauffe dans l'eau deux précipités, récemment produits, de sulfure de zinc et de chlorure d'argent. Ces corps, blancs tous deux, se transforment rapidement en chlorure de zinc soluble et sulfure d'argent qui est noir. Citons enfin les expériences de Dulong sur l'action des carbonates alcalins sur les phosphates, arséniate, et sulfates insolubles de baryte, de chaux, etc. Il se produit toujours du carbonate de chaux, de baryte, etc., et un phosphate, arséniate ou sulfate alcalin qui reste dans la liqueur. La réciproque est vraie, c'est-à-dire que si l'on faisait bouillir une dissolution de sulfate de potasse avec du carbonate de baryte, on produirait un peu de sulfate de baryte et de carbonate de potasse. Il devra donc, comme dans les couples salins dont nous venons de parler, s'établir un certain état d'équilibre entre l'action des produits primitifs et l'action inverse des produits résultant de leur double décomposition. Remarquons toutefois qu'un grand excès de carbonate alcalin peut tota-

lement décomposer les sulfates, phosphates et carbonates insolubles; mais, pour que cette décomposition soit bien complète, il vaut mieux fondre le mélange du sel insoluble avec un excès de carbonate alcalin. On reprend la masse fondue par l'eau, qui dissout l'excès de carbonate et le sulfate, phosphate ou arséniate alcalin formé, il reste un résidu insoluble de carbonate de chaux ou de baryte, etc. Cette réaction, indiquée par Dulong, réussit également bien avec les silicates naturels insolubles, elle a même fourni pendant longtemps le seul moyen d'analyser ces corps importants, en permettant de séparer la silice des oxydes auxquels elle est combinée.

CHAPITRE VI

COMPOSITION DES SELS. — ÉQUIVALENTS CHIMIQUES

La théorie des équivalents repose sur la connaissance des lois de la composition des sels établies par divers chimistes, parmi lesquels il convient de citer d'une manière toute spéciale Wenzel et Richter, chimistes allemands, contemporains de Lavoisier, et Berzelius, qui occupe une place éminente parmi les chimistes du commencement du siècle. Les travaux de ces savants et les déductions qu'ils en ont tirées font l'objet de ce chapitre, où nous suivrons autant que possible l'ordre historique des découvertes.

415. Sels neutres. — On peut, en mélangeant des quantités convenables d'acide sulfurique et de potasse en dissolution, obtenir un liquide sans action sur le papier de tournesol rouge ou bleu. L'évaporation de cette dissolution donne une matière cristallisée, contenant la potasse et l'acide sulfurique employés, que nous désignons sous le nom de sulfate de potasse *neutre*, pour indiquer que les propriétés de l'acide et de la base s'y sont neutralisées.

Le papier de tournesol sert donc à caractériser le sel neutre. Admettons pour l'instant que ce caractère ait une valeur absolue.

416. Expériences de Wenzel. Équivalents des acides et des bases. — Si l'on mélange deux dissolutions de sels neutres, pouvant se décomposer mutuellement, les deux nouveaux sels formés sont également neutres. Ainsi, en versant de l'azotate de baryte dans une dissolution de sulfate de soude, on obtiendra un abondant précipité de sulfate baryte et de l'azotate de soude, dont la dissolution sera parfaitement neutre.

On déduit de cette expérience deux conséquences importantes :

1° La quantité de soude qui fournit un sel neutre avec l'acide sulfurique précipité par la baryte sature précisément la quantité d'acide azotique abandonnée par cette base. Par conséquent, les quantités de soude et de baryte, qui *neutralisent* la même quantité d'acide sulfurique, *neutralisent* aussi la même quantité d'acide azotique. Cette conclusion peut

être généralisée par d'autres expériences du même genre : nous la formulerons de la manière suivante :

Des quantité B, B', B''... de diverses bases, qui neutraliseront une certaine quantité A d'un acide, neutraliseront une même quantité A', A''... d'un acide quelconque. Ces quantités B, B', B'' sont appelées *nombre proportionnels* ou *équivalents chimiques* des bases.

Si l'on veut déterminer la valeur numérique de ces nombres, il suffira de chercher combien il faut de potasse, de soude, etc., pour neutraliser 40 grammes d'acide sulfurique anhydre, par exemple, et l'on trouvera les nombres suivants :

ÉQUIVALENTS DES BASES.					
Potasse.	47	Strontiane.	52	Oxyde de plomb.	111,5
Soude.	31	Baryte.	76	— d'argent.	116
Chaux.	28	Magnésie.	20		

Ces divers poids de bases saturent une même quantité d'acide azotique, une même quantité d'acide chlorique, etc.

2° On peut dire également que la quantité d'acide azotique unie à la baryte, précipitée par l'acide sulfurique, dans l'expérience Wenzel, neutralise précisément la quantité de soude abandonnée par cet acide. Par conséquent, les quantités d'acide sulfurique et d'acide azotique, qui neutralisent la même quantité de soude, neutralisent également la même quantité de baryte. En généralisant, on arrivera à cet énoncé : Les quantités A', A''... des divers acides qui neutralisent une certaine quantité B d'une base, neutralisent également un autre poids B' d'une base quelconque. Ces quantités A, A', A'' sont appelées *nombre proportionnels* ou *équivalents* des acides.

On trouvera la valeur numérique de ces nombres en déterminant les poids des divers acides qui donnent à un même poids de potasse un sel neutre au papier de tournesol. Rapportons ces poids à 40 d'acide sulfurique ; c'est-à-dire à la quantité d'acide sulfurique qui sature les divers poids de bases inscrites plus haut, et nous obtiendrons les nombres consignés dans le tableau suivant :

ÉQUIVALENTS DES ACIDES.			
Acide sulfurique.	40	Acide perchlorique.	95,5
— azotique.	54	— bromique.	120
— chlorique.	75,5		

Ces deux séries de nombres nous donnent immédiatement la composition de tous les sels neutres, du chlorate d'argent, par exemple ; en

effet, 75,5 d'acide chlorique neutralisent 47 de potasse ; ils doivent donc former un sel neutre avec 116 d'oxyde d'argent.

417. Loi des proportions multiples. — Ce ne sont pas d'ailleurs les seules proportions dans lesquelles les acides et les bases puissent se combiner. Wollaston a étendu aux sels la loi des proportions multiples de Dalton, en montrant que l'acide oxalique s'unit en trois proportions à la potasse, pour former l'oxalate neutre, $\text{KO}, \text{C}^2\text{O}^5$; le bioxalate $\text{KO}, 2\text{C}^2\text{O}^5$, et le quadroxalate $\text{KO}, 4\text{C}^2\text{O}^5$. Or les proportions d'acide unies à une même quantité de base sont entre elles comme les nombres 1, 2, 4. Ce ne sont pas les seuls rapports simples qui régissent la composition des sels, on trouve fréquemment le rapport $3/2$.

418. Composition des bases. Équivalents des métaux. — Analysons maintenant les bases inscrites dans le tableau ci-dessus ; nous trouverons les résultats suivants :

Parties.		Parties.		Parties.
47	de potasse	contiennent . .	59	de potassium et 8 d'oxygène,
51	de soude	— . . .	23	de sodium et 8 —
28	de chaux	— . . .	20	de calcium et 8 —
52	de strontiane	— . . .	44	de strontium et 8 —
76,5	de baryte	— . . .	68,5	de baryum et 8 —
20	de magnésie	— . . .	12	de magnésium et 8 —
111,5	d'oxyde de plomb	— . . .	103,5	de plomb et 8 —
116	d'oxyde d'argent	— . . .	108	d'argent et 8 —

On arrive donc à ce résultat remarquable : les poids exprimés par les équivalents des bases contiennent un même poids d'oxygène, représenté par 8, dans la supposition que 47 est pris pour équivalent de la potasse. La capacité de saturation d'une base dépend donc seulement du poids d'oxygène qui y est contenu ; la nature du métal n'influe pas ; mais il faut des poids différents de ces divers métaux pour former, avec cette quantité invariable d'oxygène, 8, la quantité des diverses bases capables de saturer un même poids d'acide. Ces divers poids, 59 de potassium, 23 de sodium, etc., sont appelés *équivalents* des métaux. Pratiquement, ce sont les poids des divers métaux qui s'unissent à 8 d'oxygène pour former des bases.

419. Expériences de Richter. — Les expériences de Richter donnent une démonstration expérimentale de la conclusion que nous venons de tirer de l'analyse des bases, relativement aux équivalents des métaux. On plonge dans une dissolution d'azotate d'argent une lame de cuivre ou une lame de plomb ; l'argent est précipité, le cuivre ou le plomb prend sa place, et l'on remarque qu'il ne s'est dégagé ni absorbé aucun gaz. La liqueur, neutre avant la précipitation, est encore

neutre après. La capacité de saturation de la base est donc restée la même. Si l'on détermine expérimentalement les poids des divers métaux qui précipitent 108 grammes d'argent, on retrouvera nécessairement les nombres représentant les équivalents des métaux dans le tableau de la composition de bases.

Richter a tiré de ses expériences une autre conséquence importante. Puisque, dans la précipitation de l'azotate d'argent par le plomb, le cuivre, etc., la quantité d'oxygène combiné au métal et la quantité d'acide azotique restent les mêmes, il faut qu'il y ait dans les azotates neutres un rapport constant entre le poids de l'oxygène de la base et le poids de l'acide, et, en généralisant, on doit dire que, *dans tout sel neutre de genre déterminé, le rapport du poids de l'acide à celui de l'oxygène contenu de la base est constant.*

420. **Loi de Berzelius.** — Berzelius a attaché son nom à une loi très-simple qui comprend la loi de Richter, mais que l'analyse minutieuse des acides pouvait seule faire découvrir. On trouve, en effet, que les quantités d'acides représentées par les équivalents de ces corps ont la composition suivante :

Parties.		Parties.		Parties.
40	d'acide sulfurique	contiennent.	16	de soufre et 24 d'oxygène,
54	— azotique	—	14	d'azote et 40 —
75,5	— chlorique	—	35,5	de chlore, et 40 —
91,5	— perchlorique	—	55,5	de chlore, et 56 —
120	— bromique	—	80	de brome, et 40 —

Or 40 grammes d'acide sulfurique contenant 24 grammes d'oxygène s'unissent à des poids de bases renfermant 8 d'oxygène ; par conséquent, dans les sulfates neutres, il y a trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. On voit facilement que le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 5 à 1 dans les azotates, de 7 à 1 dans les perchlorates, etc. De là cette loi générale : *Dans tous les sels neutres, il y a un rapport constant et simple entre le poids de l'oxygène de l'acide et celui de la base.*

L'expression de cette loi se retrouve dans l'écriture symbolique imaginée par cet illustre chimiste. Le sulfate de potasse, par exemple, est représenté par la formule $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$, qui donne la composition de ce corps, si l'on convient que le symbole K exprime un poids égal à 59 ; le symbole O, un poids égal à 8, et le symbole S, 16 parties en poids de soufre.

421. **Équivalents des métalloïdes.** — L'analyse des acides chlo-

que, bromique et iodique nous montre que les poids équivalents de ces acides contiennent :

35,5	de chlore pour.	40	d'oxygène,
80	de brome pour.	40	—
127	d'iode pour.	40	—

L'expérience nous apprend de plus que les chlorates, bromates et iodates sont *isomorphes*. Il n'y a donc entre ces trois acides d'autre différence que dans les poids respectifs du chlore, du brome et de l'iode ; ainsi 35,5, 80, 127, sont-ils appelés équivalents du chlore, du brome et de l'iode.

De même les sulfates, séléniates, tellurates, sont isomorphes, et les poids *équivalents* de ces acides contiennent :

16	de soufre pour.	24	d'oxygène,
59,75	de sélénium pour.	24	—
64,5	de tellure pour.	24	—

On dit également que 16, 59,75 et 64,5 sont les équivalents du soufre, du sélénium et du tellure.

422. **Remarque.** — Les équivalents des acides des bases, déterminés comme on vient de le dire, représentent les poids des corps qui se substituent les uns aux autres dans des combinaisons correspondantes ; mais on ne peut pas dire que 16 parties de soufre soient l'équivalent de 35,5 de chlore ; ces deux métalloïdes ne jouent pas le même rôle vis-à-vis des autres corps : il n'y a donc pas entre ces nombres le rapport expérimental existant entre les équivalents des acides ou des bases. Ce que nous pouvons seulement affirmer, c'est que 35,5 de chlore, 80 de brome et 127 d'iode s'équivalent, de même que 16 de soufre équivalent 59,75 de sélénium et à 64,5 de tellure.

ÉQUIVALENTS DES BASES ET DES ACIDES QUI NE DONNENT PAS DE SELS NEUTRES AU PAPIER DE TOURNESOL

423. **Du sel neutre.** — Les sulfates de potasse, de soude, d'argent, représentés par la formule générale RO,SO^3 , sont neutres au papier de tournesol ; mais les sulfates de zinc, de fer et de cuivre, etc., de même composition, ont une réaction légèrement acide au tournesol. On ne peut cependant pas les désigner sous le nom de sulfates acides, il en résulterait une confusion regrettable, puisqu'on serait naturellement porté à les considérer comme analogues des sulfates acides de potasse, de soude,

de composition et de propriétés générales bien différentes. Il convient donc d'examiner de plus près la valeur du caractère donné par les réactifs colorés.

424. Composition de la teinture de tournesol. — La teinture bleue de tournesol est un sel résultant de l'union d'un acide végétal rouge et d'une base, qui est ordinairement la soude. Si on la traite par un acide, celui-ci enlève la majeure partie ou même la totalité de la base ¹, s'il a pour cette base une affinité bien supérieure à celle de l'acide végétal; et cet acide végétal, mis en liberté, colore le liquide de sa couleur propre, qui est le rouge pelure d'oignon. Un acide n'ayant pour la soude qu'une affinité comparable à celle de l'acide végétal, décompose une portion seulement de sa base et le transforme en un sel acide qui a une couleur vineuse. Les bases, au contraire, agissent sur la teinture rouge en formant un sel bleu avec son acide. Quand on fait réagir la teinture bleue de tournesol sur un sel, on doit admettre qu'il y a décomposition réciproque et partage entre les éléments de la teinture et ceux du sel, comme on l'a démontré précédemment (410). Si ce dernier est du sulfate de cuivre, l'acide sulfurique, plus avide de soude que l'acide végétal, s'empare de la majeure partie de cette base, et l'acide végétal mis en liberté s'unit alors à l'oxyde de cuivre. Ce sel a une couleur rougeâtre; de là, le phénomène de coloration observé. Avec le sulfate de potasse il ne se produit rien d'apparent, car, dans le partage des éléments, l'acide végétal est toujours saturé par un alcali qui donne avec lui un sel bleu. Les divers changements survenus dans la couleur de la teinture de tournesol nous indiquent donc seulement des partages divers entre les éléments des corps mis en présence, et ne nous apprennent rien, en définitive, sur la constitution intime des corps. Il arrive même qu'une substance présente la réaction véritable sur une matière colorante, et sur d'autres une réaction alcaline. Ainsi l'acide borique rougit faiblement le tournesol, tandis qu'il bleuit l'hématine comme les alcalis. L'acétate de plomb produit les mêmes effets. On voit donc tout

¹ L'acide sulfurique mis en présence d'une dissolution de borate de soude s'empare de la totalité de la base. On le démontre en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une dissolution de borax coloré par de la teinture bleue de tournesol; on voit dès le commencement de l'opération le tournesol prendre la couleur rouge vineux que produit l'acide borique en présence de cette liqueur; une trace d'acide sulfurique libre produirait la couleur pelure d'oignon; mais ce n'est que lorsque toute la soude a été saturée par l'acide sulfurique qu'on voit se produire cette couleur, si l'on verse encore dans la liqueur une trace d'acide sulfurique. Ce fait est une exception: ordinairement, un acide qu'on verse dans un sel déplace seulement une partie de l'acide primitif; on le prouve par des expériences analogues à celles indiquées au paragraphe 410.

e qu'il y a de vague dans ces dénominations de sels neutres, basiques ou acides, employées par les anciens chimistes et fondées sur l'emploi de tels réactifs.

425. Définition actuelle du sel neutre. — Aujourd'hui, on convient que le sel neutre représente un sel de composition déterminée, ou type variable d'un genre à l'autre, mais constant pour un même genre. Ainsi, on donne le nom de sulfates neutres à ceux qui ont la composition des sulfates de potasse, de soude, véritablement neutres au papier de tournesol. On définit donc le *sulfate neutre* celui qui contient trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base.

Dans les azotates, les chlorates, les bromates neutres, etc., la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base, parce que cette composition est celle des sels de potasse de ces acides, neutres au papier réactif.

426. Conséquences. — Ces définitions acceptées, l'équivalent de l'oxyde de zinc, par exemple, est donné par la quantité de cet oxyde qui s'unit à 40 d'acide sulfurique pour former le sel de même composition que le sulfate neutre de potasse,



L'équivalent du zinc est alors le poids du zinc qui s'unit à 8 d'oxygène, ou, ce qui revient au même, qui entre dans la quantité d'oxyde combiné 40 d'acide sulfurique dans le sel de composition précédente. Cette remarque permet de déterminer l'équivalent de la plupart des bases métalliques et de leurs métaux.

427. Sulfités. — Le choix de la composition du sel neutre pour les sulfates, azotates, etc., était naturellement indiqué; mais il n'en est plus de même pour les genres des acides suivants.

L'acide sulfureux forme avec les alcalis deux espèces de sels; ceux que l'on obtient en faisant passer l'acide jusqu'à refus dans la dissolution alcaline contiennent quatre fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. Ces sels, mélangés avec une quantité de base égale à celle qu'ils renferment, donnent de nouveaux sels cristallisables, dans lesquels l'acide ne contient plus que deux fois autant d'oxygène que la base.

Les deux espèces de sels ont une réaction alcaline sur le tournesol, et les sulfités des autres oxydes sont généralement insolubles. On ne connaît donc, en réalité, aucun sulfite véritablement neutre. On a pris pour type des sulfités (ou improprement pour sulfite neutre) le sel de composition



parce que l'on a remarqué que cette composition est celle du plus grand nombre des sulfites métalliques. On *admet* donc que dans les sulfites neutres l'*oxygène de l'acide est double de celui de la base*.

L'équivalent de l'acide sulfureux est représenté par 32, parce que ce nombre exprime la quantité d'acide sulfureux qui s'unit à un équivalent d'une base quelconque pour former le sel de composition acceptée pour type du sel neutre.

428. Carbonates. — Quoique l'acide carbonique s'unisse en trois proportions avec la potasse ou la soude, aucun des sels cristallisés qui en résultent n'est neutre au tournesol; tous ont une réaction alcaline. Les autres carbonates sont insolubles. Il faut donc faire une convention sur la composition du carbonate neutre.

Dans celui qui contient le plus d'acide carbonique, l'oxygène de l'acide est quadruple de celui de la base; dans le second, le rapport est de 3 à 1, et enfin dans ceux qui en contiennent le moins, le rapport est de 2 à 1. On *admet* que ce dernier rapport exprime la composition du carbonate neutre, parce que les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie et de fer, qu'on trouve abondamment dans la nature, sous les formes cristallines les plus nettes, ont précisément cette composition exprimée par la formule RO,CO^2 .

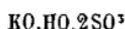
Les deux autres carbonates seront alors représentés par les formules¹



429. Équivalent de l'acide carbonique. — L'équivalent de l'acide carbonique est donc la quantité de cet acide qui se combine à un équivalent de base, soit à 47 de potasse, pour former le sel de formule KO,CO^2 . Il est représenté par le nombre 22.

430. Remarque. — Les conventions que nous venons de faire pour déterminer les équivalents des acides sulfureux et carbonique ne sont

¹ Les sels acides contiennent assez d'eau d'hydratation pour qu'on puisse, en considérant l'eau comme une base, les envisager comme des sels doubles et neutres. Ainsi le bisulfate de potasse



peut être envisagé comme résultant de la combinaison du sulfate neutre de potasse et du sulfate neutre d'eau. Cette manière d'interpréter les faits a l'avantage de supprimer les dénominations vagues de sels neutres, de sels acides et de sels basiques, car on peut l'étendre dans la plupart des cas aux sels appelés basiques, tels que l'azotate bibasique de plomb,



qui serait alors un sel double formé d'azotate de plomb, PbO,AzO^5 , et d'hydrate de plomb, PbO,HO .

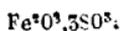
pas nécessaires. On comprend qu'elles varient avec l'importance qu'on corde à tel ou tel genre de considérations. Aussi un certain nombre de chimistes, en s'appuyant sur ce fait, que les bicarbonates alcalins $(\text{RO}, 2\text{CO})^2$ s'approchent beaucoup plus près d'être neutres au papier de tournesol, et sur d'autres encore qui ne peuvent trouver place ici, ont admis que le véritable carbonate neutre contenait quatre fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. Les carbonates de chaux sont donc, dans cette hypothèse, des carbonates basiques, et leur composition est exprimée par la formule $2\text{RO}, \text{C}^2\text{O}^4$, puisque le carbonate neutre prend la formule $\text{RO}, \text{C}^2\text{O}^4$; l'équivalent de l'acide carbonique est alors représenté par le nombre 44, double de notre équivalent.

451. **Remarque.** — On peut pratiquement déduire la valeur de l'équivalent des métalloïdes de l'analyse de leurs acides, comme nous venons déduire les équivalents des métaux de l'analyse des bases. L'équivalent du soufre est évidemment la quantité de ce corps qui s'unit dans l'acide sulfurique à 24 d'oxygène; celui du chlore est le poids de ce corps uni à 40 d'oxygène dans l'acide chlorique, et plus généralement: *l'équivalent d'un métalloïde est le poids de ce corps uni, dans un acide, à la quantité d'oxygène obtenue en multipliant l'équivalent de l'oxygène par le rapport qui caractérise le sel neutre de cet acide.*

CAS PARTICULIERS

452. **Équivalent du fer.** — Le fer forme avec l'oxygène deux oxydes: l'un contient 28 de fer pour 8 d'oxygène; dans l'autre, la même quantité d'oxygène est unie à $18 \frac{2}{3}$ de fer. Quel est l'équivalent du fer? Les sels de la première base sont isomorphes avec les sels de zinc et de magnésie, avec certains sels de chaux; comme on a supposé, pour plus de simplicité, ces divers oxydes formés de 1 équivalent de métal uni à 8 d'oxygène; on doit également admettre dans le premier oxyde de fer la présence de 1 équivalent de ce métal. L'équivalent du fer est donc 28, et dorénavant, dans la formule FeO , le symbole Fe signifiera 28, 0 étant supposé représenté par 8.

Le second oxyde du fer contient donc pour 1 équivalent d'oxygène $25 \frac{1}{3}$ d'équivalent de fer ($18 \frac{2}{3} = 23,28$); sa formule symbolique est donc Fe^2O , ou, pour éviter les nombres fractionnaires, Fe^2O^3 . La formule du sulfate neutre de sesquioxyde de fer se représentera alors par la formule



433. Équivalent de l'aluminium. — L'aluminium ne donne qu'un oxyde, contenant $9 \frac{1}{3}$ d'aluminium pour 8 d'oxygène; on ne peut cependant pas admettre $9 \frac{1}{3}$ pour équivalent de l'aluminium, c'est-à-dire donner à l'alumine la formule AlO . L'alumine est isomorphe avec le sesquioxyde de fer, il convient donc de rappeler ce fait, qui est l'expression de l'analogie la plus étroite qui puisse exister entre deux corps, en donnant à l'alumine la formule du sesquioxyde de fer. L'alumine devient donc Al^2O^3 , et $2Al$ représentant alors les 28 d'aluminium qui sont combinés à 24 d'oxygène dans 52 parties d'alumine. Par conséquent, l'équivalent Al de l'aluminium est égal à 14.

434. Équivalent du mercure. — Le mercure forme avec l'oxygène deux composés; l'un contient, pour 8 d'oxygène, 200 de mercure; l'autre en contient seulement 100. Les sels formés par les deux oxydes de mercure ne sont isomorphes avec aucun des autres sels connus; on ne sait donc de quel oxyde il convient de les rapprocher. On a alors recours à la loi des chaleurs spécifiques que nous avons déjà énoncée. Nous la rappellerons ici. On sait que le produit obtenu en multipliant les équivalents du fer, du zinc (474) déterminés par les considérations chimiques, par les chaleurs spécifiques de ces métaux est sensiblement constant et sensiblement égal à 3,2. On étend cette loi générale au mercure, et l'on cherche la valeur du produit obtenu en multipliant 100 par 0,333, qui est la chaleur spécifique du mercure. On trouve ainsi un nombre qui se rapproche de beaucoup du produit indiqué. On admet donc 100 pour équivalent du mercure Hg ; la formule du premier oxyde devient Hg^2O_8 celle du second HgO . Nous devons ajouter que les considérations tirées des chaleurs spécifiques, d'accord d'ailleurs avec celles que l'on déduit de l'isomorphisme, nous conduiraient à admettre pour formule des oxydes d'argent, de la potasse et de la soude, le symbole général R^2O . Nous exposerons ces raisons dans l'histoire particulière des métaux.

435. Remarque. — Nous pouvons étendre aux métaux la remarque déjà faite à propos des métalloïdes. On ne peut dire, en réalité, que 100 parties de mercure équivalent à 28 parties de fer, quoique nous donnions à leurs oxydes la même formule RO . Il n'y a, en effet, que des ressemblances secondaires entre ces deux oxydes, mais on peut affirmer que 28 de fer équivalent à 33 de zinc, à 12 de magnésium, parce qu'en s'unissant à une même quantité 8 d'oxygène, ils donnent naissance à des oxydes *isomorphes*, c'est-à-dire jouant le même rôle chimique.

ÉQUIVALENTS EN VOLUME

456. Si l'on veut que la composition de l'eau soit exprimée en volumes par la formule HO, qui représente sa composition en poids, on peut supposer que O représente un volume, alors H en représente deux. Pour la même raison, dans le protoxyde d'azote (AzO), Az doit représenter 2 volumes unis à un volume d'oxygène; dans l'acide chlorhydrique HCl, Cl représente 2 volumes comme l'hydrogène, puisque ces gaz s'unissent à volumes égaux dans cet acide. Pour le phosphore, on est conduit à admettre que Ph représente 1 volume; enfin, on en est réduit à des conjectures en ce qui concerne les composés du carbone, du bore et du silicium; on peut admettre comme probable que C représente le même volume que O¹. On peut donc ranger les symboles des métalloïdes en deux classes.

Symboles correspondant à 2 volumes.

H = 1
Az = 14
Cl = 35,5
Br = 80
I = 127

Symboles correspondant à 1 volume.

O = 8
S = 16
Se = 59,75
Te = 64,5
Pt = 51
As = 75
C = 6

La densité de l'azote doit donc être 14 fois plus considérable que celle de l'hydrogène, puisque l'azote pèse 14 fois plus que l'hydrogène sous le même volume; pour la même raison, celle du brome est 80 fois celle de l'hydrogène.

La densité de l'oxygène est 16 fois celle de l'hydrogène, puisqu'il pèse 8 fois plus que l'hydrogène, sous un volume 2 fois plus petit. La densité du soufre, pour la même raison, est 32 fois celle de l'hydrogène, celle du phosphore, 62 fois cette même densité, etc. On comprend alors comment on peut calculer la *densité théorique* d'un corps. Si l'équivalent du corps représente deux volumes, la densité théorique sera le produit de la densité de l'hydrogène par son équivalent, et le double de ce produit si l'équivalent du corps correspond seulement à un

¹ En effet 1 volume de vapeur de carbone C s'unirait à 1 volume d'oxygène O pour former deux volumes d'oxyde de carbone CO. L'acide carbonique CO² résulterait de l'union de 1 volume de vapeur de carbone et de deux volumes d'oxygène, condensés en deux volumes. Toute autre hypothèse satisferait moins bien aux lois de Gay-Lussac pour ces composés.

volume. La densité de vapeurs du tellure est donc 129 fois celle de l'hydrogène, soit 8,93. La densité trouvée se rapproche en effet de ce nombre à mesure que la température à laquelle on la prend s'élève. Réciproquement, il est possible de déduire l'équivalent en poids d'un corps, de celui de l'hydrogène, si l'on connaît la densité de la vapeur ou du gaz qu'il forme et le volume de son équivalent. C'est ce que feront comprendre les deux exemples suivants :

1° L'équivalent de l'hydrogène est 1, il correspond à 2 volumes; quel est l'équivalent du chlore Cl correspondant également à 2 volumes? D'après ce qui vient d'être dit, le rapport des densités est celui des équivalents; on a donc

$$\text{d'où} \quad \frac{\text{Cl}}{1} = \frac{2,44}{0,6926} \quad \begin{array}{l} \text{densité du chlore,} \\ \text{densité de l'hydrogène;} \\ \text{Cl} = 35,2. \end{array}$$

2° L'équivalent de l'hydrogène est 1, quel est l'équivalent en poids O de l'oxygène qui correspond seulement à 1 volume? Le rapport des équivalents est celui de la demi-densité de l'oxygène à la densité de l'hydrogène; par conséquent, on a :

$$\text{Or,} \quad \frac{O}{1} = \frac{1,1036}{2 \times 0,6926} \quad \begin{array}{l} \text{densité de l'oxygène,} \\ \text{double densité de l'hydrogène;} \\ O = 7,99. \end{array}$$

d'où

On voit donc que cette méthode peut conduire à des résultats fort approchés, puisque les équivalents trouvés par des méthodes plus précises sont $\text{Cl} = 35,5$ et $O = 8$.

Si nous passons aux corps composés, nous voyons que le protoxyde d'azote AzO doit représenter 2 volumes dans les mêmes conventions, puisque son volume est le même que celui de l'azote qu'il contient, HCl représente au contraire 4 volumes. Pour les gaz composés principaux, nous trouvons, par des remarques de ce genre :

Corps composés correspondant à 2 volumes. Corps composés correspondant à 4 volumes.

$\text{HO} = 9$	$\text{AzO}^2 = 50$
$\text{AzO} = 22$	$\text{AzO}^4 = 46$
$\text{CO} = 14$	$\text{HCl} = 56,5$
$\text{CO}^2 = 22$	$\text{AzH}^2 = 17$
$\text{ClO} = 43$	$\text{PhH}^2 = 54$
	$\text{AsH}^2 =$

La densité de la vapeur d'eau HO est donc égale à 9 fois celle de l'hydrogène, puisque la vapeur d'eau sous le même volume pèse 9 fois plus que l'hydrogène. Pour la même raison, la densité du protoxyde d'a-

zote¹ ou de l'acide carbonique est égale à 22 fois celle de l'hydrogène, etc.

Pour les gaz correspondant à 4 volumes, il est clair que la moitié de leur équivalent correspond à 2 volumes ; c'est donc par la moitié de cet équivalent qu'il faut multiplier la densité de l'hydrogène pour obtenir celle du corps. Ainsi, la densité du bioxyde d'azote est 15 fois celle de l'hydrogène.

Les réciproques sont évidentes ; on peut donc, en comparant la densité d'un gaz composé à celle de l'hydrogène, déduire son équivalent en poids, si son équivalent en volume est connu, ou bien encore trouver son équivalent en volume si son équivalent en poids est donné.

¹ On voit, à l'inspection des tableaux précédents, que la densité de l'azote et de l'oxyde de carbone, d'une part, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, de l'autre, doivent être les mêmes. L'expérience donne pour la densité de l'acide carbonique 1,529, et pour celle du protoxyde d'azote 1,527. La densité théorique serait $1,521 = 22 \times 0,6926$. Ces écarts s'expliquent facilement ; nous comparons l'hydrogène à des gaz plus compressibles que lui dans les conditions de l'expérience, leur densité trouvée, rapportée à celle de l'hydrogène, doit donc être d'autant plus forte qu'elle a été prise plus près de leur point de liquéfaction. Aussi l'acide carbonique, plus compressible que le protoxyde d'azote, a-t-il une densité un peu plus forte que ce dernier.

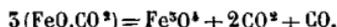
CHAPITRE VII

PRINCIPAUX GENRES DE SELS. — CARBONATES

GÉNÉRALITÉS

437. **Propriétés physiques.** — Les carbonates sont tous solides ; ils sont inodores ; seuls, les carbonates d'ammoniaque possèdent l'odeur de cette base. Leur couleur est variée ; ils sont insolubles dans l'eau, les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque exceptés ; toutefois, certains carbonates insolubles dans l'eau pure s'y dissolvent quand elle contient de l'acide carbonique (carbonate de chaux, de baryte).

438. **Action de la chaleur.** — La chaleur décompose tous les carbonates, excepté les carbonates alcalins et le carbonate de baryte ; le carbonate de strontiane ne se décompose qu'à la température du rouge blanc ; les autres se décomposent pour la plupart au-dessous du rouge. Ordinairement, l'acide carbonique se dégage, et l'oxyde reste comme résidu de la décomposition ; mais le carbonate de fer et le carbonate de manganèse donnent un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, parce que les protoxydes de fer et de manganèse, matières avides d'oxygène, décomposent sous l'influence de la chaleur une partie de l'acide carbonique pour se transformer en oxydes salins :



439. **Influence de la vapeur d'eau.** — La décomposition des carbonates est facilitée par la présence de la vapeur d'eau, ou plus généralement par un courant de gaz inerte¹ ; il arrive même que la vapeur

¹ En voici la raison. Lorsqu'on chauffe du carbonate de chaux dans un espace vide, à 1040°, par exemple, il y a une décomposition partielle qui se trouve limitée dès que l'acide carbonique a acquis dans l'espace ou il se dégage une tension de 520^{mm}. Elle recommence si l'on enlève de l'acide carbonique de manière à rendre sa pression inférieure à 520^{mm}. C'est à cela que sert le courant de vapeur d'eau ou de gaz inerte que l'on fait passer sur du carbonate de chaux chauffé au rouge.

Ce fait que la décomposition du carbonate de chaux se trouve limitée par une tension convenable de l'acide carbonique dégagé, tension d'autant plus forte que la température est plus élevée, n'est pas particulier à ce corps, il se manifeste

d'eau décompose les carbonates qui résistent à la chaleur ; cela tient à ce que les oxydes de ces sels ont une tendance à s'unir à l'eau pour former des hydrates stables aux températures les plus élevées :



440. Action des métalloïdes. — Aucun métalloïde n'agit à froid sur un carbonate sec ; à chaud, les métalloïdes qui ont un peu d'affinité pour l'oxygène, comme le chlore, se comportent comme ils feraient en présence de l'oxyde seul ; mais l'action se complique quand le métalloïde est combustible, parce qu'il peut agir sur l'acide et sur l'oxyde ; mais elle peut néanmoins se prévoir dans tous les cas.

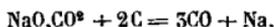
441. Action de l'hydrogène. — Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur les carbonates de potasse, de soude et de baryte, il se dégage de l'oxyde de carbone ; l'oxyde reste à l'état d'hydrate, parce que ce corps est indécomposable par la chaleur ($\text{KO,CO}^2 + \text{H} = \text{KO,HO} + \text{CO}$).

Le carbonate de strontiane et de chaux donne de l'oxyde de carbone, de la vapeur d'eau et de la strontiane ou de la chaux. On sait en effet que les hydrates de ces oxydes sont facilement décomposés par la chaleur.

Avec les carbonates métalliques, il se produit de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau ; le métal est mis en liberté. On ne trouve d'exception que dans le cas où le carbonate est décomposable à une température trop basse pour que l'hydrogène puisse réagir sur l'acide carbonique (carbonate d'argent), ou dans le cas du carbonate de manganèse, parce que le protoxyde de manganèse n'est pas réductible par l'hydrogène.

442. Action du carbone. — Il décompose tous les carbonates à chaud. Avec le carbonate de baryte, il donne, au bon rouge, un dégagement d'oxyde de carbone, et la baryte, indécomposable par le charbon, reste dans la cornue où l'on a effectué l'opération : les carbonates de strontiane, de chaux, de magnésie, donnent des réactions analogues ($\text{BaO,CO}^2 + \text{C} = \text{BaO} + 2\text{CO}$).

Avec le carbonate de potasse ou de soude, la décomposition s'effectue à une température plus élevée ; il se dégage encore de l'oxyde de carbone, mais l'oxyde est lui-même réduit, et le métal en vapeur se dégage en même temps que du gaz oxyde de carbone :

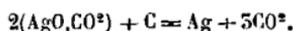


pour toutes les substances qui résultent de l'union directe de leurs éléments. M. H^l S^{te}-Claire Deville, qui l'a découvert, a donné à ce phénomène de décomposition partielle le nom de *dissociation*.

C'est ainsi que l'on prépare actuellement le sodium, en chauffant un mélange de carbonate de soude et de charbon dans des vases en fer.

Les carbonates de manganèse, de fer, etc., se comportent de la même manière, mais leur décomposition s'effectue à une température beaucoup moins élevée.

Enfin, si le carbonate est très-facile à décomposer par la chaleur (carbonate d'argent), le carbone est sans action sur l'acide carbonique ; mais il réduit l'oxyde à une basse température, en produisant de l'acide carbonique qui s'ajoute à celui du sel :



443. Action du phosphore. — Le phosphore, en s'oxydant, tend à produire un acide fixe (acide phosphorique) ; on ne doit donc pas s'étonner de voir qu'il produise du phosphate de potasse, en agissant sur le carbonate de potasse, en mettant en liberté une partie du carbone de l'acide carbonique.

Les carbonates de soude et de baryte donneraient des réactions analogues. La formule suivante rend compte de la réaction :



444. Action des acides. — Les acides décomposent les carbonates avec effervescence ; c'est sur ce fait qu'est fondée la préparation de l'acide carbonique. L'acide sulfhydrique n'agit que sur les carbonates solubles, et sur les carbonates métalliques comme le carbonate de plomb, parce qu'il peut former avec leur oxyde un sulfure insoluble et de l'eau.

445. Préparation. — On les prépare ordinairement par voie de double décomposition. Les carbonates étant pour la plupart insolubles dans l'eau, il suffira de verser, dans une dissolution d'un sel, du carbonate de soude dissous dans l'eau.

Le plus souvent la double décomposition est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique ; on n'obtient donc d'ordinaire qu'un carbonate basique. Il faut même, si l'on veut l'obtenir exempt de carbonate alcalin, avec lequel il a toujours une tendance à se combiner, le préparer dans des dissolutions chaudes et étendues. Les sels doubles résultant de l'union d'un carbonate insoluble et des carbonates alcalins sont toujours facilement décomposables par l'eau bouillante.

446. Composition des carbonates. — Nous avons pris pour composition du sel neutre (428) la composition des carbonates naturels les plus abondants : carbonate de chaux, de baryte, de fer, de magnésie. La

quantité d'oxygène contenue dans l'acide est double de celle qui est contenue dans la base. Mais il existe un grand nombre d'autres carbonates de compositions différentes, qui rentrent tous dans l'une des formules suivantes :

- NaO,HO,2CO^2 (bicarbonate de soude),
 2NaO,HO,3CO^2 (sesquicarbonate de soude ou natron),
 NaO,CO^2 (carbonate neutre de soude),
 4MgO,HO,5CO^2 (carbonate de magnésie ou magnésie blanche),
 5CuO,HO,2CO^2 (carbonate bleu de cuivre ou azurite),
 2CuO,HO,CO^2 (carbonate vert de cuivre ou malachite).

On ne connaît pas de carbonates bien définis des sesquioxydes, il existe au contraire des carbonates doubles des protoxydes très-nombreux.

447. État naturel. — On trouve un assez grand nombre de carbonates dans la nature ; nous citerons seulement les principaux :

Ce sont le bicarbonate de soude, le sesquicarbonate de soude (natron), les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie et de protoxyde de fer, les carbonates vert et bleu de cuivre (malachite et azurite). Le carbonate de chaux est de beaucoup le plus répandu, il est l'un des éléments principaux de l'écorce du globe.

DE QUELQUES CARBONATES

POTASSES ET SOUDES

On désigne, dans le commerce, sous le nom de potasses et de soudes des carbonates de potasse et de soude plus ou moins purs, que l'on obtient par l'incinération des plantes.

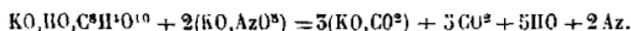
On extrait la potasse des plantes ligneuses qui croissent dans les terres. Les carbonates alcalins n'y préexistent pas, la potasse y est combinée à des acides organiques qui se détruisent quand on brûle les végétaux, en se transformant en acide carbonique.

La préparation des potasses est très-simple. On entasse dans une grande fosse les arbres et les plantes que l'on veut brûler ; on met le feu et on laisse le tout brûler. La cendre est lessivée, c'est-à-dire lavée avec de l'eau, qui dissout les sels solubles et laisse à l'état insoluble la silice, les oxydes de fer et les matières terreuses. Cette lessive, évaporée à siccité, donne le *salin*, qu'on doit ensuite chauffer au rouge dans un four à réverbère, afin de détruire toutes les matières organiques qu'il pourrait encore renfermer. Le produit ainsi obtenu est la potasse brute.

qui porte le nom de *potasse d'Amérique*, de *Dantzick*, de *Russie*, suivant sa provenance.

On raffine ces potasses en les dissolvant dans l'eau et en concentrant la dissolution ; comme le carbonate de potasse est très-soluble, il reste dans la liqueur, tandis que les sels étrangers, sulfate de potasse, chlorure de potassium, etc., cristallisent les premiers. En décantant la liqueur et évaporant à siccité, on obtient un produit beaucoup moins impur que le *salin*, mais qui contient toujours du carbonate de soude.

448. Préparation du carbonate de potasse pur. — On obtient un carbonate plus pur en calcinant dans un creuset de fer du bitartrate de potasse pur (crème de tartre purifiée) ; il reste un mélange de carbonate de potasse et de charbon divisé que l'on connaît, dans les laboratoires, sous le nom de *flux noir*, et dont on retire le carbonate par des lavages. Le plus souvent on emploie le procédé suivant, qui est plus économique : on pulvérise ensemble, dans un mortier de fer, 2 parties d'azotate de potasse et 1 partie de bitartrate de potasse ; on projette le mélange dans une bassine de fonte rouge, où il prend feu. L'oxygène de l'acide azotique réagit sur l'acide tartrique, matière composée de charbon, d'hydrogène et d'oxygène ; il se dégage alors de l'azote, de l'eau, et l'acide carbonique, et il se forme en même temps du carbonate de potasse :



La matière fondue que l'on obtient ainsi (*flux blanc*) est du carbonate de potasse à peu près pur ; toutefois, elle contient de l'azotite de potasse quand le salpêtre est en excès, et du cyanure de potassium quand le tartrate domine, parce qu'alors il reste une certaine quantité de charbon sur lequel l'azote peut réagir en présence du carbonate de potasse pour former du cyanure.

Il n'est pas difficile, toutefois, de purifier le carbonate de potasse en transformant d'abord ce sel en bicarbonate cristallisé, que l'on calcine légèrement ensuite pour chasser l'excès d'acide carbonique.

Le carbonate de potasse peut en effet, en s'unissant à l'acide carbonique, donner naissance à un sesquicarbonate et à un bicarbonate bien moins solubles que le carbonate neutre. Le bicarbonate, KO,HO,2CO^2 , donne des cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans 4 parties d'eau environ. On peut l'obtenir en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique dans une dissolution froide et concentrée de carbonate neutre ; les cristaux se déposent peu à peu, à l'ébullition, ils

se transforment dans l'eau en sesquicarbonate; la dessiccation les transforme en carbonate neutre, à une température peu élevée.

449. Préparation des sodes. — Les sodes du commerce s'extrayaient autrefois exclusivement de plusieurs plantes qui croissent sur le bord de la mer et qui contiennent une notable quantité d'oxalate de soude, que la calcination transforme en carbonate.

Les plantes sont brûlées sur le sol après avoir été séchées; on trouve après l'incinération une masse très-dure, de couleur ardoisée, parce qu'elle contient encore un peu de charbon, ordinairement riche en alcali, mais qui renferme du sel marin, du sulfate de soude, etc. : c'est la soude du commerce. Les sodes d'Espagne sont de beaucoup les plus riches. Ainsi, les sodes d'Alicante, de Carthagène et de Malaga contiennent 25 à 30 pour 100 de carbonate de soude sec.

La soude de Narbonne, qui est la meilleure des sodes françaises, contient seulement 14 pour 100 de soude. Ajoutons que les sodes de Normandie, extraites presque toutes des varechs, sont très-pauvres en soude, mais riches en sulfate de potasse et en chlorure de potassium; elles contiennent en outre de l'iodure et du bromure de potassium. C'est dans les eaux mères de ces sodes que l'iode fut découvert, et nous avons vu (263) comment on en extrait aujourd'hui presque tout le brome et l'iode employés dans le commerce.

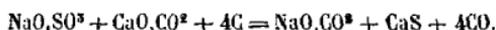
450. Préparation de la soude artificielle. — Pendant la Révolution, la France, attaquée de tous côtés par l'Europe coalisée, se trouva privée des produits qu'elle achetait à l'étranger pour les besoins de son industrie et de sa défense. Les chimistes de l'époque improvisèrent alors, avec des éléments tirés du sol, des procédés qui changèrent la face des arts chimiques et préparèrent les immenses progrès qu'ils ont faits de nos jours. Le soufre, extrait jusqu'alors des solfatares de la Sicile, fut retiré des pyrites; l'alun de Rome, remplacé par celui qu'on retira des schistes pyriteux; le salpêtre, qui nous venait de l'Inde, fut préparé au moyen des azotates produits dans les vieilles murailles et dans le sol des écuries; enfin la soude, presque exclusivement empruntée à l'Espagne, fut retirée du sel marin par un procédé resté intact jusqu'ici, au milieu des transformations qu'a subies depuis l'industrie, sous l'influence des progrès scientifiques.

C'est au médecin français Leblanc qu'est due cette importante découverte; c'est par son procédé que la France prépare annuellement 90 millions de kilogrammes de soude brute, et l'Angleterre plus de 150 millions de kilogrammes.

Ce procédé consiste à transformer d'abord le chlorure de sodium en

sulfate de soude par l'acide sulfurique (258), puis à décomposer le sulfate de soude, à une température élevée, par un mélange de carbonate de chaux et de charbon. De l'action mutuelle de ces corps résultent de l'oxyde de carbone qui se dégage, du sulfure de calcium et du carbonate de soude que l'eau sépare facilement du sulfure, qui y est insoluble.

La formule suivante représente donc théoriquement la réaction ¹.



Mais en réalité on met une plus grande quantité de chaux et de charbon que ne l'indique cette formule. On croyait il y a encore quelques années, que cet excès de carbonate de chaux déterminait la production d'un oxysulfure de calcium auquel on attribuait une insolubilité plus grande qu'au sulfure de calcium seul, mais l'existence d'un tel composé ne paraît nullement démontrée. L'excès de carbonate de chaux, empêche la production de sulfure de sodium, de plus, la chaux qui en résulte se trouvant intimement mélangée au carbonate de soude, en se délitant dans l'eau, facilite l'extraction du carbonate par le lavage; elle produit en même temps une certaine quantité d'hydrate de soude qui donne à la soude brute une causticité qui est utile dans les applications qu'on fait de ce produit. L'excès de charbon est également nécessaire, car une partie est brûlée par l'air des fourneaux.

Le mélange est introduit par deux ouvertures dans un four elliptique chauffé à la flamme, sur une sole construite en briques réfractaires (*fig.* 83 et 84). La température de la masse s'échauffe peu à peu, elle se ramollit et laisse dégager beaucoup d'oxyde de carbone. On la brasse continuellement avec des ringards en fer, jusqu'à ce que les gaz cessent de dégager. A ce moment, on retire la matière du four et on la fait tomber dans des caisses rectangulaires en tôle, où elle se refroidit. On obtient ainsi la soude brute, qu'on peut immédiatement employer au blanchissage du linge, à la confection des savons et du verre à bouteilles. Mais, si l'on veut obtenir de la soude épurée, c'est-à-dire séparée des matières insolubles qu'elle contient (sulfure de calcium,

Si l'on fondait l'équivalent de sulfate de soude avec l'équivalent de carbonate de chaux sans charbon, il y aurait double décomposition, et il se produirait du sulfate de chaux et du carbonate de soude, qu'on ne pourrait séparer par un lavage à eau, car les deux sels étant solubles, il se reproduirait entre ces deux sels un double échange



et l'on reviendrait au point de départ.

charbon, carbonate de chaux, matières argileuses et siliceuses), on les-sive la soude brute, on évapore la liqueur jusqu'à 31 à 32° de Baumé, et on laisse cristalliser. On obtient ainsi le carbonate de soude ordinaire

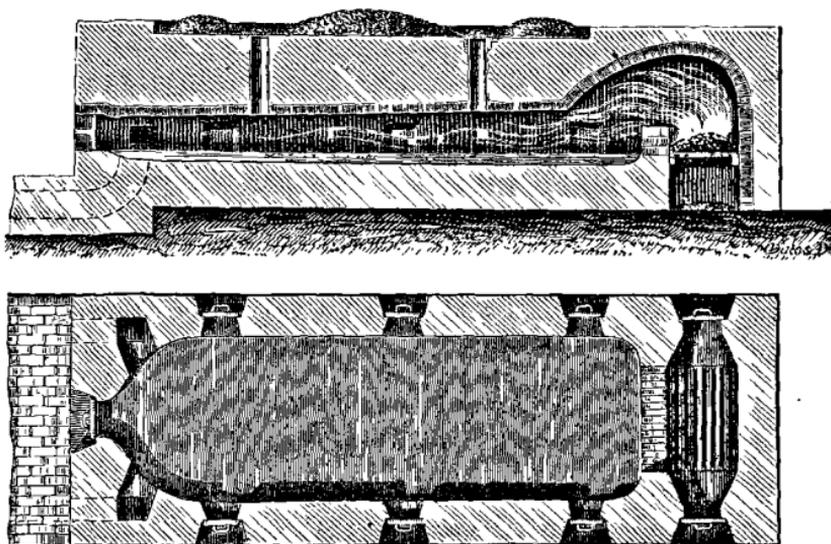


Fig. 83 et fig. 84.

connu dans le commerce sous le nom de cristaux de soude. Mais souvent on évapore à siccité la dissolution, en la faisant couler dans des fours à réverbère, où elle est desséchée et carbonatée par la flamme. On obtient ainsi une masse blanche, bien moins pure que les cristaux de soude, puisqu'elle contient toutes les matières restées dans l'eau mère quand on opère la cristallisation. Ces matières sont surtout du sel marin et du sulfate de soude.

Carbonate de soude, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$.

451. Propriétés. — Les cristaux de carbonate de soude du commerce contiennent 63 pour 100 ou 10 équivalents d'eau, dans lesquels ils peuvent fondre facilement quand on les chauffe. Exposés à l'air, ils s'effleurissent et deviennent pulvérulents. Dans un air très-humide, ils perdent 5 équivalents d'eau ; dans un air sec, ils en perdent 9 et se transforment en partie, si la dessiccation est lente, en sesquicarbonate, en absorbant l'acide carbonique de l'air.

La chaleur déshydrate complètement le carbonate de soude sans le décomposer ; au rouge il éprouve la fusion ignée.

L'étude de la solubilité de ce carbonate présente des particularités du genre de celles que nous avons constatées pour le sulfate de soude (595). On en jugera d'après le tableau suivant, qui résume les expériences de M. Payen sur ce sujet.

	Carbonate de soude ($\text{Na}_2\text{O}, \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$) dissous par 100 d'eau.	Poids de l'eau nécessaire pour dissoudre 1 0 de cristaux
+ 14	60,4	165,7
+ 53	855,0	12,0
+ 58	1,666,0	6,0
+ 104	445,0	22,4

Aussi, en dissolvant à saturation, à 36° ou 38°, du carbonate de soude dans l'eau, on voit la liqueur se troubler lorsqu'on la chauffe vers 104°; à cette température, les cristaux déposés ne contiennent plus qu'un équivalent d'eau.

Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool, la soude caustique y est au contraire notablement soluble; on utilise souvent cette propriété pour séparer ces deux corps.

Sesquicarbonate de soude ou natron, $2\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 3\text{CO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

452. L'évaporation spontanée des petits lacs d'eaux alcalines salées de l'Égypte, de la Hongrie ou de l'Amérique, produit des incrustations cristallines de sesquicarbonate de soude mélangé de sel marin et de sulfate de soude. Autrefois c'était de ce produit qu'on extrayait une grande partie de la soude employée dans le commerce.

La formation du carbonate de soude dans ces petits lacs paraît due à une réaction du sel marin sur le carbonate calcaire qui constitue leur sol. Le carbonate de soude vient s'effleurir à l'air, en absorbant l'acide carbonique, et le chlorure de calcium déliquescent s'infiltré dans le sol. En Égypte, dans le lieu d'exploitation de ce sel, les petites sources naturelles qui dissolvent les efflorescences se réunissent dans neuf lacs, s'y concentrent spontanément et laissent déposer pendant l'été des couches extrêmement dures de natron, qu'on est obligé de briser avec des barres de fer.

Ce produit peut se préparer facilement en mélangeant des équivalents égaux de carbonate ordinaire et de bicarbonate; il est tout à fait inaltérable à l'air. La chaleur le décompose facilement, comme le bicarbonate, en carbonate neutre et acide carbonique.

Bicarbonate de soude, $\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{CO}_2$.

453. Lorsqu'on fait passer à travers une masse de cristaux de carbonate neutre de soude un courant d'acide carbonique, ce gaz s'absorbe

rec dégageant de chaleur ; la matière se transforme en bicarbonate, en perdant neuf équivalents d'eau ; aussi voit-on l'eau ruisseler de tous côtés si l'on opère dans un appareil en verre.

Comme l'eau n'en dissout que le 1/10 de son poids, on l'obtiendra facilement cristallisé en faisant passer, à la température ordinaire, un courant d'acide carbonique dans une dissolution concentrée de carbonate de soude neutre. Lorsqu'on chauffe ce sel à 100°, il perd la moitié de son acide carbonique.

Il est employé pour la fabrication de l'eau de Seltz, à raison de la grande quantité d'acide carbonique qu'il peut donner quand on le traite par un acide. 1 gramme de ce sel dégage alors 260 centimètres cubes de gaz carbonique à 0° et à 760°. On le trouve dans certaines eaux minérales, notamment dans l'eau de Vichy et dans celle de Carlsbad. On l'emploie en médecine, dans la confection des pastilles de Vichy.

CARBONATE DE CHAUX

On trouve ce carbonate sous des états très-divers dans la nature, mais il est toujours facile à distinguer des autres substances minérales. Il fait effervescence quand on le traite par un acide, parce qu'il dégage de l'acide carbonique ; sa dissolution dans les acides possède les caractères de sels de chaux (471) ; calciné au rouge vif, il donne un résidu de chaux caustique.

454. **Préparation.** — Le plus souvent on se contente d'employer le marbre, qui est une variété assez pure de carbonate de chaux ; mais dans le cas où l'on a besoin de carbonate chimiquement pur, on prépare cette matière en précipitant l'azotate de chaux par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité, lavé avec soin, donne un produit d'une pureté absolue.

455. **Propriétés.** — Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau, mais l'eau chargée d'acide carbonique en dissout une proportion notable. L'évaporation de cette eau laisse déposer du carbonate de chaux cristallisé. Les cristaux obtenus vers 100° sont identiques aux cristaux d'aragonite (456) ; ceux que l'on obtient au-dessous de 30° sont, au contraire, rhomboédriques comme les cristaux de spath d'Islande (456) ; à une température intermédiaire, on obtient un mélange de deux espèces de cristaux.

Les eaux des sources et des rivières contiennent toujours du carbo-

nate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Quand ces eaux contiennent une notable proportion d'acide carbonique, elles deviennent incrustantes, parce qu'elles le perdent en arrivant au contact de l'air et laissent alors déposer une portion de leur carbonate de chaux. Telle est la source de Saint-Allyre, près de Clermont ; il suffit d'exposer pendant quelques jours à l'eau tombant de cette fontaine des objets quelconques : ils se recouvrent d'une couche de matière calcaire. Les *stalactites* et les *stalagmites* calcaires qui prennent naissance dans certaines grottes n'ont pas d'autre origine. Les eaux qui traversent le sol tombent goutte à goutte de la voûte supérieure, mais après être restées suspendues un certain temps, pendant lequel elles ont déposé sur la voûte une portion de leur carbonate de chaux sous forme de petit mamelon ; l'évaporation continuant sur ce mamelon continuellement humecté, il se forme à la partie supérieure un cône renversé qui constitue la *stalactite*, tandis qu'au point du sol où les gouttes qui tombent s'évaporent, il se produit pour la même raison un autre cône (*stalagmite*), qui peut avec le temps rejoindre le premier et constituer avec lui une colonne continue, rétrécie vers son milieu.

Certaines eaux potables, telles que les eaux d'Arcueil près Paris, laissent déposer dans leurs tuyaux de conduite, en les obstruant, un dépôt très-cohérent de carbonate de chaux. Dans ce cas, le dépôt de carbonate n'est pas seulement dû à ce fait, que l'eau, ayant le contact de l'air, doit y dégager une portion de son acide carbonique dissous ; le mouvement du liquide, les chocs qu'il éprouve contre les coudes des tuyaux, facilitent le dégagement du gaz ; mais ce qui paraît surtout déterminer ce dépôt, ce sont les actions électriques qui se produisent dans le tuyau, soit à cause des soudures, soit à cause de l'hétérogénéité du métal. Les expériences de Davy sur la préservation du cuivre dans l'eau de mer nous montrent clairement toute l'influence de cette cause (315). Aussi a-t-on employé avec succès des tuyaux recouverts intérieurement d'un enduit imperméable et mauvais conducteur, pour conduire des eaux calcaires.

Quelles que soient les circonstances qui déterminent la production de ces divers dépôts calcaires, on obtient toujours une matière offrant l'apparence cristalline ; les colonnes formées par la réunion des stalactites et des stalagmites sont même transparentes.

Les eaux des fleuves, chargées de carbonate de chaux, se rendent constamment à la mer et y apportent, comme nous l'avons déjà dit, (116) le calcaire nécessaire à la production des tests et des coquilles des innombrables animaux qui y vivent. La partie minérale des coquilles

est formée de carbonate de chaux à peu près pur ; en s'accumulant par suite de la décomposition de leur matière organique, elles forment des dépôts calcaires qui diffèrent essentiellement de ceux que nous venons d'indiquer, parce que la matière qui les constitue, ayant été sécrétée au milieu de tissus organiques, est complètement amorphe.

La coquille des œufs des oiseaux contient également du carbonate de chaux amorphe de même origine ; les os des animaux en contiennent, mais mélangé avec une forte proportion de phosphate de chaux.

Nous avons déjà dit que le carbonate de chaux se décomposait sans se fondre, quand on le chauffe à l'air ; mais si l'on chauffe ce carbonate dans un canon de fusil hermétiquement fermé, le carbonate fond au rouge et, en se refroidissant, prend la texture cristalline du marbre.

456. **État naturel.** — 1° *Carbonate de chaux cristallisé.* — On l'a d'abord trouvé en Islande, sous forme de rhomboédres transparents et souvent très-volumineux, qui portent le nom de *spath d'Islande*. Plus tard, on trouva ce carbonate dans plusieurs localités, et notamment en Aragon, sous une forme incompatible avec la première. Cette nouvelle forme, l'*arragonite*, cristallise, en effet, dans le système du prisme droit à base rectangle. Cette différence de cristallisation a donné une grande célébrité à l'arragonite, parce qu'elle a offert la première exception aux lois établies par Haüy entre la forme cristalline et la composition. Depuis, on a démontré que l'arragonite n'est pas le seul exemple de minéraux composés d'une manière identique et ayant des formes incompatibles ; mais il faut bien remarquer que, le nombre des minéraux dimorphes étant très-petit, on peut néanmoins, en général, considérer comme nouvelle toute substance qui diffère par sa forme cristalline des substances connues. Le spath d'Islande a pour densité 2,72, l'arragonite 2,928.

457. **Autres variétés.** — Les *marbres* sont des variétés de carbonate de chaux, diversement colorées par des oxydes métalliques, ou colorées en noir par des matières organiques carbonées ; leur texture est toujours cristalline, souvent saccharoïde ; les géologues ont été conduits à admettre que ces matières sont le résultat de la transformation des calcaires sous l'influence d'une température élevée. On sait par quelle expérience, J. Hall a appuyé cette hypothèse.

L'*albâtre calcaire* est une variété translucide de carbonate de chaux, de structure évidemment cristalline et assez analogue à celle des stalactites.

Le *calcaire jurassique* et le *calcaire grossier* des environs de Paris, on pierre à bâtir, contiennent souvent des géodes remplis de cristaux de

carbonate de chaux, qui se rapportent au système rhomboédrique; ces calcaires ont été formés dans des mers contenant en dissolution du carbonate de chaux qui s'est déposé plus ou moins lentement, en emprisonnant dans son intérieur les coquilles d'animaux que l'on y trouve à l'état fossile.

La craie est, au contraire, formée de petits grains absolument amorphes, parce qu'elle résulte de l'agglomération de débris d'animaux à coquilles de grandeur microscopique; elle est donc analogue aux dépôts actuels qui constituent les îles madréporiques.

On sait tout le parti que l'on tire, dans l'art des constructions, de l'emploi de ces diverses variétés de carbonate de chaux; ils constituent, dans nos pays du moins, à peu près les seuls matériaux de nos maisons et de nos édifices. Il est donc inutile d'insister sur leur importance.

CARBONATE DE PLOMB

458. Le carbonate de plomb, PbO,CO^2 , existe dans la nature. On le trouve en cristaux transparents, incolores, très-réfringents, de même forme que les cristaux d'arragonite (457); celui que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par un carbonate alcalin a la même composition, mais il est pulvérulent et amorphe. Le carbonate de plomb du commerce, connu sous le nom de *céruse*, *blanc de plomb*, *blanc d'argent*, est un carbonate basique de plomb, de composition variable, mais ordinairement comprise entre les deux formules $PbO,HO+2(PbO,CO^2)$ et $PbO,HO+3(PbO,CO^2)$. Tous ces carbonates se décomposent facilement par la chaleur, en dégageant leur acide carbonique, il reste de l'oxyde jaune de plomb; ils sont insolubles dans l'eau, mais l'eau chargée d'acide carbonique en dissout une petite quantité. Bouillis avec de la soude, ils lui cèdent leur acide carbonique et donnent de l'oxyde de plomb en cristaux de couleur rouge.

459. **Usages de la céruse.** — La céruse est employée dans la peinture, parce qu'elle fournit une couleur d'un blanc très-pur et très-opaque. Il suffit d'une faible épaisseur de peinture à la céruse pour masquer complètement la couleur de l'objet recouvert; c'est ce que l'on entend lorsqu'on dit que la céruse *couvre* beaucoup¹. La céruse enlève, en outre, à l'huile sa couleur jaunâtre, aussi la mélange-t-on à presque

¹ Le blanc de zinc (oxyde de zinc) que l'on substitue souvent au blanc de plomb parce qu'il n'est pas vénéneux couvre beaucoup moins que le plomb.

outes les substances employées dans la peinture à l'huile. Mais elle a l'inconvénient de tous les sels de plomb, elle noircit sous l'influence de l'acide sulfhydrique, sa préparation et son maniement nécessitent de grandes précautions, soigneusement prises dans les usines actuelles, car l'absorption des poussières plombifères produit des accidents graves, connus sous le nom de *coliques de plomb*.

400. Préparation industrielle de la céruse. — On prépare habituellement la céruse par trois procédés bien différents par le mode d'opérer, quoique des réactions semblables se produisent dans tous les cas.

1° Procédé de Clichy. — On fait arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate tribasique de plomb; il se produit de la céruse qui se précipite dans une liqueur ne contenant plus que de l'acétate neutre de plomb; on lave le carbonate et on le sèche à basse température; cette dissolution, mise en digestion avec de la litharge, reproduit de l'acétate tribasique de plomb, qui sert à une nouvelle opération.

L'acétate neutre de plomb n'est donc qu'un intermédiaire qui permet de transformer facilement la litharge en carbonate de plomb; aussi ne s'en perd-il dans l'opération que la petite quantité retenue par la céruse ou contenue dans les dernières eaux de lavage. Ce remarquable procédé a été imaginé par Thenard et mis en œuvre par Roard à l'usine de Clichy; à l'origine, l'acide carbonique était produit par la combustion du charbon; mais aujourd'hui, et d'après les indications de M. Dumas, on le prépare par la calcination de la craie, qui donne en même temps un résidu utilisable de chaux grasse.

2° Procédé anglais. — On mélange, dans des auges en schiste, de la litharge broyée avec 1 pour 100 d'acétate de plomb dissous; on y fait passer un courant d'acide carbonique provenant de la combustion du coke ou de la calcination de la chaux, en agitant le mélange pour faciliter la réaction. Ce procédé ne diffère du précédent qu'en ce que les réactions qu'on produit séparément à Clichy pour transformer l'acétate neutre en acétate tribasique et celui-ci en céruse et acétate neutre par l'acide carbonique, se font simultanément dans le même appareil.

3° Procédé hollandais. — On donne ce nom à un procédé qui nous est venu de la Hollande et qu'on suit aujourd'hui dans beaucoup de pays. On introduit des lames de plomb terminées en spirale ou des grilles de ce métal dans des pots présentant un rebord sur lequel repose le plomb; le fond du vase est recouvert de vinaigre de mauvaise qualité (*fig. 85*). Les pots ainsi disposés sont placés par étages dans une fosse (*fig. 86*),

où on les fait reposer sur des couches alternatives de fumier de cheval, en ayant soin de ménager la circulation de l'air dans la masse. On opère

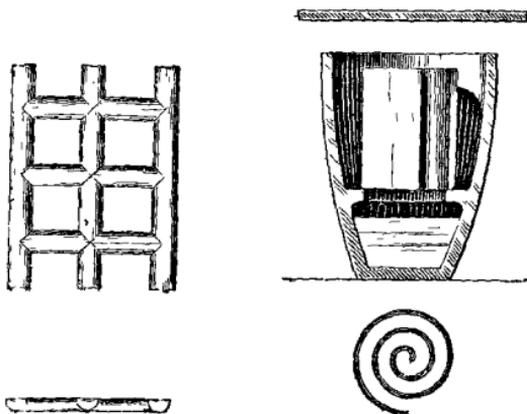


Fig. 85.

ainsi sur 9 à 10,000 kilogrammes de plomb, à la fois. Au bout de trente à trente-cinq jours, le plomb se trouve en partie transformé en carbo-

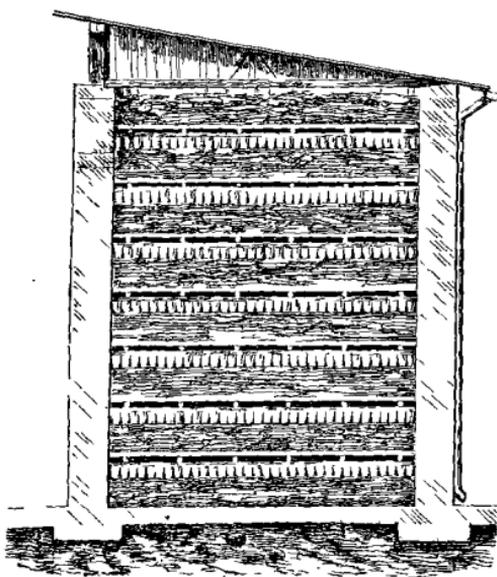


Fig. 86.

nate; on le détache facilement du métal et on le réduit en poudre. Voici la théorie de cette opération. La fermentation du fumier développe de la

chaleur, en même temps qu'elle produit de l'acide carbonique; la chaleur a pour effet de volatiliser de l'acide acétique, de sorte que les lames de plomb, soumises à la double influence de l'air et de la vapeur acide, se recouvrent d'acétate neutre et d'acétate tribasique, que l'acide carbonique transforme progressivement en céruse.

La céruse obtenue par le procédé hollandais est moins blanche que la céruse de Clichy, parce qu'elle contient souvent une trace de sulfure de plomb, par suite du dégagement du gaz sulfhydrique dans la fermentation du fumier; mais, pour cette raison, elle est plus opaque et *couvre* mieux.

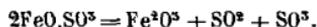
CHAPITRE VIII

SULFATES

Les sulfates sont tous solides, ils sont ordinairement solubles dans l'eau, excepté les sulfates de baryte et de plomb; les sulfates de strontiane, de mercure le sont peu.

461. Action de la chaleur. — La chaleur est sans action sur les sulfates de potasse, de soude, de chaux et de baryte, de strontiane et de plomb, elle décompose tous les autres. Il est facile de prévoir les produits qui résultent de cette décomposition, si l'on se rappelle l'action de la chaleur sur l'acide sulfurique (200).

Si l'on chauffe un sulfate facile à décomposer (sulfate de cuivre), il se produira de l'oxyde de cuivre et de l'acide sulfurique anhydre; mais, comme ce dernier se décompose assez facilement quand on le chauffe, il se dégage en même temps de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Le sulfate de fer tend également à se décomposer, au rouge naissant, en protoxyde de fer et acide sulfurique anhydre; mais, comme le protoxyde de fer est un corps très-avide d'oxygène, à cette température il décompose une portion de l'acide en oxygène, qui suroxyde l'oxyde de fer, et en acide sulfureux, qu'on recueille avec l'acide anhydre.

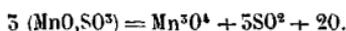


Les sulfates des oxydes des dernières sections se comportent, en général, comme le sulfate de cuivre; mais, si l'on prend les sulfates de bases plus puissantes, comme le sulfate de magnésie ou le sulfate de zinc, la température à laquelle l'oxyde peut se séparer de l'acide est trop élevée pour que ce dernier puisse exister, du moins en quantité notable; on recueille donc un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, et il reste de la magnésie ou de l'oxyde de zinc ¹.

Le sulfate de protoxyde de manganèse se décomposerait comme le

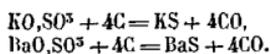
¹ Le sulfate de zinc donne encore à la distillation une très-petite quantité d'acide sulfurique anhydre.

sulfate de magnésie, si le protoxyde de manganèse n'avait la propriété de se suroxyder quand on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène et de se transformer en oxyde salin Mn^2O^4 . Il doit donc se dégager moins d'oxygène que dans le cas précédent. C'est ce que montre la formule suivante :



462. Action du carbone. — Le carbone réduit tous les sulfates, à une température suffisamment élevée.

Les sulfates alcalins et alcalino-terreux, chauffés avec du charbon à la température du rouge vif, se transforment en monosulfures; il se dégage alors de l'oxyde de carbone :

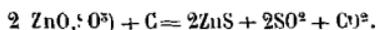


On utilise souvent cette propriété pour obtenir les sulfures de ces métaux.

Les sulfates des métaux terreux (de magnésie, d'alumine) se réduisent l'état d'oxyde; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux et même de soufre. Cette réaction pouvait naturellement se prévoir; les sulfures de magnésium et d'aluminium ne se forment qu'avec une extrême difficulté; l'action désoxydante du charbon s'est donc portée exclusivement sur l'acide sulfurique, et ce sont les produits de la réaction mutuelle de ces deux corps qu'on devait obtenir.

Avec les sulfates métalliques, la réaction varie beaucoup avec la température à laquelle on opère, et avec la quantité de charbon. Nous allons en voir la raison, en considérant quelques exemples tirés d'un travail de Gay-Lussac sur ce sujet.

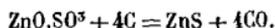
1^o Influence de la température. — Si l'on chauffe du sulfate de zinc sec avec du charbon à la température du rouge sombre, on obtient un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux dans la proportion de 2 volumes du premier pour un du second; il reste de l'oxyde de zinc parfaitement pur ¹ :



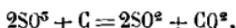
En portant rapidement le mélange du sulfate de zinc et de charbon à

¹ On pourrait donc obtenir du zinc métallique en chauffant du sulfate de zinc avec un excès de charbon, doucement d'abord, pour décomposer l'acide sulfurique, au rouge vif ensuite, pour réduire l'oxyde de zinc formé dans la première partie de l'opération.

une température très-élevée, on obtient du sulfure de zinc et de l'oxyde de carbone :

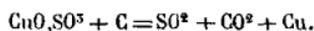


Remarquons qu'un excès de charbon ne peut changer, dans la première expérience, les résultats que nous venons d'indiquer. En effet, dans le premier cas, la température étant peu élevée, le charbon ne peut réagir que sur l'acide sulfurique, puisque l'oxyde de zinc n'est réductible qu'à une température élevée; il se produit nécessairement de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux :



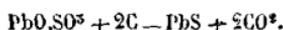
Dans le second cas, la température est suffisamment élevée pour que l'acide sulfureux et l'oxyde de zinc soient réduits par le charbon; il en résulte du soufre et un métal qui s'unissent; il ne se dégage que de l'oxyde de carbone parce qu'à cette température l'acide carbonique est réduit par le charbon en excès.

Les sulfates de cuivre, d'argent, de mercure, facilement décomposables par la chaleur, chauffés avec du charbon au rouge très-obscur, donnent nécessairement un dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique, mais, de plus, leur oxyde est ramené à l'état de métal :



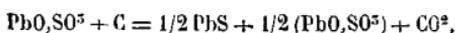
Mais si l'on opérât à une température élevée, surtout avec le sulfate de cuivre, on obtiendrait du sulfure de cuivre et de l'oxyde de carbone à raison de la réduction de l'acide sulfureux par le charbon et de l'affinité du soufre pour le cuivre.

Le sulfate de plomb que la chaleur ne décompose pas ne peut être réduit par le charbon qu'au rouge sombre; à cette température, l'affinité du plomb pour le soufre détermine la décomposition complète de l'acide sulfurique par le charbon; il se dégage de l'acide carbonique qui peut être mélangé avec de l'oxyde de carbone, et il reste du sulfure de plomb :

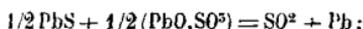


2^e *Influence de la quantité de charbon.* — Admettons que, au lieu d'opérer sur un mélange de 1 équivalent de sulfate de plomb et de 2 équivalents de carbone, on ait pris seulement 1 équivalent de ce dernier corps. Il est évident que la moitié du sulfate de plomb sera ramenée à l'état de sulfure, mais alors le sulfure de plomb formé réagira sur le

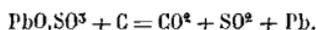
sulfate de plomb non décomposé et produira du plomb métallique et l'acide sulfureux. La première phase de l'opération peut donc se représenter par la formule :



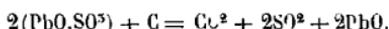
La seconde, par la formule :



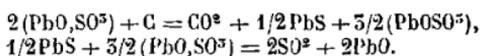
de telle façon que si l'on considère seulement le résultat final et le point de départ, on peut croire que la décomposition du sulfate de plomb est identique avec celle du sulfate de cuivre; on a en effet, en combinant ces deux formules :



On peut même, en diminuant encore la quantité de charbon, obtenir de l'oxyde de plomb; on a en effet :



Mais en réalité l'opération présente, comme la précédente, deux phases, indiquées suffisamment par les formules :



463. Action de l'hydrogène. — L'action de l'hydrogène sur les sulfates se rapproche de celle du charbon; toutefois elle a été moins étudiée, et les résultats obtenus sont aussi moins nets.

Néanmoins, on peut dire que les sulfates alcalins et alcalino-terreux sont réduits par l'hydrogène à l'état de sulfures; les sulfates métaux terreux, comme le sulfate d'alumine, sont ramenés à l'état d'oxydes; il se libère de la vapeur d'eau, de l'acide sulfureux et même du soufre ou de l'acide sulfhydrique, parce que l'hydrogène agit ici sur l'acide sulfurique; enfin, avec les métaux terreux, il se forme tantôt des oxydes, tantôt des sulfures mélangés ou non de métal, du moins à la température du rouge très-sombre, à laquelle Arfwedson a étudié cette dernière action.

Ainsi le sulfate de manganèse laisse un résidu vert, ayant sensiblement la composition représentée par la formule



Les sulfates de cobalt, de nickel et de fer donnent des sulfures ou des

sous-sulfures ; le sulfate de plomb, un mélange de plomb et de sulfure.

464. Action des métaux. — Le potassium et le sodium décomposent la plupart des sulfates à la température du rouge naissant ; il se produit nécessairement du sulfure de potassium, de la potasse, et si l'alliage est possible, un alliage du métal avec le potassium. Le fer, le zinc, peuvent également décomposer quelques sulfates au rouge, mais les produits de la réaction varient avec la nature du sulfate.

465. Action des acides. — Les sulfates ne sont point décomposés par les autres acides à la température ordinaire (à moins qu'on n'emploie un acide qui agisse sur l'oxyde, comme l'acide sulfhydrique). Les acides fixes, acides phosphorique, borique, silicique, les décomposent à une température élevée, en déplaçant l'acide (exemple : silice et sulfate de soude).

466. État naturel. — Il existe vingt-deux sulfates dans la nature ; les principaux sont les sulfates de chaux, de baryte, de strontiane, d'alumine, de magnésie et de cuivre, et le sulfate double d'alumine et de potasse.

467. Préparation. — Les sulfates naturels peuvent s'extraire du sein de la terre ou des eaux minérales qui les contiennent ; pour les autres et même pour les sulfates peu abondants ou qu'on veut obtenir purs, on a recours aux méthodes suivantes :

1° Par double décomposition. — On obtient ainsi les sulfates insolubles ou peu solubles de baryte, de strontiane, de plomb, de sous-oxyde de mercure et d'argent.

2° Par l'action de l'acide sur un métal. — On prépare le sulfate de zinc en dissolvant ce métal dans l'acide étendu ; les sulfates d'antimoine, d'oxyde de mercure, s'obtiendront en faisant chauffer ces métaux avec de l'acide concentré.

3° Le grillage des sulfures. — On peut aussi préparer par ce procédé les sulfates de fer, de cuivre, de zinc ; les autres s'obtiennent en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'oxyde ou sur le carbonate.

468. Composition. — Dans les sulfates neutres de potasse, de soude, etc., l'oxygène de l'acide est triple de l'oxygène de la base. On représente donc leur composition par la formule MO, SO_3 ; il existe des sulfates acides (sesquisulfate et bisulfate de potasse et de soude), et des sulfates basiques ; mais ces derniers sont peu intéressants.

469. Caractères génériques. — Ils sont indiqués au paragraphe 515.

PRINCIPAUX SULFATES

Sulfate de Soude $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

470. Ce sel existe dans toutes les eaux salées, et dans les dépôts supérieurs des mines de sel gemme. Aussi peut-on l'extraire des eaux mères des marais salants (Balard) et de ces dépôts naturels. Mais ordinairement on le prépare en faisant réagir de l'acide sulfurique sur le sel marin.

On le trouve ordinairement dans le commerce sous forme de prismes à 4 pans qui contiennent 10 équivalents d'eau et qui s'effleurissent dans un air sec. Il forme d'ailleurs plusieurs hydrates avec l'eau et notamment un hydrate à 7 équivalents qui se dépose souvent dans des liqueurs sur-saturées. C'est l'un des sels qui se prête le mieux aux expériences de sur-saturation (395).

Le tableau suivant indique la solubilité de ce sel à diverses températures, nous avons déjà indiqué la particularité que présente la courbe qui représente ce phénomène.

Parties. 100 d'eau à	0°	dissolvent	Parties. 5,02 de sulfate de soude anhydre.	
—	18°	—	16,73	—
—	50°,7	—	45,05	—
—	52°,7	—	50,65	—
—	55°,9	—	50,04	—
—	50°,4	—	46,82	—
—	105°,1	—	42,65	—

Il y a donc un maximum de solubilité à 52°,7.

Le sulfate de soude sert principalement dans la fabrication de la soude artificielle; il est aussi employé en médecine comme léger purgatif (sel de Glauber); avec l'acide chlorhydrique il donne un mélange réfrigérant.

SULFATE DE CHAUX

471. **État naturel.** — Il est abondant dans la nature. A l'état anhydre, il constitue l'*anhydrite*; à l'état hydraté, $\text{CaO}, \text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, il constitue le *gypse*. On le rencontre dans les terrains qui contiennent du sel gemme, associés à ce minéral; le gypse se trouve surtout dans les terrains tertiaires inférieurs, au-dessus du calcaire grossier. Les buttes des environs de Paris en contiennent d'énormes quantités.

Le gypse est parfois nettement cristallisé, il constitue le plus souvent

de grands cristaux hémitropes, ayant la forme soit de fer de lance, soit de cristaux lenticulaires aplatis. Mais on le rencontre aussi en cristaux non hémitropes qui appartiennent au cinquième système cristallin. Il est toujours facile à reconnaître à son peu de dureté; c'est, de tous les minéraux cristallisés, le seul que l'on puisse rayer très-facilement avec l'ongle; on peut aussi le cliver avec un canif en lames extrêmement minces, transparentes et incolores, se brisant avec facilité suivant deux autres directions de clivage qui permettent d'obtenir des fragments de forme rhomboïdale. Ces lames, chauffées à la flamme de l'alcool, s'exfolient, parce que l'eau qu'elles contiennent, en se dégageant, sépare les uns des autres les nombreux feuilletés dont elles sont composées. Les feuilletés ainsi obtenus sont blancs et opaques. Les eaux salées qui s'évaporent dans les bâtiments de graduation laissent déposer sur les fagots d'épines des cristaux identiques aux cristaux naturels hémitropes.

On connaît aussi, sous le nom d'*albatre*, une variété de sulfate de chaux transparente, quelquefois incolore, mais le plus souvent colorée d'une légère teinte rougeâtre par de l'oxyde de fer hydraté. On distingue facilement cette variété de sulfate de chaux de l'albatre véritable, qui est un carbonate de chaux, parce qu'elle est moins dure et qu'elle ne fait pas effervescence avec les acides. La pierre à plâtre est également formée par une agrégation de petits cristaux de gypse, mêlés le plus souvent de matières étrangères (carbonate de chaux, argile, sable).

472. Propriétés. — Le sulfate de chaux est peu soluble dans l'eau, puisqu'un litre n'en dissout guère que 2 grammes à 25°; mais cette petite quantité suffit pour lui communiquer des propriétés fâcheuses. Nous avons vu, que ces eaux (eaux séléniteuses) étaient indigestes, impropres au savonnage et à la cuisson des aliments (65); elles présentent, en outre, l'inconvénient de donner des incrustations de sulfate anhydre très-résistantes, dans les chaudières où on les emploie pour produire de la vapeur à 150°; le sulfate de chaux hydraté se transforme en anhydrite à cette température au milieu même de l'eau. C'est surtout dans les chaudières des bâtiments à vapeur que cet inconvénient est considérable; les dépôts de sulfate de chaux s'y font avec une telle rapidité, que, malgré le soin que l'on prend de ne pas laisser concentrer l'eau dans la chaudière, en enlevant continuellement une partie du liquide qu'elle contient, il arrive que ces incrustations acquièrent une épaisseur de 5 à 6 millimètres au bout de quelques jours. Aussi l'eau s'échauffe-t-elle bientôt moins rapidement, et après trois jours de marche, le nombre de tours des roues du bateau, dans un temps donné, diminue-t-il d'un cinquième environ.

Il est facile d'empêcher ces incrustations dans les chaudières alimentées par l'eau douce, en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; mais ce moyen serait trop dispendieux pour les chaudières de bateaux alimentées par l'eau de mer, dans lesquelles on n'évapore que partiellement l'eau, puisqu'il faut éviter le dépôt des matières salines qui y sont contenues. On se contente le plus souvent de graisser le fond de la chaudière, afin que le dépôt de sulfate de chaux n'y puisse adhérer ; il est alors enlevé avec l'eau concentrée qu'on retire de la chaudière, mais malheureusement ce moyen n'empêche les incrustations que pendant quelques jours.

La solubilité du sulfate de chaux hydraté présente une particularité remarquable : elle est moindre à 100° qu'à la température ordinaire, et présente un maximum vers 35°.

1 litre d'eau à	12°	dissout	2 ^{gr} ,35	de sulfate de chaux hydraté,
—	35°	—	2 ^{gr} ,54	—
—	100°	—	2 ^{gr} ,17	—

Aussi l'eau saturée de sulfate de chaux vers la température de 35° se trouble-t-elle sensiblement quand on la porte à 100°.

475. Action de la chaleur. Plâtre. — Le gypse chauffé vers 130° perd complètement son eau, mais il peut la reprendre avec facilité et dégage une quantité considérable de chaleur en s'hydratant ; c'est ainsi que l'on prépare le plâtre ; mais si l'on chauffe trop fortement le gypse, l'hydratation du plâtre ne s'effectue plus qu'avec lenteur ; et plus du tout si l'on avait porté le gypse au rouge. Les propriétés du sulfate de chaux obtenu dans ce dernier cas sont les mêmes que celles de l'anhydrite. Une température plus élevée (rouge vif) fond le sulfate de chaux sans le décomposer.

Le plâtre réduit en poudre fine et mélangé avec de l'eau, de manière à former une pâte liquide, se prend bientôt en une masse solide de sulfate de chaux hydraté, composé de petits cristaux enchevêtrés ou *feutrés* les uns dans les autres. La majeure partie de l'eau employée entre en combinaison, l'autre s'évapore peu à peu et laisse une pierre douée d'une certaine dureté. La bouillie de plâtre et d'eau (plâtre gâché) peut facilement être versée dans des moules dont elle remplit facilement toutes les cavités, elle se solidifie bientôt et, comme par une circonstance heureuse elle gonfle en se solidifiant, elle prend avec une extrême fidélité tous les détails du moule. On emploie également le plâtre pour recouvrir les murs, les cloisons intérieures et les plafonds des appartements, parce qu'il constitue d'abord une matière assez molle pour

être facilement façonnée de manière à donner des moulures, des ornements de toute espèce, des surfaces planes et polies, et qu'en durcissant ensuite, il constitue une véritable pierre légère, en conservant la forme qu'on lui a donnée. La quantité de plâtre employée à ces divers usages est très-considérable.

474. Cuisson du plâtre. — Le plâtre employé dans les constructions est fabriqué avec la pierre à plâtre, qui contient 10 à 11 pour 100 de matières inertes.

On forme avec de grosses pierres à plâtre une série de petites voûtes

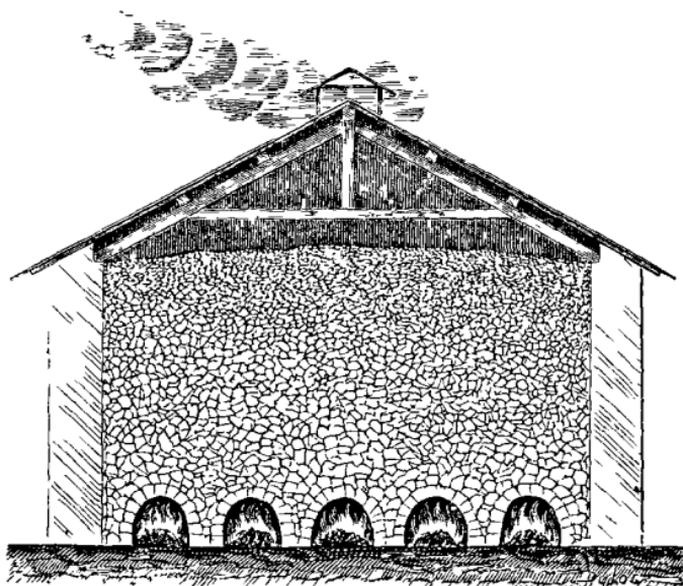


Fig. 87.

que l'on recouvre de la masse de plâtre à cuire, en mettant en bas les morceaux les plus gros (fig. 87). On allume sous les voûtes un feu de fagots ou de broussailles, et la flamme qui traverse toute la masse élève peu à peu sa température. Il est important de ne pas trop échauffer la partie inférieure, car le plâtre trop cuit ne prendrait plus l'eau. On reconnaît d'ailleurs, à l'aspect de la matière, quand le plâtre est convenablement cuit, on démolit le tas et l'on pulvérise la matière, que l'on passe ensuite au crible. On conserve le plâtre à l'abri du contact de l'air, car il en attire peu à peu l'humidité et perd la propriété de durcir quand on le mélange avec l'eau. On dit alors que le plâtre est éventé.

Le plâtre destiné au moulage des objets d'art doit être plus pur et

cuit avec un soin tout particulier ; on doit, en effet, le mettre en bouillie assez liquide pour qu'il soit facilement coulé ; il faut donc qu'il puisse absorber la plus grande quantité d'eau possible ; il importe donc qu'il ne contienne pas de matière inerte ou de plâtre trop cuit, qui se comporterait comme une matière inerte. On le prépare avec des fers de France que l'on calcine dans des fours de boulanger.

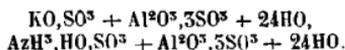
475. **Plâtre aluné.** — Si l'on plonge du plâtre bien cuit dans de l'eau tenant en dissolution 10 pour 100 d'alun, et qu'on le cuise de nouveau à une température plus élevée, on obtient une matière qui fait prise ou qui se solidifie moins vite que le plâtre ordinaire, mais qui devient beaucoup plus dure. Cette matière est susceptible d'un beau poli, et résiste parfaitement aux intempéries de l'air ; on la colore avec divers oxydes pour lui donner l'aspect du marbre, mais on la distingue facilement de celui-ci au moyen du toucher ; elle ne fait pas éprouver à la main la sensation de froid particulière au marbre. On obtient également le plâtre aluné en cuisant un mélange intime de pierre à plâtre et d'alun.

476. **Stuc.** — On gâche du plâtre avec une dissolution de colle forte, sa prise se fait beaucoup moins vite, mais il prend plus de dureté et peut se polir. On peut colorer ce stuc avec divers oxydes métalliques et imiter les marbres en opérant convenablement des mélanges de stuc diversement colorés ; on applique la matière ainsi préparée sur les objets que l'on veut recouvrir, et quand elle a pris une consistance convenable, on frotte sa surface mouillée, avec de la pierre ponce pour la rendre plane. On y passe ensuite, avec un pinceau, une couche mince de plâtre gâché dans de la gélatine, et quand elle a séché on la polit avec du tripoli délayé dans de l'huile. Ce stuc ne résiste pas aux intempéries, mais il est employé avec avantage dans l'intérieur des appartements.

Enfin, on fait encore un usage assez considérable du plâtre en agriculture, pour amender les terres destinées à être converties en prairies artificielles.

ALUNS.

477. Les aluns du commerce sont des sulfates doubles d'alumine et de potasse ou d'ammoniaque, dont les compositions sont exprimées par les formules



Le premier, plus anciennement connu, est l'*alun de potasse*, le second l'*alun ammoniacal*. Mais les chimistes désignent sous ce nom d'alun des sels résultant de la combinaison de 1 équivalent de l'un des sulfates des protoxydes de potassium, de sodium, d'ammoniaque, de rubidium ou de cæsium ; avec 1 équivalent de l'un des sulfates d'alumine, de chrome, de fer ou de manganèse, et 24 équivalents d'eau. Tous ces composés ont la forme de l'alun ordinaire ; ils appartiennent au système cubique, et peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions, sans que la forme du composé en soit altérée. On peut même y remplacer l'acide sulfurique par les acides sélénique ou tellurique, qui sont isomorphes avec l'acide sulfurique. La série de ces composés offre donc un exemple très-remarquable d'isomorphie.

Nous n'étudierons ici que les produits du commerce.

SULFATE DOUBLE D'ALUMINE ET DE POTASSE

478. Préparation. — On prépare industriellement ce produit par l'un des trois procédés suivants :

1° On trouve dans la campagne de Rome, à la Tolfa et à Piombino, et dans la Hongrie, un minéral connu sous le nom d'*alunite*, qui contient jusqu'à 57 pour 100 d'alun ordinaire, rendu insoluble par sa combinaison avec un excès d'alumine hydratée. Il suffit de calciner modérément l'*alunite* pour détruire cette combinaison ; on n'a plus alors qu'à lessiver la matière après l'avoir maintenue humide pendant quelque temps, pour obtenir une dissolution d'alun pur qu'on fait cristalliser. C'est ainsi que l'on prépare l'*alun de Rome*.

2° On grille des schistes alumineux, toujours mêlés de sulfure de fer (pyrites) ; le soufre, en passant à l'état d'acide sulfurique, transforme, en partie du moins, l'argile contenue dans ces schistes en sulfate d'alumine ; on dissout ce sel, en même temps que le sulfate de fer produit par le grillage ; on évapore, et par cristallisation on sépare la majeure partie du sulfate de fer, bien moins soluble que le sulfate d'alumine. On ajoute aux eaux mères du sulfate de potasse (ou d'ammoniaque) ; l'alun, peu soluble à froid, se dépose. On le purifie par une nouvelle cristallisation, mais il contient toujours un peu de fer (aluns de Picardie, de Liège).

En Suède, les schistes qu'on emploie pour cet usage renferment assez de feldspath pour que ce corps puisse fournir à l'acide sulfurique la potasse nécessaire à la production de l'alun.

5° L'alun se fabrique en France, sur une grande échelle, avec les argiles. On prend les argiles exemptes de fer et de carbonate de chaux, ordinairement du kaolin de Cornouailles, on les calcine légèrement dans des fours à réverbère, afin d'en chasser l'eau et de les rendre plus attapables par les acides. On les mélange ensuite avec de l'acide sulfurique à 52° de Baumé ($D=1,45$), et l'on maintient le mélange, contenu dans de grands bassins de pierre, à une température de 70° pendant quelques jours. On continue ensuite la réaction, en abandonnant le mélange dans un endroit chaud pendant plusieurs mois. Les liqueurs sont ensuite évaporées, si l'on veut avoir du sulfate d'alumine, ou bien on les traite par le sulfate de potasse ou d'ammoniaque pour avoir de l'alun.

479. **Propriétés.** — L'alun de potasse cristallise en octaèdres réguliers, qu'on peut obtenir très-volumineux. Ces cristaux s'effleurissent faiblement à l'air et seulement à la surface. Leur saveur est douceâtre et astringente. Ils sont notablement plus solubles à chaud qu'à froid. D'après M. Poggiale,

A	0°, 100 parties d'eau dissolvent	3,59 parties d'alun
	10°, —	9,52 —
	30°, —	22,01 —
	50°, —	50,92 —
	70°, —	90,67 —
	106°, —	337,48 —

L'alun fond quand on le chauffe vers 92°, et perd successivement 24 équivalents d'eau, ou 45,5 pour 100 de son poids, quand on le chauffe vers le rouge. Pendant sa dessiccation, l'alun se boursoufle et forme un champignon qui s'élève notablement au-dessus de l'ouverture du creuset (*fig.* 88). On obtient ainsi l'*alun calciné*, employé comme caustique pour ronger les chairs. Cet alun se dissout complètement dans l'eau, mais avec une très-grande lenteur, comme beaucoup d'autres sels calcinés. Enfin il se décompose au rouge en acide sulfureux et oxygène qui se dégage; il reste dans le creuset un mélange d'alumine et de sulfate de potasse.



Fig. 88.

La dissolution d'alun rougit faiblement la teinture de tournesol.

On a pendant longtemps préféré l'*alun de Rome* à tout autre, parce qu'il ne contient point d'oxyde de fer en combinaison. Les autres aluns

contiennent de 5 à 7 millièmes de leur poids d'oxyde de fer combiné, qui exerce une influence fâcheuse dans beaucoup d'opérations de teinture. On reconnaissait l'alun de Rome à sa couleur de c^l air, due à une petite quantité de sesquioxyde de fer insoluble, interposé entre les lamelles qui constituent les cristaux; mais comme on communique cette couleur à l'alun ordinaire en roulant ses cristaux dans une poussière composée de brique pilée et d'alun pulvérisé, il faut nécessairement avoir recours à d'autres caractères. L'alun de Rome affecte la forme de cubo-octaédres ou même de cubes parfaits, l'alun ordinaire est toujours octaédrique; la dissolution d'alun cubique chauffée à 50° laisse déposer une faible quantité de sous-sulfate d'alumine. Si, après avoir séparé ce dépôt, on fait cristalliser, on n'obtient plus que des cristaux octaédriques, tandis que si on laisse la dissolution au contact du dépôt, il se dissout en totalité, et les cristaux cubiques se reproduisent. Aussi peut-on transformer l'alun ordinaire en alun cubique, en ajoutant à une dissolution d'alun chauffée à 30° ou 40° deux à trois centièmes de carbonate de soude sec qui précipitent d'abord le fer, et un peu de sous-sulfate d'alumine. L'alun ainsi préparé est d'ailleurs exempt de fer, comme l'*alun de Rome*; on constate l'absence du fer au moyen du cyanure jaune, qui donne alors un précipité blanc, tandis qu'il produit un précipité bleu dans les dissolutions contenant une trace de fer. On voit que l'alun de Rome doit ses propriétés spéciales au petit excès d'alumine qu'il contient.

480. **Usages.** — L'alun est surtout employé dans l'art de la teinture, dans la fabrication des cuirs, dans la médecine. On en tire aussi un parti avantageux pour clarifier les eaux bourbeuses. Ainsi, avec 2 décigrammes d'alun par litre, on pourrait précipiter rapidement toutes les matières terreuses en suspension dans l'eau de Seine la plus trouble. On admet que le bicarbonate de chaux contenu dans l'eau précipite une quantité correspondante de sous-sulfate d'alumine, qui entraîne avec lui, en se déposant, toutes les matières qui troublent l'eau.

SULFATE D'ALUMINE

481. On emploie maintenant dans le commerce le sulfate d'alumine, $Al_2O_3, 3SO_3 + 18HO$, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur des argiles exemptes de fer. Comme ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, on se contente d'évaporer les liqueurs qui le contiennent, et l'on obtient une espèce de pâte plus ou moins solide, composée de petits cristaux

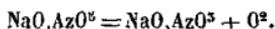
d'un aspect nacré. Il a la saveur de l'alun, une réaction fortement acide; il pourrait se substituer avantageusement à ce sel, s'il était plus pur; mais ordinairement il contient une proportion notable de fer et un grand excès d'acide sulfurique, aussi ne l'emploie-t-on qu'à quelques usages particuliers, et notamment dans le collage de la pâte du papier.

CHAPITRE IX

AZOTATES

Les azotates sont solides, tous sont solubles dans l'eau, excepté quelques azotates basiques.

482. Action du feu. — 1° *Azotates alcalins.* — Les azotates de potasse et de soude fondent d'abord sous l'influence de la chaleur ; mais au rouge, ils se décomposent en oxygène, qui se dégage avec quelques vapeurs nitreuses, et en azotite à réaction alcaline, qui reste dans le creuset où s'effectue l'opération :

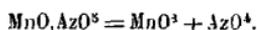


L'azotite de soude se décompose à son tour à une température plus élevée et en donnant de la soude anhydre et les produits de décomposition de l'acide azoteux (azote, oxygène, acide hypoazotique) ; mais cette réaction ne peut être utilisée pour la préparation des alcalis anhydres, parce qu'on ne trouve point de vase où l'on puisse l'effectuer. Les creusets en terre sont vitrifiés et fondus par les alcalis ; les creusets métalliques sont fortement oxydés et perforés ; ils sont fondus s'ils sont en métaux inoxydables, mais facilement fusibles comme l'argent et l'or.

La présence du bioxyde de manganèse rend cependant cette décomposition possible dans un creuset de terre, mais alors la soude anhydre est mélangée au bioxyde de manganèse, qui n'a éprouvé aucune altération ; on ne peut le séparer de ce corps qu'en l'hydratant. Cette expérience permet, d'après M. Wœhler, d'obtenir facilement une dissolution de soude pure.

2° *Azotates des divers protoxydes.* — L'azotate de baryte et la plupart des azotates métalliques se décomposent par la chaleur, à une température qui ne dépasse pas le rouge. L'oxyde métallique reste, tandis que l'acide azotique se trouve décomposé en oxygène et acide hypoazotique. Les préparations de la baryte, de l'acide hypoazotique (150) sont fondées sur ces faits. Toutefois, si l'oxyde métallique existant dans l'azotate

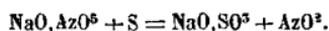
avait de la tendance à se suroxyder, ce phénomène aurait lieu, et l'on obtiendrait le plus oxydé des oxydes stables de ce métal à la température de l'expérience. C'est ainsi que l'azotate de protoxyde de manganèse légèrement chauffé se décompose en bioxyde de manganèse et acide hypoazotique :



5. *Azotates des sesquioxydes et des métaux précieux.* — Ces azotates sont très-peu stables, et, comme ils sont toujours hydratés, ils se décomposent facilement, à une température inférieure à 200°, en acide azotique ordinaire et en oxyde métalliques. Exemples : azotate d'alumine, de palladium.

483. **Action des métalloïdes.** — L'action des azotates sur les autres corps est, d'après ce qui vient d'être dit, nécessairement oxydante ; par conséquent, nous devons nous attendre à voir les métalloïdes réducteurs, tels que le soufre, le carbone et le phosphore, agir vivement sur les azotates, tandis que le chlore, l'oxygène et l'azote seront sans action sur eux. Le chlore ne peut agir que sur l'oxyde qu'ils contiennent. Nous étudierons ici principalement l'action du soufre et du charbon.

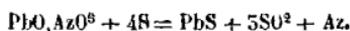
484. **Action du soufre.** — Le soufre, en présence d'un excès d'azotate de soude, se transforme en sulfate et dégage du bioxyde d'azote :



Cette réaction a souvent été utilisée pour la préparation du bioxyde d'azote que l'on doit introduire dans les chambres de plomb où se forme l'acide sulfurique. Mais, si la proportion du soufre est plus considérable, la réduction de l'acide azotique est complète ; il se dégage alors de l'azote et de l'acide sulfureux :

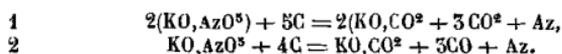


Enfin, si la proportion de soufre augmente encore, il se forme un sulfure métallique avec les azotates métalliques ; c'est ce qui se produit, par exemple, quand on chauffe un mélange de soufre en excès et d'azotate de plomb :



485. **Action du charbon.** — Le charbon brûle vivement en présence des azotates ; aussi reconnaît-on facilement ces sels à la propriété qu'ils ont de *fuser* quand on les projette sur quelques charbons ardents. Ceux-ci, se trouvant en contact d'une matière qui cède de l'oxygène ;

brûlent avec une vivacité inaccoutumée, en produisant instantanément une grande quantité de gaz ; c'est de là que résulte le bruit de fusée qui accompagne ce phénomène. Les produits de la réaction du charbon sur les azotates sont faciles à prévoir ; mais, pour préciser, considérons d'abord les mélanges d'azotate de potasse et de charbon. Les diverses réactions possibles seront comprises dans les formules suivantes :

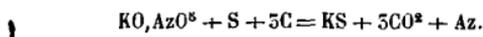


La combustion représentée par la formule 1 est complète ; elle produit plus de chaleur que tout autre mélange de charbon et d'azotate ; la réaction, représentée par la formule 2 produit, au contraire, la chaleur minimum que peuvent dégager de semblables mélanges, à cause de la production de l'oxyde de carbone.

Avec les azotates métalliques, l'azotate de plomb, par exemple, il est clair que le charbon ne donne point de carbonates, mais que l'oxyde lui-même est désoxydé et ramené à l'état métallique.

Avec les azotates de chaux et de magnésie, dont les oxydes sont irréductibles, l'acide azotique seul est désoxydé par le charbon, et l'on obtient les mêmes produits que si l'on faisait agir l'acide azotique ou les produits de sa composition sur le charbon, à une température élevée.

486. Action du mélange de soufre et de charbon. — De pareils mélanges constituent la *poudre*, dont il sera question à propos de l'azotate de potasse ; pour l'instant, nous ferons seulement remarquer que si, dans ces mélanges, le soufre tend à former des sulfates, le charbon tend aussi à transformer ces sulfates en sulfures ; aussi peut-on, par un dosage convenable, obtenir, comme produits de la réaction, de l'acide carbonique, de l'azote et du sulfure de potassium :



Le phosphore chauffé avec les azotates donnera des phosphates.

487. Action des acides. — Les acides fixes, acide sulfurique, phosphorique, etc., chassent facilement l'acide azotique de ses combinaisons à une température peu élevée ; l'acide chlorhydrique agit sur les azotates, et s'il est en excès, il peut, par l'ébullition, les transformer en chlorures, en dégageant les produits qui résultent de l'action mutuelle des acides azotique et chlorhydrique (cau régale) (255) ; les autres acides sont sans action.

488. Action des métaux et des oxydes métalliques. — Beaucoup de métaux sont facilement oxydés par l'azotate de potasse ; on uti-

Use très-souvent cette propriété pour purifier ceux qui sont peu oxydables. Ainsi, par exemple, on fond le bismuth avec de l'azotate de potasse, pour lui enlever les métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, qui peuvent le souiller. On s'en sert également pour transformer en acides métalliques certains oxydes métalliques; ainsi, le minerai de chrome ou fer chromé ($\text{FeO}, \text{Cr}^2\text{O}^3$) chauffé avec de l'azotate de potasse donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de fer. Ici, les azotates agissent à la fois par l'oxygène et par la base qu'ils contiennent; cette dernière tend à déterminer la production de l'acide et lui donne plus de fixité.

489. Composition des azotates. — Dans les azotates neutres de potasse, de chaux, d'argent, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 à 1. La formule des azotates neutres est donc :



On ne connaît pas d'azotates acides; il existe, au contraire, des azotates métalliques basiques; tels les azotates bibasiques de mercure, de plomb, les azotates tribasiques de mercure, de cuivre, de bismuth, etc. En général, ces composés basiques sont doués d'une faible solubilité.

490. État naturel. — On ne trouve dans la nature que les azotates de potasse, de chaux, de magnésie et l'azotate de soude; les premiers s'effleurissent à la surface du sol, dans les pays chauds, et sur les murs de nos écuries. Ils constituent le salpêtre; l'azotate de soude est plus abondant: il constitue au Chili des dépôts d'une richesse extrême, assez analogues aux gisements de sel gemme de l'Europe.

PRINCIPAUX AZOTATES

Azotate de soude, NaO, AzO^5 .

491. Propriétés et usages. — L'azotate de soude cristallise en rhomboédres qui diffèrent peu du cube, aussi l'avait-on appelé d'abord *nitre cubique*. Sa saveur est fraîche et piquante; il se dissout dans 3 parties d'eau froide à 16°, et dans moins de son poids à 100°. Il est fusible au-dessous du rouge, sans décomposition; mais au rouge, il se décompose comme l'azotate de potasse (492), avec lequel il a les plus grandes ressemblances.

Purifié, il remplace l'azotate de potasse, à cause de son prix peu élevé et de son léger équivalent dans la fabrication de l'acide azotique (161);

mais il ne peut malheureusement servir pour la fabrication de la poudre parce qu'il attire facilement l'humidité de l'air ; il est même déliquescent dans une atmosphère très-humide. Mais on peut facilement le transformer en azotate de potasse. Si l'on évapore le mélange de deux dissolutions concentrées d'azotate de soude et de chlorure de potassium, il se dépose à chaud du sel marin, et il reste une liqueur riche en azotate de potasse, qui laisse déposer ce sel par refroidissement (411).

L'azotate de soude naturel est mélangé à environ 30 pour 100 de matières terreuses, en moyenne, dont on le sépare par l'eau.

Azotate de potasse, K_0, AzO_3 .

492. **Propriétés.** — On le connaît dans l'industrie sous les noms de *nitre de salpêtre*. Il cristallise en prismes réguliers à six pans, ordinairement striés et creux ; sa saveur est fraîche et très-salée. Il fond au rouge et se décompose à une température plus élevée, en dégageant de l'oxygène, il se transforme alors en azotite, que l'on peut séparer de l'azotate non décomposé par l'alcool concentré qui dissout seulement l'azotite. Il active au rouge la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, du fer, du zinc et de beaucoup d'autres métaux ; il agit dans la plupart des cas par son oxygène et par son alcali.

Sa solubilité croît rapidement avec la température, comme le montre le tableau suivant :

Température	Quantités de sel dissolues dans 100 parties d'eau.
0°,0	10,52
18°,0	29,00
24°,9	33,40
45°,0	76,60
50°,7	97,00
79°,5	167,50
97°,7	236,40

Au-dessus de cette température, l'eau le dissout en toutes proportions.

493. **État naturel.** — Le salpêtre est abondant dans la nature. On le trouve effleuré à la surface du sol de certains pays, pendant la saison sèche, principalement au Bengale, en Égypte, à Ceylan et dans les parties chaudes de l'Amérique. Les murs de nos cours, de nos caves, se recouvrent aussi de salpêtre : il existe également en proportion notable dans les plâtras provenant des démolitions des parties inférieures, plus humides, des vieux bâtiments. Enfin on le produit artificiellement dans

plusieurs contrées du nord de l'Europe. On mélange des terres meubles, contenant de la potasse et de la chaux, avec des matières organiques en voie de décomposition, ordinairement du fumier. On construit avec ce mélange, qui doit être perméable à l'air, des murs étroits soumis à l'action des vents et garantis de l'eau du ciel par un toit; on les humecte avec de l'urine, afin de remplacer l'eau que l'évaporation incessante enlève. Au bout de plusieurs années, les azotates formés viennent s'effleurir sur la face du mur la plus exposée à l'action desséchante du vent; on enlève ces portions de mur, et on les lessive pour en retirer le nitre.

494. Théorie de la nitrification. — Les chimistes admettent que sous l'influence de l'oxygène de l'air et des corps poreux le carbonate d'ammoniaque peut se transformer en acide azotique qui se combine avec les bases terreuses en présence desquelles s'effectue le phénomène. Les expériences de M. Kulhmann, sur la transformation de l'ammoniaque en acide azotique (165) par l'oxygène en présence de la mousse de platine, ne laissent aucun doute sur la possibilité d'une telle transformation. On peut même admettre, d'après des expériences de M. Cloëz et celles de M. P. Thenard, que l'oxydation directe des matières azotées puisse produire ce phénomène. -

La production du nitre dans les nitrières artificielles, et dans les écuries ou les caves de nos habitations, peut évidemment s'expliquer de cette manière. Mais il est peu probable que l'oxydation de l'ammoniaque ou de l'azote des matières organiques soit la véritable cause de la nitrification active opérée dans les pays chauds, car ces matières sont rares dans beaucoup de nitrières artificielles. Il faut plutôt penser que l'évaporation très-active dans les climats chauds y est une des principales causes de la production du nitre. On sait que ce phénomène est accompagné de la production d'azotite d'ammoniaque¹. Ce sel décomposé par les calcaires et le carbonate de potasse qu'on trouve constamment dans les matières où se forme le salpêtre, serait d'abord transformé en azotites calcaires et de potasse, que l'action oxydante de l'air changerait en azotates.

Il n'est pas douteux que tous les modes de production de l'acide azotique puissent intervenir dans l'explication du phénomène de la nitrification, mais il ne serait pas aussi facile d'attribuer à chacune de ces causes sa véritable part d'action.

495. Extraction du salpêtre. — Le lavage des matières salpêtrées, tirées des nitrières artificielles ou naturelles, donne une dissolution

¹ Il faut remarquer que $Az + 4HO = AzO^3, AzH^4O$.

d'azotate de potasse, de chaux et de magnésie, qui sert à la préparation du salpêtre. En France, on a abandonné depuis longtemps les nitrières artificielles ; on exploite encore les plâtras salpêtrés, mais la majeure partie de l'azotate de potasse provient de la purification du salpêtre brut de l'Inde, ou du traitement de l'azotate de soude par le chlorure de potassium.

Nous ne parlerons ici que de la préparation du salpêtre brut tiré des plâtras ou du sol des pays chauds et du raffinage des salpêtres de provenance quelconque.

496. Salpêtre de l'Inde. — On enlève le sol où le salpêtre est fleuri sous une épaisseur de quelques centimètres, et on le lessive. La dissolution des azotates est introduite dans de grands bassins où elle est soumise à l'évaporation spontanée. Il se dépose de gros cristaux d'azotate de potasse au milieu d'une eau mère contenant beaucoup d'azotate de chaux et de magnésie. On fait couler l'eau mère pour retirer les cristaux des bassins. Les eaux mères sont perdues, mais on pourrait les traiter avec avantage par les sels alcalins pour en extraire de l'azotate de potasse, comme on va le voir tout à l'heure.

497. Traitement des plâtras. — On plate dans un cuvier, 1 mètre cube environ de plâtras concassés et l'on y ajoute assez d'eau pour qu'elle les baigne complètement. Après douze heures de contact, on soutire l'eau et on la remplace par de nouvelle, et ainsi de suite jusqu'au moment où l'eau n'enlève plus sensiblement de matière soluble aux plâtras. Ces diverses eaux de lavage passent dans l'ordre où on les a obtenues dans d'autres cuiviers contenant des plâtras à laver, et se concentrent ainsi en enlevant les matières solubles. Il devient possible de les évaporer économiquement¹.

La lessive ainsi obtenue contient de l'azotate de potasse, de chaux, de magnésie, et des chlorures de ces bases et de sodium. En la filtrant à travers une couche de cendre de bois, qui contient du carbonate et du sulfate de potasse, on peut précipiter la magnésie et la chaux, et obtenir une dissolution ne contenant plus que de l'azotate de potasse et des chlorures de sodium et de potassium dont on peut facilement séparer l'azotate.

Aujourd'hui on trouve plus économique, à raison du prix relativement

¹ Le lavage que nous venons de décrire est connu sous le nom de *lavage méthodique*, il permet d'extraire, avec une quantité d'eau relativement petite, les matières solubles disséminées dans une grande quantité de matières, aussi est-il employé dans beaucoup d'opérations industrielles, et notamment dans la préparation de la soude raffinée ou en cristaux.

élevé du carbonate de potasse ou de la cendre qui le fournit, de traiter d'abord les lessives par la chaux, pour précipiter la magnésie ; la dissolution ne contient plus alors que des sels de chaux et de potasse ; on précipite les premiers avec du sulfate de potasse ou même du sulfate de soude, mais, dans ce dernier cas, il faudra ajouter du chlorure de potassium pour transformer, par l'évaporation à chaud, l'azotate de soude formé en azotate de potasse.

En évaporant la liqueur qui résulte du traitement du nitre brut par la cendre ou par la chaux et les sulfates, on obtient d'abord un dépôt de matières boueuses que l'ébullition, en agitant le liquide, amène vers le milieu de la chaudière, où l'on suspend un petit chaudron qui les reçoit. On enlève de temps en temps ce chaudron pour retirer les matières qui s'y sont accumulées. Les chlorures se déposent pendant l'évaporation, et l'azotate, très-soluble à chaud, reste dans la liqueur ; quand on juge qu'elle est suffisamment concentrée, on fait couler la liqueur décantée dans des cristallisoirs, où elle laisse déposer par refroidissement la majeure partie de l'azotate de potasse.

498. **Raffinage.** — L'azotate de potasse ainsi obtenu contient encore des chlorures, il en est de même de celui qu'on obtient par le nitrate de soude. Ces chlorures, en lui donnant de la déliquescence dans un air humide, le rendraient impropre à la fabrication de la poudre, qui est son principal usage. On le raffine en le faisant cristalliser une seconde fois et en prenant la précaution d'agiter constamment la liqueur où s'effectue la cristallisation, afin d'empêcher la production de gros cristaux qui emprisonnent toujours de l'eau mère dans leur intérieur. On met ensuite égoutter ces cristaux dans des espèces d'entonnoirs renversés ; l'eau mère s'écoule par une ouverture inférieure, et on la chasse complètement, en versant dessus une dissolution saturée à froid d'azotate de potasse pur, qui déplace peu à peu le chlorure ; quand la dissolution qui s'écoule ne contient plus de chlorures, on cesse de laver. Il ne reste plus qu'à faire recristalliser le nitre pour lui donner une forme commerciale.

Le salpêtre raffiné, employé dans la fabrication de la poudre, ne doit pas contenir plus de $\frac{1}{3000}$ de chlorure ; celui qu'on raffine dans la manufacture de l'État, à Paris, n'en contient que $\frac{1}{10000}$ au plus.

POUDRE A CANON

Les mélanges de salpêtre et de matières combustibles, telles que le soufre et le charbon, déflagrent quand on les porte à une température

Les compositions des poudres françaises sont les suivantes :

Poudre de guerre.		Poudre de chasse.		Poudre de mine.	
Salpêtre.	75,0	Salpêtre.	76,9	Salpêtre.	62,0
Soufre.	12,5	Soufre.	9,6	Soufre.	20,0
Charbon.	12,5	Charbon.	13,5	Charbon.	18,0
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0		<hr/> 100,0

Les poudres étrangères s'éloignent peu, par leur composition, des poudres de guerre et de chasse françaises. Il n'y a donc que la poudre de mine dont la composition ne puisse être représentée par la formule théorique précédente. Cela tient à ce que le gouvernement, prélevant un impôt considérable sur la poudre de chasse, a intérêt à ce que la poudre de mine ne puisse la remplacer. La poudre de mine brûle moins vite ; il en résulte que sa force d'expansion sur la balle est moindre ; en outre, elle encrasse singulièrement les armes. Mais ces défauts ont peu d'importance pour l'usage spécial qu'on en fait.

Les réactions qui se produisent lors de l'inflammation de la poudre sont moins simples que nous ne l'avons supposé dans notre formule théorique ; il se forme, indépendamment des trois corps dont nous avons admis l'existence, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, des hydrogènes carbonés, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du sulfocyanure de potassium et de la vapeur d'eau. C'est le charbon employé dans la fabrication de la poudre qui fournit l'hydrogène nécessaire à la production des produits hydrogénés que nous venons d'énumérer. Voici en effet la composition d'un charbon *roux*, très-combustible, employé pour la fabrication de la poudre de chasse.

Carbone.	71,42
Hydrogène.	4,85
Oxygène et azote.	22,91
Cendres.	0,83
	<hr/> 100,00

On comprend alors que le dosage de la poudre varie dans certaines limites, puisqu'il doit nécessairement dépendre de la composition du charbon introduit dans le mélange.

500. Conditions que doit remplir la poudre. — La poudre doit faire explosion dans un temps très-court, afin que les gaz développés puissent agir avec force sur le projectile qu'elles doivent lancer ; si une portion de la poudre brûlait après la sortie du projectile, les gaz qu'elle dégage seraient naturellement produits en pure perte. D'un autre côté,

si la poudre faisait instantanément explosion, la pression brusque et violente produite contre les parois déterminerait l'explosion de l'arme ; la poudre serait *brisante*. Les fulminates, la poudre au chlorate produisent toujours cet effet. D'après M. Piobert, *la meilleure poudre pour une arme donnée est celle qui brûle d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, de manière à lui imprimer, non instantanément, mais successivement, toute la force de projection dont elle est susceptible.*

On voit, d'après cela, que le dosage doit être différent, suivant la nature de l'arme, mais il est facile de montrer que l'état de la poudre a aussi une influence considérable sur les effets qu'elle peut produire.

501. Influence de l'état de la poudre. — Dans l'origine, la poudre était employée en poussière ; à cet état elle encrassait tellement l'arme, qu'il était difficile de faire tomber la poudre au fond du canon quand on avait tiré quelques coups. On eut alors l'idée de *grainer* la poudre, et on remarqua que 2 parties de cette nouvelle poudre produisaient autant d'effet que 3 de l'ancienne. Cela tient à ce que la flamme qui résulte de la combustion d'une partie de la poudre pénètre facilement dans les intervalles que laissent entre eux les grains et met presque instantanément le feu à toute la masse, tandis que la poussière, en se tassant, livre à la flamme un passage plus difficile ; l'inflammation de la poussière était donc trop lente. Mais il faut que les grains aient aussi des dimensions convenables, afin que leur combustion, qui se propage de la circonférence au centre avec une rapidité qui dépend surtout de la nature du mélange, soit complète dans le temps que le projectile met à sortir de l'arme. Des grains trop gros seraient incomplètement brûlés et seraient lancés au dehors de l'arme en même temps que le projectile, et même, si leurs dimensions étaient par trop considérables, la poudre n'aurait plus qu'une force d'explosion insignifiante.

502. Fabrication de la poudre. — On emploie pour cette fabrication le salpêtre raffiné, ne contenant pas plus de trois millièmes de chlorures, du soufre en canon pulvérisé, parce que le soufre en fleur retient toujours un peu d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique. Pour la poudre de guerre et de chasse, on emploie en France le charbon de bois de bourdaine. Pour la poudre de mine, on emploie les charbons de bois légers de peuplier, d'aulne, de tremble, de tilleul et de saule. La calcination du charbon doit toujours être opérée de la même manière, si l'on veut obtenir un produit constant. Le charbon de bois de bourdaine employé dans la poudre de chasse est un charbon roux obtenu par distillation dans des vases en tôle que l'on chauffe au moyen de la vapeur

d'eau surchauffée à une température de 500° environ. Les autres charbons sont préparés dans des fosses à la manière ordinaire.

On pulvérise d'abord le charbon, puis on y ajoute le salpêtre et le soufre ; on mélange d'abord à la main, puis au pilon, et on ajoute successivement de petites quantités d'eau. La matière est ensuite pressée pour la réduire en galettes.

Ces galettes sont séchées de manière à pouvoir facilement se briser. On les met alors sur un crible appelé *guillaume*, où un disque de bois, du poids de 2 à 5 kilogrammes, animé d'un mouvement convenable, les brise et force les fragments à passer par les trous. Pour produire cet effet, il suffit de communiquer au crible un mouvement de va-et-vient qui fera tourner constamment le disque en bois ou *tourteau* contre la circonférence du crible.

Les grains ainsi obtenus passent à travers deux cribles de dimensions déterminées ; le premier retient les grains trop gros, l'autre laisse passer seulement les grains trop petits. Les grains trop gros sont brisés sur le *guillaume*, ceux qui sont trop fins sont introduits dans de nouveaux mélanges.

Les grains de poudre sont ensuite séchés au moyen d'un courant d'air chaud, ou dans l'été, sous l'influence des rayons solaires.

La poudre de chasse subit une nouvelle opération qu'on appelle *lisage*, et son objet est de donner à la poudre une surface polie et brillante, afin que les grains n'aient plus de tendance à s'égrener davantage et à se mettre en poudre par leur frottement continuel ; ce qui arriverait si les grains étaient irréguliers. On introduit la poudre avant le *séchage* dans un tonneau garni de quelques côtes un peu saillantes, que l'on anime d'un mouvement de rotation. Ce mouvement continuel des grains de poudre humides use leurs aspérités et leur donne du poli, en même temps qu'il augmente leur densité ; aussi convient-il de ne pas le prolonger trop longtemps, afin de ne pas rendre la poudre beaucoup moins inflammable.

503. Conservation de la poudre. — Il faut conserver la poudre dans des magasins bien secs, parce que le charbon divisé a la propriété d'absorber l'humidité. L'eau, en pénétrant dans le grain de la poudre, dissout le salpêtre qui vient s'effleurir à la surface ; elle détruit donc l'intimité du mélange et change par conséquent la puissance explosive de la poudre. La poudre devra donc absorber d'autant plus l'humidité qu'elle contiendra plus de charbon, et celles qui contiennent du charbon roux sont, toutes choses égales d'ailleurs, plus hygrométriques que celles qui contiennent du charbon noir. Mais on peut remédier, en partie, à ces

inconvenients, en mettant en grains volumineux les poudres qui contiennent plus de charbon (poudre de mine), ou en lissant la surface de la poudre de chasse qui contient du charbon roux.

Azotate d'Argent AgO, AzO^5 .

504. Préparation. — On fait dissoudre l'argent des monnaies dans de l'acide azotique pur de concentration moyenne; il se produit un mélange d'azotate d'argent et de cuivre. On se débarrasse du cuivre par deux procédés qui montrent l'énergie basique de l'oxyde d'argent et la stabilité de ses sels :

1° On évapore la liqueur à siccité, puis on chauffe de manière à fondre l'azotate d'argent; à cette température, l'azotate de cuivre est complètement décomposé; en reprenant par l'eau la matière refroidie, on dissout l'azotate d'argent, qu'une filtration sépare de l'oxyde noir de cuivre insoluble.

2° On ajoute au cinquième de la dissolution d'argent de la potasse, qui précipite les deux oxydes d'argent et de cuivre; ces oxydes, lavés, sont mis en digestion à chaud avec les quatre cinquièmes restant de la dissolution; l'oxyde d'argent déplace l'oxyde de cuivre dissous; il ne reste plus qu'à filtrer.

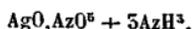
505. Propriétés. — En concentrant la liqueur, on obtient par refroidissement des lames rhomboïdales transparentes d'azotate d'argent. Il reste une notable proportion de sel dans le liquide, car l'eau peut dissoudre son propre poids d'azotate d'argent, à la température ordinaire. L'alcool bouillant en dissout environ le tiers de son poids, et en se refroidissant, il laisse cristalliser la majeure partie du sel. Il fond sans se décomposer, mais au rouge il se décompose en donnant un résidu d'argent métallique.

Le phosphore réduit à froid les dissolutions d'azotate d'argent; le carbone ne les réduit que sous l'influence de la lumière.

L'azotate d'argent tire tous ses emplois de la facilité avec laquelle il se réduit sous l'influence des matières organiques; une goutte de sa dissolution produit sur la peau une tache noire d'argent divisé, et l'acide azotique et l'oxygène mis en liberté en corrodent lentement le tissu. Aussi sert-il, dans certains cas, à ronger les chairs. Ordinairement, l'azotate d'argent employé à cautériser est sous forme de petits bâtons, obtenus en coulant le sel fondu dans une lingotière, et que l'on connaît sous le nom de *Pierre infernale*. Ils sont incolores quand on

vient de les préparer, mais à la longue, la lumière les noircit, s'ils ont le contact des matières organiques. La dissolution d'azotate d'argent sert aussi à marquer le linge d'une manière indélébile.

L'azotate d'argent est soluble dans l'ammoniaque et forme avec elle un composé cristallisable dont la formule est



CHAPITRE X

RECONNAITRE LE GENRE D'UN SEL OU PLUS GÉNÉRALEMENT D'UN COMPOSÉ MÉTALLIQUE

Nous avons réuni dans ce chapitre les réactions qui permettent, soit de reconnaître la nature des principaux composés des métaux, soit même de les séparer.

COMPOSÉS BINAIRES

506. Oxydes. — Les oxydes des métaux précieux et les peroxydes calcinés dégagent de l'oxygène, reconnaissable à la propriété qu'il possède d'enflammer une allumette présentant quelques points en ignition. Les autres oxydes, mélangés à du carbone et calcinés, dégagent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et, chauffés au rouge dans l'hydrogène, ils donnent de l'eau, le métal étant mis en liberté. Ceux qui résistent à l'action de l'hydrogène et du carbone donnent, quand on les soumet à l'action simultanée du chlore et du carbone à une température élevée, du gaz chloroxycarbonique et de l'oxyde de carbone inflammable.

507. Sulfures. — Plusieurs sulfures, chauffés dans un tube, donnent un sublimé de soufre ; beaucoup, chauffés au rouge dans un tube traversé par un courant d'air, dégagent de l'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur. Quelques-uns, chauffés au rouge dans un courant d'hydrogène, dégagent de l'hydrogène sulfuré. Dissous dans l'acide azotique ou dans l'eau régale, ils donnent de l'acide sulfurique ou forment un dépôt de soufre. Calcinés avec de l'azotate de potasse, ils produisent du sulfate de potasse. Fondus au chalumeau sur le charbon avec du carbonate de soude, ils donnent du sulfure de sodium soluble dans l'eau, et qui dégage, quand on le traite par les acides, de l'hydrogène sulfuré précipitant en noir les dissolutions de plomb et noircissant l'argent humide.

508. Chlorures. — Ceux des métaux qui décomposent l'eau dégagent de l'acide chlorhydrique avec de l'acide sulfurique concentré ou

du chlore, si on les mélange avec du bioxyde de manganèse. Ceux qui sont solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent, caséeux, devenant violet à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, très-soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude. Les chlorures insolubles, calcinés avec du carbonate de soude, forment du chlorure de sodium, qu'on reconnaîtra aux caractères précédents.

509. Bromures. — Chauffés dans le chlore, ils donnent des vapeurs rouges de brome. L'eau chlorée sépare des dissolutions de bromures, du brome, reconnaissable par la coloration jaune de sa dissolution, et qu'on peut enlever en agitant le liquide avec l'éther. Avec l'azotate d'argent, mêmes réactions que les chlorures. Calcinés avec du carbonate de soude, les bromures insolubles donnent du bromure de sodium soluble, facilement reconnaissable aux caractères que nous venons d'indiquer.

510. Iodures. — L'acide azotique, chargé de vapeurs nitreuses, ou l'eau chlorée, ajoutée goutte à goutte, séparent des iodures solubles de l'iode, reconnaissable à sa couleur noire, à ses vapeurs violettes lorsqu'on les chauffe, ou à sa réaction sur l'empois d'amidon. L'azotate d'argent précipite des iodures solubles de l'iodure d'argent jaunâtre très-peu soluble dans l'ammoniaque. Avec l'azotate de plomb, ils donnent un précipité jaune et un précipité rouge avec l'azotate de mercure. Mélangés et chauffés avec une dissolution de sulfate de cuivre dans l'acide sulfureux, ils donnent un précipité blanc d'iodure cuivreux, qui, chauffé avec du bioxyde de manganèse, dégage des vapeurs violettes d'iode. Les iodures insolubles, calcinés avec du carbonate de soude, donnent de l'iodure de sodium soluble, qu'on reconnaît aux caractères précédents.

511. Fluorures. — Chauffés dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique concentré, ils dégagent, en s'chauffant, des vapeurs d'acide fluorhydrique avec lesquelles on peut graver sur le verre. Les fluorures solubles ne sont pas précipités par les sels d'argent. Mêlés à de la silice et chauffés avec de l'acide sulfurique, ils dégagent du fluorure de silicium gazeux que l'eau décompose en donnant de la silice gélatineuse.

SELS

512. Sulfates. — Les sulfates solubles donnent, avec les sels de baryte, un précipité blanc tout à fait insoluble dans les acides. Ils donnent également un précipité avec les sels de plomb ; mais ce dernier

n'est pas tout à fait insoluble, et le tartrate d'ammoniaque en dissout une grande quantité. Les sulfates insolubles, calcinés avec du carbonate de soude, donnent du sulfate de soude soluble. Chauffés sur le charbon avec du carbonate de soude dans la flamme réductrice du chalumeau, ils forment du sulfure de sodium, qu'on reconnaît ainsi qu'il a été indiqué plus haut (507).

513. Sulfites. — Traités par les acides, ils répandent l'odeur d'acide sulfureux sans laisser déposer du soufre ; si l'on y verse de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique, ils laissent déposer du soufre.

514. Azotates. — Ils fusent sur des charbons incandescents. Ceux qui renferment des alcalis fixes laissent comme résidu une masse alcaline. Mélangés avec de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique, ils laissent dégager des vapeurs rutilantes. Leur dissolution, colorée par une goutte de solution d'indigo et mélangée à de l'acide sulfurique, se décolore par la chaleur. Une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, dans l'acide sulfurique concentré, prend une couleur violette par l'addition d'une très-petite quantité d'un azotate quelconque, et devient d'un noir brun avec un peu plus de sel.

515. Phosphates. — Les phosphates solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune ou blanc, également soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Mélangés avec du sel ammoniac et une dissolution concentrée de sulfate de magnésie, ils donnent un précipité blanc cristallin, qui ne se forme dans les dissolutions étendues que par une agitation prolongée. On calcine les phosphates insolubles avec du carbonate de soude ; on dissout le phosphate de soude dans l'eau, et après avoir à peu près saturé la liqueur par l'acide azotique, on obtient le précipité jaune d'azotate d'argent. Quelques phosphates insolubles jaunissent de suite par l'azotate d'argent. On constate dans un liquide la présence de traces d'acide phosphorique en ajoutant à cette liqueur une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique, il se produit aussitôt un précipité jaune pulvérulent.

516. Chlorates. — Chauffés sur le charbon, ils fusent comme les azotates. Ils détonent avec l'acide sulfurique concentré, ou se colorent en jaune, en donnant un gaz jaune qui a une odeur de chlore. Ils forment, avec l'acide chlorhydrique, en dégagant du chlore, une liqueur d'un jaune foncé, qui décolore l'indigo et la teinture de tournesol.

517. Hypochlorites. — Leur dissolution décolore les dissolutions d'indigo et de tournesol. Ils dégagent du chlore avec l'acide chlorhy-

drique faible ; avec l'ammoniaque, ils dégagent de l'azote, doué de l'odeur piquante du chlorure d'azote.

518. **Carbonates.** — Ils font effervescence avec les acides, en dégageant de l'acide carbonique qui donne un précipité blanc dans l'eau de chaux.

519. **Borates.** — Ils fondent au chalumeau en une perle vitreuse. Si l'on verse de l'acide sulfurique dans leurs dissolutions concentrées et chaudes, il se dépose, pendant le refroidissement, des écailles cristallines d'acide borique. Cette dissolution acide colore en vert la flamme de l'alcool.

520. **Silicates.** — Le sel ammoniac précipite des silicates solubles de la silice gélatineuse. Saturés par l'acide chlorhydrique, évaporés à siccité, et repris par l'eau, ils laissent un dépôt de silice pulvérulente. Les silicates insolubles, traités par le carbonate de soude, donnent du silicate de soude soluble dans l'eau, sur lequel on manifeste ces réactions. Avec le fluorure de calcium et l'acide sulfurique, ils donnent du fluorure de silicium ; les borates donneraient du fluorure de bore.

521. Nous ajoutons à ce résumé un tableau méthodique, indiquant la marche à suivre pour trouver la nature d'un de ces composés, en nous bornant toutefois aux plus usuels :

Marche à suivre pour déterminer le genre des sels et des principaux composés binaires.

Elle se dissout dans l'eau.	Il se dégage des vapeurs rutilantes.	Le sel était un	AZOTITE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il ne se dégage rien. On chauffe le sel dans un petit tube, sur des charbons ardents.	Il se dégage de l'oxygène pur ¹ , et il reste un résidu neutre de chlorure métallique facile à reconnaître.	CHLORATE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il se dégage de l'oxygène ordinairement mélangé d'acide hypoazotique, à une température généralement plus élevée que pour le chlorate.	AZOTATE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Dégagement de gaz fumant à l'air.	Le composé était un FLUORURE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Dégagement de gaz non fumant.	Le composé était un CHLORURE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il se forme un précipité.	Le sel était un CARBONATE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il ne se forme pas de précipité à la dissolution dans l'eau.	Le sel était un SULFITE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il se forme un précipité.	Le composé était un SULFURE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il ne se forme pas de précipité à la dissolution dans l'eau.	Le sel était un BORATE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il se forme un précipité.	Le sel était un SILICATE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il ne se forme pas de précipité à la dissolution dans l'eau.	Le sel était un PHOSPHATE.
Elle ne se dissout pas dans l'eau.	Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueille sur le mercure.	Il se forme un précipité.	Le sel était un SULFATE.

On projette un peu de la matière sur des charbons ardents.

¹ Il se dégagerait également de l'oxygène avec les perchlorates, hypochlorites, bromates et iodates; il sera toujours facile de distinguer ces corps entre eux et des chlorates.

² Si, au lieu d'un chlorure, on avait un bromure ou un iodure, on obtiendrait un dégagement de brome ou d'iode en vapeurs.

³ Le sel à essayer n'était pas soluble, on le fondrait avec du carbonate de soude; en reprenant par l'eau, on obtiendrait une dissolution alcaline du sel, sur laquelle on opérerait après l'avoir neutralisée.

Remarque. On ne manquera pas de vérifier le résultat obtenu, au moyen des réactions indiquées plus haut pour chaque genre de sels.

UN SEL ÉTANT DONNÉ RECONNAITRE SA BASE

522. Marche générale. — Dans cette recherche, on s'appuie principalement sur les propriétés des sulfures métalliques, qu'on peut diviser en quatre groupes bien distincts, qui comprennent : 1° les sulfures acides (c'est-à-dire solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque); insolubles dans l'eau et dans les acides étendus; 2° les sulfures neutres (c'est-à-dire insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque), insolubles dans les acides étendus; 3° les sulfures neutres, solubles dans les acides étendus; 4° les sulfures solubles dans l'eau. On reconnaît facilement qu'un métal donne un sulfure appartenant à l'un de ces groupes, en procédant de la manière suivante :

On acidule la liqueur primitive et on y verse de l'hydrogène sulfuré.	{	Il y a un précipité ¹ . Le précipité, lavé, est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque.	{	Il se dissout.	1° GROUPE.
				Il ne se dissout pas.	2° GROUPE.
		Il n'y a pas de précipité. On traite la liqueur primitive neutralisée (s'il est nécessaire) par le sulfhydrate d'ammoniaque ² .	{	Il y a précipité.	3° GROUPE.
				Il n'y a pas de précipité.	4° GROUPE

523. Remarque. — Comme l'acide chlorhydrique est sans action sur l'hydrogène sulfuré, on l'emploie de préférence à tout autre acide; de plus, on a l'avantage de précipiter immédiatement les sels d'argent, de sous-oxyde de mercure, et même ceux de plomb. Ces trois précipités sont blancs, mais ils sont faciles à distinguer aux caractères suivants.

Le chlorure se dissout (surtout à chaud dans une grande quantité d'eau).		SEL DE PLOMB.	
Le chlorure ne se dissout pas. On ajoute de l'ammoniaque.	{	Le précipité se dissout.	SEL D'ARGENT.
		Le précipité noircit.	SEL DE SOUS-OXYDE DE MERCURE

Les sels d'argent et d'oxyde de mercure sont donc immédiatement reconnus; mais l'acide chlorhydrique ne produisant pas de précipité dans les dissolutions étendues des sels de plomb, ces sels peuvent échapper à ce premier essai; on les reconnaîtra facilement dans la marche subséquente, indiquée dans quatre tableaux correspondants aux quatre groupes de sulfures.

¹ Les sels de sesquioxyde de fer, traités par l'acide sulfhydrique, donnent un précipité blanc de soufre, qu'on ne peut confondre avec les précipités de sulfure; ils sont alors ramenés à l'état de sels de protoxyde. Dans ce cas, on essayera la liqueur avec les réactifs des sels de fer.

² Le sulfhydrate réagit sur l'oxyde, par son acide sulfhydrique, pour donner un sulfure soluble ou insoluble dans l'eau, et par son ammoniaque, qui sature l'acide et conserve la neutralité de la liqueur.

TROISIÈME GROUPE

Il se produit un précipité.	{	couleur de rouille.	SELS DE SESQUIOXYDE DE FER ² . . .
		blanc.	SELS D'ALUMINE.
		verdâtre.	SELS DE CHROME.
Il n'y a pas de précipité; le sulfure obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque était	{	noir.	SELS DE NICKEL OU DE COBALT.
		couleur de chair.	SELS DE MANGANÈSE.
		blanc.	SELS DE ZINC.

On fait bouillir la liqueur avec de l'acide azotique, pour peroxyder le fer, puis on ajoute AzH^3 , HCl et AzH^3 à chaud¹.

QUATRIÈME GROUPE

Il y a précipité. On redissout dans HCl et l'on ajoute de nouveau du carbonate d'ammoniaque.	{	Pas de précipité.	SELS DE MAGNÉSIE.
		Precipité insoluble dans tous les réactifs.	SELS DE BARYTE.
On ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque et l'on fait bouillir.	{	Pas de précipité ou précipité soluble dans un excès d'eau.	SELS DE CHAUX OU DE STRONTIANE.
		Il se dégage de l'ammoniaque.	SELS AMMONIACAUX.
Pas de précipité. On fait bouillir la liqueur primitive avec de la potasse.	{	Il ne se dégage rien; la liqueur primitive, traitée par le chlorure de platine.	SELS DE POTASSE.
		Il se dégage de l'ammoniaque.	SELS DE SOUDE.

On ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque et l'on fait bouillir.

¹ On utilise ici la propriété des protoxydes de ce groupe, de ne pas précipiter par l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux; les sesquioxydes, au contraire, sont précipités même dans ces conditions.

² Le fer pouvait être, dans la liqueur primitive, à l'état de protoxyde; on s'en assurera au moyen des cyanures (533).

Remarque générale. — On ne doit considérer le résultat auquel on arrive en suivant ce tableau comme définitif qu'après l'avoir vérifié par l'ensemble des réactifs indiqués à propos des sels de chaque métal.

524. **Analyse spectrale.** — Il est extrêmement simple de reconnaître la présence des sels alcalins, seuls ou mélangés, au moyen d'une méthode optique singulièrement perfectionnée par MM. Bunsen et Kirchhoff. Cette méthode, désignée sous le nom d'*analyse spectrale*, repose sur le fait suivant. Les sels alcalins, et notamment les chlorures, communiquent à la flamme peu éclairante du gaz brûlant avec un excès d'air une coloration particulière : jaune pour le sodium ; rouge de diverses nuances pour la potasse, la lithine, la strontiane, et verte pour la baryte. Avec un peu d'habitude, chaque sel isolé peut être ainsi reconnu, à la coloration particulière qu'il produit ; mais ce caractère ne peut plus servir dans le cas des mélanges, car les couleurs des diverses flammes se masquent mutuellement. En examinant à travers un prisme une flamme colorée par un sel unique, on voit qu'elle se compose d'une série de lumières diversement réfringentes, qui se séparent en traversant le prisme et donnent, dans un appareil convenablement disposé, un spectre composé seulement d'une série de bandes brillantes, toujours disposées de la même manière, quelle que soit la nature de la flamme ou celle de l'acide ou des métalloïdes du corps employé. Ainsi le sodium est caractérisé dans tous ses composés par une double raie jaune, le lithium par une belle raie d'un rouge vif et par une autre raie brune, le potassium par une raie rouge plus extrême que celle du lithium, et par une raie violette située à l'autre extrémité du spectre solaire. Si l'on avait un mélange de ces trois substances, le spectre de la flamme colorée contiendrait les trois séries de raies brillantes qui caractérisent chaque métal, dans la position qu'ils occupent lorsqu'ils sont seuls. Le problème de l'analyse est donc ainsi ramené à une détermination de la position des raies des métaux alcalins et alcalino-terreux connus.

En étudiant ainsi les alcalis retirés de certaines eaux ou de quelques minéraux, MM. Bunsen et Kirchhoff constatèrent la présence de nouvelles raies différentes de celles des corps connus ; ils en conclurent l'existence de nouveaux métaux et parvinrent, à la suite d'un travail remarquable, à les isoler. C'est ainsi que furent découverts le césium et le rubidium. Quelque temps après, M. Crookes, en étudiant certains résidus sélénifères, découvrit un nouveau corps caractérisé par une raie verte d'une grande beauté, le thallium ; isolé la première fois par M. Lamy, à qui nous devons la connaissance de sa nature et de ses principales propriétés.

CARACTÈRES DES PRINCIPAUX SELS

525. Sels de potasse et de soude. — Sels incolores (à moins que l'acide ne soit coloré), ordinairement solubles dans l'eau.

Les sels de potasse en dissolution concentrée, traités par l'acide perchlorique et l'acide tartrique, donnent des précipités cristallins de perchlorate et de bitartrate de potasse. Le chlorure de platine y donne un précipité jaune de chlorure de platine de potassium $KCl, PtCl_2$.

Les sels de soude ont beaucoup d'analogie avec ceux de la potasse. Seulement un grand nombre d'entre eux sont efflorescents; ils ne donnent pas de précipité avec les réactifs précédents, mais ils donnent avec l'antimoniate de potasse un précipité cristallin d'antimoniate de soude (Fremy).

526. Sels ammoniacaux. — La plupart des sels ammoniacaux ont une saveur salée et piquante. Chauffés, ils se volatilisent sans décomposition, à moins que leur acide ne soit fixe; ils dégagent alors du gaz ammoniac (phosphate d'ammoniaque); dans tous les cas, il suffit de les chauffer avec un peu de potasse pour leur faire dégager ce gaz, reconnaissable à son odeur et à la propriété qu'il a de donner des fumées blanches avec l'acide chlorhydrique. En dissolution, ils donnent avec le chlorure de platine la même réaction que les sels de potassium (525). Ils sont d'ailleurs isomorphes avec les sels correspondants de ce métal,

527. Sels de baryte et de strontiane. — Les sels solubles de baryte se reconnaissent à la propriété qu'ils ont de donner un sulfate absolument insoluble, même dans les acides. Les sels de strontiane sont aussi précipités par l'acide sulfurique, mais le sulfate de strontiane est un peu soluble dans l'eau. On les distingue des dissolutions de baryte, parce qu'elles ne sont pas précipitées par l'acide hydrofluosilicique et parce qu'elles communiquent à la flamme de l'alcool une belle couleur rouge pourpre. La baryte donnerait une dissolution verte.

528. Caractères des sels de chaux. — Les sels de chaux sont généralement incolores, leur saveur est piquante, ils colorent en rouge la flamme de l'alcool. Traités par le carbonate de potasse, ils donnent un précipité de carbonate de chaux insoluble.

Si l'on verse de l'acide sulfurique ou un sulfate dans une dissolution très-étendue de sel de chaux, il ne se forme pas de précipité. Ce caractère permet de distinguer la chaux de la strontiane et surtout de la baryte. Si la dissolution était concentrée, on obtiendrait un précipité cristallin.

L'oxalate d'ammoniaque donne avec les dissolutions de chaux un précipité blanc, grenu, d'oxalate de chaux, insoluble dans l'eau et l'acide acétique, mais soluble dans les acides puissants, mêmes étendus.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les sels des métaux alcalino-terreux se distinguent des métaux alcalins par l'insolubilité de leurs carbonates ; ils se distinguent des métaux terreux ou des métaux proprement dits par la solubilité de leurs oxydes ; aussi ne donnent-ils pas de précipité quand on verse de l'ammoniaque pure dans leurs dissolutions.

529. Sels de magnésie. — Les sels de magnésie solubles sont caractérisés par une saveur spéciale amère et désagréable. L'ammoniaque y donne un précipité, mais la moitié seulement de la magnésie est déplacée, parce que les sels de magnésie, avec une quantité équivalente de sel ammoniacal, donnent des sels doubles que l'ammoniaque en excès ne décompose plus. Le carbonate d'ammoniaque ne donne pas de précipité dans les liqueurs qui contiennent des sels ammoniacaux ; mais le phosphate de soude y donne un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien. La potasse caustique et le carbonate de potasse produisent dans les sels de magnésie un précipité blanc, gélatineux, très-soluble dans une dissolution de sel ammoniac.

530. Sels d'alumine. — Les sels d'alumine solubles ont une saveur acidule, douceâtre et astringente. La potasse caustique y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. L'ammoniaque y donne un précipité insoluble d'alumine hydratée. Ce précipité, humecté avec une dissolution d'azotate de cobalt, prend une belle teinte bleue quand on le calcine fortement.

531. Sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores, ils ont une saveur métallique repoussante, qui provoque les vomissements. Les alcalis en précipitent de l'oxyde de zinc hydraté, blanc et soluble dans un excès de réactif. Ceux qui contiennent un acide énergique ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique ; mais les sulfures alcalins en précipitent du sulfure de zinc hydraté blanc. Le cyanure jaune y donne un précipité blanc, qui se colore en bleu quand ils contiennent une trace de fer.

532. Sels de protoxyde de fer. — Les sels de protoxyde hydratés sont vert bleuâtre ; anhydres, ils sont blancs. Leurs dissolutions ont une saveur d'abord douceâtre, puis semblable à celle de l'encre. Leurs dissolutions se transforment promptement en solutions de sels de sesquioxycide de fer, en laissant déposer un sel basique jaune insoluble. Les alcalis en précipitent l'hydrate de protoxyde blanc, qui se transforme en

rouille à la longue. L'acide tannique n'y produit pas de précipité, le cyanoferrure de potassium y donne un précipité blanc qui bleuit promptement; le cyanure rouge, un précipité bleu. Le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité noir.

553. Sels de sesquioxyde de fer. — Ces sels sont bruns, rouge brun, il en est même de blancs (phosphates de fer). Leurs dissolutions ont une saveur âpre et styptique. Les alcalis en précipitent du sesquioxyde de fer hydraté (rouille). Le cyanure jaune, même dans des liqueurs étendues, y donne un beau précipité bleu, l'acide tannique un précipité noir.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de protoxyde à acide énergique, mais il ramène à l'état de sels de protoxyde ceux de sesquioxyde, il se produit alors un dépôt blanc de soufre. Tous les sels de fer sont précipités en noir par les sulfures alcalins. Le zinc, à l'abri du contact de l'air, précipite le fer; à l'air, le fer serait précipité à l'état d'oxyde.

554. Sels de protoxyde de manganèse. — Ils ont pour la plupart une couleur rose pâle, quand ils sont hydratés. Leurs dissolutions donnent avec les carbonates un précipité blanc de carbonate neutre de manganèse, avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité de sulfure de manganèse couleur de chair. L'acide sulfhydrique ne les précipite pas. Les alcalis en précipitent du protoxyde blanc, qui jaunit à l'air; les hypochlorites en précipitent du bioxyde de manganèse hydraté.

Les sels de manganèse donnent avec le borax, dans la flamme d'oxydation du chalumeau, une coloration bleu améthyste produite par le sesquioxyde de manganèse; dans la flamme de réduction, cette couleur disparaît, le sesquioxyde se transformant en protoxyde. Chauffés avec un fragment de potasse caustique sur une lame d'argent, ils donnent une matière verte (caméléon minéral) soluble dans l'eau et passant au rouge au contact de l'air ou des acides.

555. Sels de sesquioxyde de chrome. — Les dissolutions de chrome à l'ébullition précipitent complètement par l'ammoniaque, la potasse donne un précipité soluble dans un excès de réactif; on obtient ainsi une liqueur verte qui, étendue d'eau et maintenue à l'ébullition pendant un certain temps, laisse précipiter tout son oxyde à l'état d'hydrate. L'oxyde de chrome hydraté, chauffé à l'air avec de la potasse ou du carbonate de potasse, se transforme complètement en chromate jaune de potasse.

556. Sels de nickel. — Ces sels et leurs dissolutions sont verts, la potasse caustique en précipite de l'oxyde hydraté vert pomme; le car-

bonate de potasse, un carbonate basique vert-pomme pâle; l'acide oxalique, un oxalate pulvérulent, vert pâle. L'ammoniaque colore ses dissolutions en bleu ou en violet, sans les précipiter, si elles sont acides; en tous cas, le précipité disparaît dans un excès de réactif. L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de nickel acides, mais les sulfures alcalins en précipitent du sulfure noir de nickel. Le zinc en précipite le métal dans une dissolution bouillante.

557. Sels de cobalt. — Les sels de cobalt sont rouge cramoisi, rose pur ou fleur de pêcher; la potasse en précipite, à la température ordinaire, un beau sel bleu basique, qui passe bientôt au violet sale; mais à la température d'ébullition, il se produit un précipité rose de protoxyde de cobalt hydraté. L'ammoniaque en précipite un sel basique bleu qui verdit à l'air et se dissout peu à peu. En présence des sels ammoniacaux, les sels de cobalt ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Les carbonates alcalins produisent un précipité rouge fleur de pêcher, qui passe au rouge sale par l'ébullition. Les phosphates alcalins en précipitent un phosphate bleu clair; l'acide oxalique, un oxalate rose pâle. L'acide sulfhydrique ne donne pas de précipité dans un sel acide, mais les sulfures alcalins y donnent un précipité noir.

L'oxyde de cobalt ou les sels fondus au chalumeau avec le borax donnent une perle colorée d'une belle teinte bleue.

558. Sels de cadmium. — Les sels de cadmium sont incolores. Le zinc en précipite du cadmium à l'état métallique. Les alcalis en précipitent de l'oxyde hydraté blanc, insoluble dans la potasse, mais soluble dans l'ammoniaque. L'acide sulfhydrique y donne un précipité jaune orange caractéristique; c'est le seul sulfure jaune qui soit neutre, c'est-à-dire insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

559. Caractères des dissolutions d'étain. — L'étain est précipité de ses dissolutions à l'état métallique et cristallin par le zinc. L'hydrogène sulfuré donne un précipité brun marron de sulfure dans les dissolutions de protoxyde et un sulfure jaune clair dans les dissolutions de bioxyde. Ces deux sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque. La potasse précipite le protoxyde ou le bioxyde à l'état d'hydrates blancs, solubles dans un excès de réactifs. Le protoxyde hydraté est insoluble dans l'ammoniaque, l'acide stannique s'y dissout, les carbonates alcalins précipitent un oxyde hydraté des deux espèces de sels.

540. Sels de plomb. — La plupart sont incolores; les sels solubles ont une saveur douce et astringente. L'acide sulfurique et les sulfates y donnent un précipité blanc; les alcalis caustiques y donnent un précipité également blanc, facilement soluble dans un excès de potasse ou

de soude ; le sel marin, un précipité blanc cristallin de chlorure, soluble dans l'eau chaude ; l'iodure de potassium, un précipité jaune qu'on peut dissoudre dans beaucoup d'eau chaude, et qui donne par refroidissement des écailles cristallines d'une belle couleur d'or. L'acide sulfhydrique donne un sulfure noir ; le zinc en précipite le plomb en écailles cristallines.

541. Sels de cuivre. — Les sels de protoxyde de cuivre hydratés sont bleus ou verts ; anhydres, la plupart sont incolores ; ils ont une saveur métallique désagréable et sont très-vénéneux. Le zinc, le fer (et même le phosphore) précipitent le cuivre à l'état métallique de ses dissolutions. Aussi recommande-t-on de faire ingérer de la limaille de fer dans les empoisonnements par les sels de cuivre. Les dissolutions de cuivre sont précipitées en brun rouge par le cyanure jaune, en noir par l'hydrogène sulfuré ; avec l'ammoniaque en excès, ils donnent une dissolution bleu foncé magnifique (Eau céleste des pharmaciens).

Les sels à base de sous-oxyde sont peu importants, la potasse en précipite du sous-oxyde hydraté jauné.

542. Sels de mercure. Sels de sous-oxyde. — Ils sont pour la plupart incolores ; les acides sulfureux, phosphoreux, le protochlorure d'étain en précipitent du mercure métallique ; l'acide chlorhydrique, du sous-chlorure blanc qui noircit au contact de l'ammoniaque ; la potasse caustique en précipite du sous-oxyde noir verdâtre ; l'acide sulfhydrique, un sulfure noir.

543. Sels d'oxyde. — Les sels neutres sont incolores, les sels basiques, jaunes. Ils ont une saveur métallique désagréable ; ce sont des poisons corrosifs. Le cuivre en précipite le mercure, la potasse y donne un précipité jaune rougeâtre d'oxyde de mercure ; l'iodure de potassium, un iodure de mercure rouge écarlate, soluble dans un excès de réactif ; l'acide sulfhydrique en très-petite quantité, un oxysulfure blanc qui passe au jaune, puis au noir, par l'addition d'un excès de réactif. L'ammoniaque y produit un précipité blanc.

544. Sels d'argent. — Les sels d'argent sont généralement incolores, leur saveur est métallique ; ils sont vénénéux. Le fer, le zinc, le cuivre et même le mercure en précipitent l'argent. Le protosulfate de fer produit le même effet. L'acide sulfhydrique y produit un précipité noir ; l'acide chlorhydrique et les chlorures y donnent un précipité de chlorure facile à reconnaître (508). L'ammoniaque donne un précipité dans les liqueurs neutres, soluble dans un excès de réactif. L'acide sulfurique précipite dans les sels d'argent en solutions suffisamment concentrées.

545. Dissolution d'or. — Les dissolutions d'or sont colorées en jaune. L'or est précipité à l'état métallique de la dissolution neutre de sesquichlorure, par le phosphore, les acides phosphoreux, sulfureux, les vapeurs nitreuses, les sels de protoxyde de fer, le zinc, le cuivre, etc. L'acide oxalique précipite également l'or de ses dissolutions. La potasse et la soude ne précipitent pas la dissolution d'or à froid ; mais seulement, à l'ébullition, l'ammoniaque en précipite de l'or fulminant ; c'est une combinaison d'un jaune brun qui détone avec une violence extrême. L'acide sulfhydrique en précipite lentement du sesquisulfure d'or, insoluble dans les acides simples, mais soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain y donne un précipité violet pourpre appelé *pourpre de Cassius*.

546. Dissolution de platine. — Elle n'est précipitée à froid ni par la soude caustique, ni par le carbonate de soude ; à l'ébullition, le carbonate de soude y détermine un précipité brun jaune d'hydrate de bioxyde de platine. L'acide sulfhydrique en précipite à la longue un sulfure noir soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Le zinc en précipite à chaud le platine métallique.

CHAPITRE XI

NOTIONS SOMMAIRES DE MÉTALLURGIE

547. **État des métaux dans la nature.** — Les métaux existent dans la nature à l'état natif, à l'état de combinaisons binaires, oxydes, sulfures, chlorures, etc., ou enfin à l'état de sels (silicates, sulfates, carbonates, phosphates ou arséniates). Les métaux précieux sont souvent à l'état natif (or, platine, argent), on peut aussi les trouver à l'état de combinaisons binaires non oxydées (sulfures, sélénures ou chlorures); mais à mesure que l'altérabilité du métal s'accroît, le nombre des combinaisons naturelles augmente; on les trouve alors moins souvent à l'état natif, mais plus ordinairement à l'état d'oxydes, de silicates, de carbonates, etc. (fer, cuivre, etc).

548. **Minerais, leur traitement.** — On donne le nom de *minerais* aux combinaisons métalliques d'où l'on extrait les métaux. Le carbonate de fer est le minerai de fer de l'Angleterre; le sesquioxyde de fer, celui de l'île d'Elbe. L'extraction du métal de son minerai est le but de la métallurgie; cette opération comprend ordinairement deux phases bien distinctes; dans la première, purement mécanique, on sépare le minerai de sa *gangue*, c'est-à-dire des substances étrangères qui l'accompagnent d'ordinaire; dans la seconde, on lui fait subir des opérations chimiques convenables qui le dégagent de sa combinaison.

1° *Traitement mécanique.* — On commence par trier le minerai au sortir de la mine, c'est-à-dire que l'on sépare les morceaux qui contiennent assez de métal pour être exploités de ceux qui en contiennent trop peu. On concasse ensuite les morceaux exploitables, en les faisant passer entre des *cylindres broyeurs*, ou quand la gangue est trop dure pour qu'on puisse les employer, on effectue la séparation en les *bocardant*.

Les cylindres broyeurs sont des cylindres cannelés en fer, dont les axes sont dans un même plan horizontal. L'un des cylindres est mis en mouvement par un puissant moteur (*fig.* 89), son mouvement entraîne celui de l'autre cylindre. Ce dernier est monté sur une pièce mobile, qui glisse dans une coulisse, de manière à déplacer l'axe du cylindre

dans un plan horizontal. Un système de leviers, sollicité par un poids, ramène le cylindre mobile le plus près possible du cylindre fixe. On règle le poids de manière à exercer avec les cylindres une pression plus

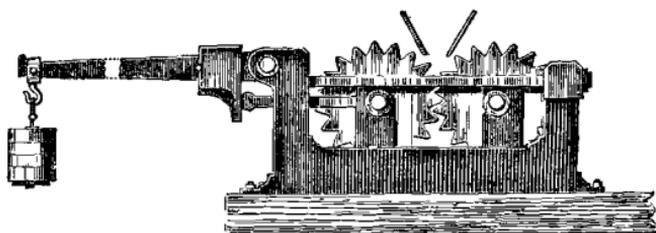


Fig. 89.

ou moins forte sur le minéral qui passe entre leurs cannelures, suivant la grosseur que l'on veut obtenir, et s'il arrive que la résistance du minéral dépasse la pression, le cylindre mobile s'écartera de manière à laisser passer le minéral sans que les cannelures courent le danger de se rompre.

Le bocard se compose d'un mortier et d'un pilon, comme les appareils avec lesquels on broie les substances dans les laboratoires. Le pilon est

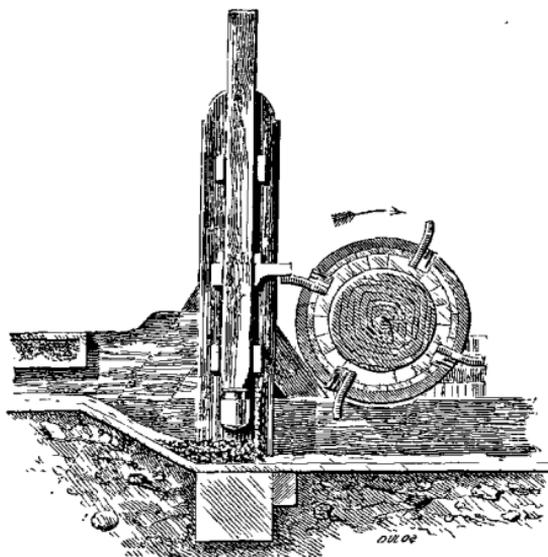


Fig. 90.

une poutre garnie d'un disque de fer à sa partie inférieure, qui, soulevé à des intervalles réguliers par le mouvement d'une roue garnie de quatre

dents, retombe par son poids. Des guides, placées vers les deux extrémités de la poutre, ne lui permettent que de se mouvoir verticalement (*fig. 90*). Le mortier est une caisse en bois dont le fond est formé par une plaque de fer résistante ; on fait arriver un courant d'eau dans cette caisse, qui enlève le sable fin résultant du broyage, à mesure qu'il se produit, à travers des ouvertures pratiquées dans une des parois de la caisse. On dispose ordinairement une série de bocards à côté les uns des autres. Un même axe fait mouvoir tous les pilons.

On sépare ensuite le minerai pulvérisé des matières terreuses par un lavage. Ce lavage a lieu sur des tables inclinées ou dans de grandes auges, où l'on fait circuler un courant d'eau pour entraîner le sable ou les matières terreuses plus légères que le minerai. Pour le minerai d'étain, qui est un sable contenant de l'acide stannique, c'est quelquefois la seule opération mécanique qu'on lui fasse subir. On se sert prin-

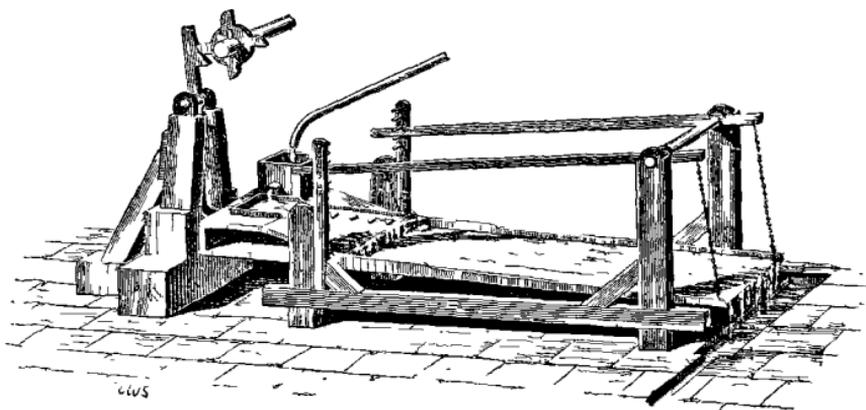


Fig. 91.

cipalement de tables à secousses pour opérer ces lavages. Voici en quoi elles consistent : une longue table en bois, rectangulaire, est suspendue à ses extrémités par un système de doubles chaînes, dont on règle la longueur de manière à produire une inclinaison déterminée (*fig. 91*). L'extrémité supérieure de cette table s'appuie contre l'extrémité d'une poutre mobile autour d'un de ses points, et dont la partie supérieure est animée d'un mouvement oscillatoire périodique par l'action d'une roue à cames. Toutes les fois que la came rencontre la poutre, sa partie inférieure pousse la table, la partie inférieure de celle-ci s'élève, pour s'abaisser ensuite par son poids, qui tend à ramener le système à sa position primitive, quand l'échappement de la came a lieu. La partie supérieure de la table (*fig. 92*) porte un chevet très-incliné et une caisse

où arrive le minerai entraîné par un courant d'eau ; celui-ci s'échappe de la caisse par une ouverture inférieure et se répand sur le chevet. Là, de petites arêtes triangulaires divisent l'eau et le minerai, et les font tomber régulièrement sur toute la largeur de la table. Les parties légères,

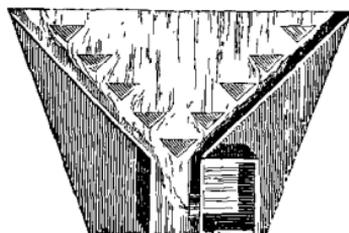


Fig. 92.

entraînées vont tomber dans des bassins où elles se déposent ; la partie inférieure de ces dépôts peut seule contenir assez de minerai pour qu'il y ait intérêt à le reporter sur la table à secousses ; quant au sable qui y reste, il est soumis au traitement chimique. On le désigne dans les usines sous le nom de *schlich*.

2° *Traitement chimique.* — On ne peut rien dire de bien général à ce sujet. S'il s'agit de minerai contenant des matières précieuses, on pourra employer des procédés variés et des réactifs relativement coûteux ; tel est l'emploi du mercure dans la métallurgie de l'or et de l'argent ; mais dans la plupart des cas, le charbon, l'air, les calcaires ou l'argile, sont les seules matières mises en œuvre par les métallurgistes. Le procédé le plus fréquent consiste à fondre dans des fourneaux le minerai mélangé de charbon avec des matières calcaires ou siliceuses, destinées à donner de la fusibilité à la gangue (fondant) et à transformer le produit en un verre (scorie) contenant peu ou point de métal, et en une substance (matte, fonte) bien plus riche en métal que le minerai primitivement employé. Ce produit d'art peut être considéré comme un nouveau minerai, d'où l'on extraira le métal par une ou deux opérations plus simples que la primitive. On n'opère généralement pas la fusion du minerai tel que le fournissent les opérations mécaniques ; on lui fait d'ordinaire subir un grillage qui a pour effet d'enlever les matières volatiles, eau, acide carbonique, etc., ou celles que donnent en s'oxydant des produits volatils, comme le soufre, l'antimoine, l'arsenic. Dans ce dernier cas, c'est à peu près le seul moyen pratique que l'on ait de séparer les métaux de ces métalloïdes.

EXTRACTION DE L'OR

549. **État naturel.** — L'or est très-répandu dans la nature, on en trouve dans tous les pays, mais toujours en petite quantité. Ordinairement il est à l'état natif, mais contient un peu d'argent ou même de rhodium et d'iridium (Californie); on le trouve dans la Hongrie à l'état de tellurure d'or. L'or natif est toujours en paillettes, le plus souvent extrêmement petites; on l'a trouvé cependant quelquefois en masses ou pépites d'un poids considérable. Ainsi une pépite trouvée en Australie pesait 48 kilogrammes environ.

L'or se trouve ordinairement disséminé dans des sables d'alluvions anciennes; les dépôts arénacés aurifères les plus importants sont ceux de l'Oural, de la Californie et de l'Australie; dans ce dernier pays on l'a trouvé dans les roches, dont la dissociation a produit les sables aurifères, et l'on exploite même ces roches pour en extraire l'or.

550. **Traitement des sables ou des roches aurifères.** — Le procédé d'extraction de l'or des sables consiste dans un lavage méthodique, que l'on exécute sur des tables inclinées garnies de drap ou dans des augettes ou planchettes de bois, et lorsque les paillettes d'or ne sont plus mélangées qu'avec un peu de sable, on les amalgame avec du mercure. On comprime l'amalgame dans une peau de chamois, pour en extraire la majeure partie du liquide; il reste une matière solide que l'on chauffe dans des appareils distillatoires pour en extraire le mercure; l'or reste.

En Australie, on extrait l'or des roches quartzieuses au moyen de machines qui broient, lavent et amalgame le minerai d'un seul coup. Ce sont des bassins en fonte, dans lesquels on introduit du mercure, les fragments de roche et deux boulets en fonte d'un poids considérable; on imprime à ces bassins un mouvement rapide de rotation; les roches sont réduites en poudre impalpable par le choc des billes, et comme on fait arriver un filet d'eau continu à la surface du mercure, les parties légères tenues en suspension sont entraînées, tandis que les parcelles d'or vont au fond et s'amalgament avec le mercure, d'où on le retire comme il est dit ci-dessus.

ARGENT

551. **État naturel.** — L'argent natif est assez rare, quoique très-disséminé à la surface du globe; le sulfure d'argent, le sulfoantimoniure,

l'antimoniure, le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent, ordinairement mélangés à des substances étrangères, sont les minerais principalement exploités. On en extrait également des plombs et des cuivres argentifères par des procédés qui seront indiqués dans la métallurgie de ces deux métaux.

On peut traiter les sulfures en les grillant à l'air, à une température qui ne dépasse pas le rouge. Le sulfure d'argent donne du sulfate d'argent indécomposable à cette température ; les sulfures de cuivre et de fer ne donnent que des oxydes (356). On dissout ce sulfate dans l'eau et on y ajoute du cuivre divisé pour précipiter l'argent. Ce procédé s'applique au traitement des mattes argentifères (571).

On transforme souvent le sulfure en chlorure, en grillant le minerai en présence du sel marin ; le chlorure d'argent est dissous dans une solution concentrée de sel marin et on le précipite par un autre métal.

552. Méthode américaine. — Au Mexique, au Pérou et au Chili, le combustible est rare, et les minerais, mélanges de sulfures simples ou doubles et de chlorure, sont très-pauvres ; on ne peut donc produire la chloruration du sulfure qu'ils contiennent par le sel marin à chaud.

On réduit le minerai en poudre fine et l'on étend de 500 à 600 quintaux sur une aire en pierre, où on la fait piétiner par des chevaux, après y avoir ajouté quelques centièmes de sel marin et de l'eau. Au bout de quelques jours, le mélange est devenu intime, on ajoute 1 centième de pyrite cuivreuse grillée (magistral), on fait piétiner de nouveau et l'on introduit une première portion de mercure dans le mélange. Après quinze jours environ, le mercure a dissous assez d'argent pour constituer une masse brillante ; on remet du mercure et, quelques jours plus tard, une troisième et dernière portion. L'opération terminée (elle dure plusieurs mois), on lave toutes les boues, pour séparer le mercure des parties terreuses ou solubles que l'eau enlève ; on en retire l'argent en filtrant le mercure à travers une peau de chamois et distillant l'amalgame solide ainsi obtenu.

Voici les principales réactions qui se produisent dans cette longue opération. Le magistral contient une certaine quantité de sulfate de cuivre (10 pour 100 environ), qui se transforme, au contact du sel marin, en chlorure de cuivre, CuCl , et en sulfate de soude ; le chlorure de cuivre cède la moitié de son chlore à l'argent natif et réagit sur le sulfure pour produire du chlorure d'argent et du sulfure de cuivre ; le chlorure d'argent se dissout dans le sel marin, d'où le mercure précipite l'argent qui dissout dans l'excès de mercure.

Le mercure sert à la fois à précipiter le métal et à le recueillir ; par

conséquent, il y a théoriquement 100 kilogrammes de mercure qui vont prendre la place de 108 kilogrammes d'argent, et qui sont nécessairement perdus. Toutefois l'expérience montre que la production de 100 kilogrammes d'argent nécessite une perte de 150 kilogrammes de mercure ; il y a donc une partie de mercure altérée par des réactions secondaires. C'est qu'en effet la chloruration du minerai ne se produit complètement qu'à la condition de mettre un excès de chlorure de cuivre ; mais ce corps, en présence du mercure, lui cède la moitié de son chlore et le transforme en sous-chlorure ; aussi est-on obligé de surveiller avec le plus grand soin la marche de l'amalgamation ; si le mercure reste trop fluide, parce qu'il ne rencontre pas d'argent, on ajoutera du magistral, mais si on en ajoute trop, le mercure se divise et prend une couleur gris foncé, parce qu'une notable portion de ce métal passe à l'état de chlorure ; il faut alors détruire l'excès de magistral, en ajoutant de la chaux.

MÉTALLURGIE DU MERCURE

553. Le seul minerai de mercure important est le sulfure ou *cinabre* ; on trouve néanmoins des globules de mercure natif en faible quantité au milieu des filons de cinabre. En Europe, les mines les plus productives de mercure sont celles d'Almaden (Espagne) et d'Idria (près de Trieste) ; puis vient celle du duché de Deux-Ponts. La Chine, le Japon, en possèdent d'importantes, mais on manque de renseignements sur leur exploitation.

La métallurgie du mercure repose sur deux réactions bien simples ; si le sulfure est exempt de calcaire, on le grille comme à Almaden et à Idria, et on le transforme en acide sulfureux et en mercure (356) qui se volatilisent, $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg} + \text{SO}^2$; il ne reste plus qu'à condenser le métal ; mais, quand la gangue du minerai est calcaire (Deux-Ponts), on le distille dans des cornues de terre munies de récipient ; il se dégage du mercure et il reste dans la cornue un mélange de sulfate de chaux et de sulfure de calcium :

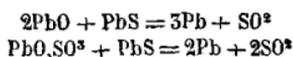


MÉTALLURGIE DU PLOMB

554. C'est de la galène que s'extrait tout le plomb livré au commerce ; mais les procédés d'extraction varient avec la nature des gangues qui accompagnent le minerai et avec sa richesse ; on peut toutefois le ramener à

deux méthodes principales, qui sont : 1° la méthode par réaction, 2° la méthode par réduction.

555. Méthode par réaction. — Cette méthode, qui s'applique aux galènes riches et peu siliceuses, est fondée sur quelques réactions que nous allons rappeler : 1° le grillage de la galène la transforme en oxyde et sulfate de plomb ; 2° à une température élevée, le sulfure de plomb peut réagir sur l'oxyde et le sulfate, en donnant du plomb métallique et de l'acide sulfureux, comme l'indiquent les réactions suivantes :



On grille à la chaleur du rouge sombre de la galène finement pulvérisée, étendue en couches minces sur la sole d'un four à réverbère, fortement déprimée en son milieu (*fig. 93*) ; après quelques heures de chauffe, on mélange, avec des ringards en fer que l'on peut introduire par des portes latérales, les parties oxydées avec celles qui ne le sont pas ; on ferme toutes les ouvertures et l'on donne un bon coup de feu ; il se produit alors du plomb métallique qui s'écoule dans un bassin de réception, en même temps qu'une matre très-fusible de sous-sulfure de plomb, provenant de la combinaison d'une portion du métal avec le sulfure non altéré ; ces mattes sont grillées de nouveau dans le four à réverbère.

Ce procédé est pratiqué à Poullaen en Bretagne, en Angleterre et en Carinthie ; mais dans le Harz, où les galènes sont très-siliceuses, une portion notable du plomb passerait nécessairement à l'état de silicate ; on a recours alors à la méthode de réduction.

556. Méthode par réduction. — Elle repose sur ce fait, que le fer, mis en présence de la galène à une température élevée, s'empare de son soufre et met le plomb en liberté. On fond alors le minerai avec de la grenaille de fer et des fondants convenables dans un fourneau à cuve.

Ce fourneau (*fig. 94*), de 6 à 7 mètres de haut et de 1 mètre de large dans sa plus grande dimension, est composé de deux cônes en maçonnerie réfractaire, superposés par leur large base, qui forment la *cuve* ; on donne le nom de *gueulard* à l'ouverture supérieure du fourneau G, pour le traitement du plomb ; cette ouverture est surmontée d'une cheminée sinieuse, destinée à condenser les vapeurs plombifères qui se dégagent du fourneau ; à sa partie inférieure, l'une des quatre parois du fourneau s'arrête à quelques décimètres au-dessus du fond, de sorte que le fond du fourneau peut être prolongé au dehors. Ce fond est formé par deux

pierres de grès disposées en gouttière et recouvertes d'un mélange d'argile et de charbon ; il forme un bassin dont une partie R est intérieure au fourneau, et l'autre, plus spacieuse, est extérieure, B. Cette dernière peut communiquer par un trou de coulée avec un réservoir plus petit

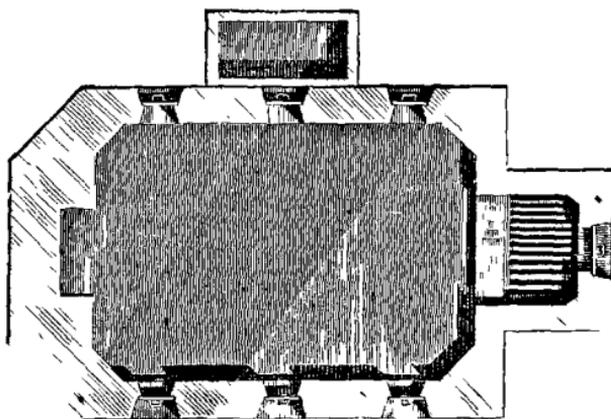
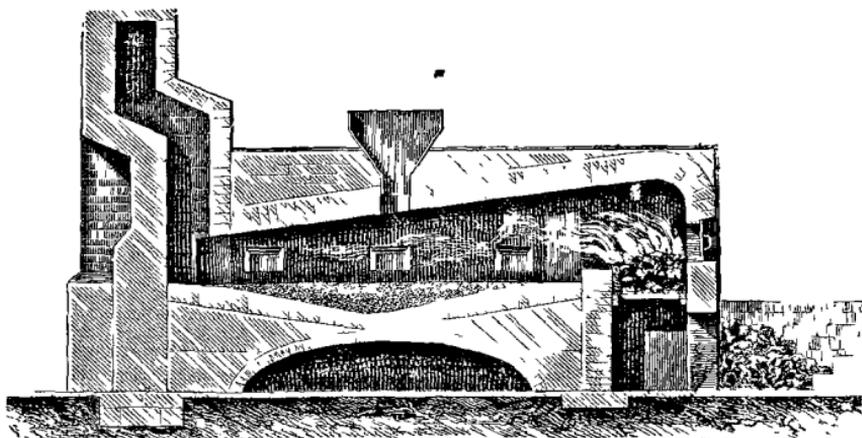


Fig. 95.

(creuset). Enfin on fait arriver, au moyen de deux tuyères en fer qui pénètrent dans la paroi du fourneau opposée à celle qui est ouverte, le courant d'air d'une machine soufflante.

On introduit, par une ouverture pratiquée un peu au-dessus du gueulard, le minerai mélangé et le combustible ; dans les parties inférieures, où la température est plus élevée, la réduction du sulfure et la vitrifi-

cation des gangues s'effectuent; il coule donc des scories et du plomb dans le bassin B, pendant toute la durée de l'opération. On enlève les scories, et lorsqu'il est plein de produits métalliques, on établit la communication entre le réservoir B et le creuset; la matière se rend dans le creuset et s'y divise en deux couches; l'inférieure est du plomb

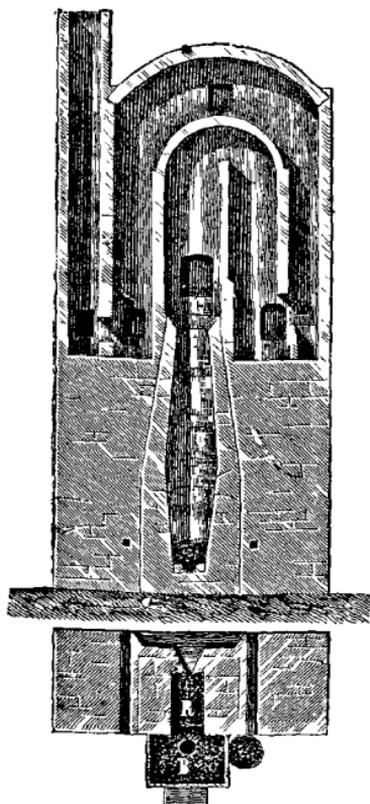


Fig. 94.

fondu, la supérieure est composée de sous-sulfure de plomb, Pb^2S , et de divers sulfures métalliques, et notamment de sulfure de fer. Ces matières, qui se solidifient les premières, sont retirées à part, et le plomb fondu est puisé avec une cuiller en fer et coulé en lingots. Les mattes sont grillées, puis fondues avec un peu de grenaille de fer et de scories plombeuses, dans un fourneau à peu près droit (fourneau à manche); dans la première opération, on élimine la majeure partie du soufre et l'on transforme le fer en oxyde. Dans la fusion, cet oxyde se combine à la silice des scories et donne un silicate de protoxyde de fer, fusible et

irréductible par le charbon. Le plomb oxydé est réduit par le charbon et le sulfure par le fer. On obtient ainsi une nouvelle quantité de plomb, une nouvelle matte et une scorie ferrugineuse. La nouvelle matte est soumise au même traitement. De cette manière, on enlève peu à peu presque tout le plomb et le fer qu'elle contient, tandis que le cuivre contenu dans le minerai se concentre dans une dernière matte (matte cuivreuse), que l'on traite comme minerai de cuivre.

TRAITEMENT DU PLOMB ARGENTIFÈRE

Les galènes à petites facettes, traitées par les deux méthodes précédentes, donnent du plomb argentifère (plomb d'œuvre), d'où l'on retire l'argent par le procédé de coupellation quand le plomb contient au moins $\frac{1}{5000}$ d'argent ; mais pour les plombs de l'Angleterre et de l'Espagne, qui en contient $\frac{1}{10000}$ environ, on a recours d'abord à une première opération, qu'on désigne sous le nom d'*affinage par cristallisation*.

557. Affinage par cristallisation. — Ce procédé repose sur le fait suivant : le plomb argentifère, fondu, se partage, en se refroidissant, en plomb presque pur qui cristallise, et en un alliage plus fusible que le plomb et plus riche en argent que le plomb primitif.

On fait donc fondre du plomb d'œuvre dans une chaudière en fonte, et on l'agite constamment pendant qu'il se refroidit, et l'on enlève avec une cuiller en fer les cristaux de plomb à mesure qu'ils se forment ; il reste une masse liquide d'autant plus riche en argent qu'on a enlevé plus de cristaux. Par plusieurs cristallisations successives, on arrive à concentrer dans une masse de plomb beaucoup plus petite à peu près la totalité de l'argent. Ainsi, 1,000 quintaux de plomb contenant 15 kilogrammes d'argent donnent, après trois cristallisations, 155 quintaux de plomb contenant $14^{\frac{1}{2}}$,660 d'argent ; le reste de l'argent se trouve dans un plomb beaucoup trop pauvre pour être exploité avec profit.

558. Coupellation. — Ce procédé remarquable, connu des alchimistes, repose sur les faits suivants : l'argent est inoxydable à la température de sa fusion ; tous les métaux communs s'oxydent au-dessous de cette température. L'oxyde de plomb (litharge) est fusible au rouge, et quand il est fondu, il possède la propriété de dissoudre un grand nombre d'oxydes métalliques peu fusibles, comme l'oxyde de cuivre.

Si donc on met dans une petite capsule poreuse en poudre d'os (*cou-pelle*) un alliage d'argent et de cuivre en contact d'une quantité suffi-

sante de plomb, à une température suffisamment élevée et sous l'influence oxydante de l'air, il se produit de la litharge, qui dissout l'oxyde de cuivre ; comme cette litharge mouille la coupelle, elle s'imbibe peu à peu dans ses pores, tandis que l'argent se rassemble en un bouton métallique et reste à la surface.

L'opération industrielle ne diffère de celle des laboratoires qu'en ce que la litharge, au lieu de s'imbiber dans la coupelle, s'écoule au dehors du fourneau au fur et à mesure de sa production.

Le fourneau de coupellation (*fig. 97*) est un four à réverbère dont la sole est une calotte sphérique et la voûte, un couvercle en tôle mobile

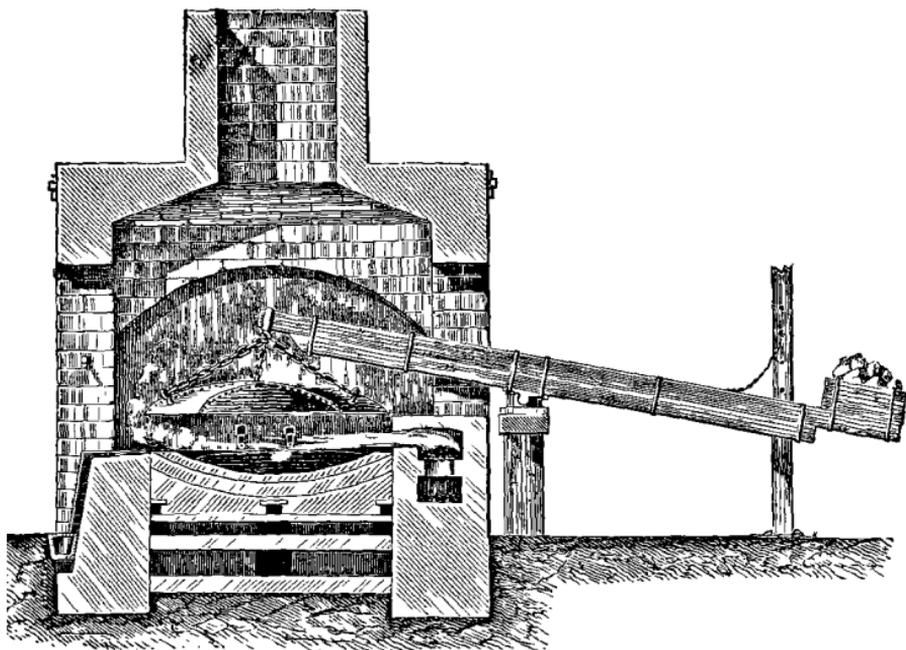


Fig. 97.

à l'extrémité d'une grue. La partie inférieure du four est en briques recouvertes de lits de scories, que l'on revêt de couches de marne tassée avec soin, de manière à être imperméable à la litharge. Cette couche de marne constitue la *coupelle*. Le four présente un foyer latéral ; pour chauffer la coupelle au début, on introduit du plomb, et lorsqu'il est bien fondu, on dirige sur la surface du bain le vent de deux forts soufflets ; l'oxydation commence et dégage bientôt assez de chaleur pour qu'on n'ait plus besoin de la chaleur du foyer. La surface du bain se recouvre d'abord d'une poussière d'oxyde noir (*abstrichs*), que l'on en-

lève ; puis l'oxyde fond. On le fait couler au fur et à mesure qu'il se produit, en entaillant la coupelle, pour produire, dans la partie où le vent pousse la litharge, une rigole dont la hauteur est réglée par celle du bain métallique, de manière que ce bain soit toujours soumis à l'action directe de l'air. Les premières litharges entraînent avec elles les métaux étrangers, on doit les mettre à part ; celles qui suivent sont plus pures, elles sont livrées au commerce, ce sont les litharges marchandes. On continue ainsi jusqu'au moment où l'éclair apparaît ; l'ouvrier verse de l'eau chaude sur la sole pour refroidir l'argent, et enlève le gâteau solidifié. L'argent de coupelle contient 5 à 6 pour 100 de plomb, on doit nécessairement le raffiner, c'est-à-dire lui faire subir une nouvelle coupellation.

Les litharges qui ne sont pas livrées au commerce sont revivifiées ; on les fond au contact du charbon dans un fourneau droit (fourneau à manche) analogue à celui qui sert dans la métallurgie de l'étain ; l'oxyde de plomb est réduit, et le métal est coulé en lingots pour les besoins du commerce.

MÉTALLURGIE DU CUIVRE

Les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les carbonates et l'oxyde Cu^2O . On trouve aussi du cuivre natif en masses considérables au lac Supérieur. Ordinairement, le sulfure de cuivre est combiné au sulfure de fer et constitue les pyrites cuivreuses, toujours mélangées de pyrites de fer ; on le rencontre aussi à l'état de sulfure double de cuivre et d'antimoine (cuivre gris), ou de sulfures triples de cuivre, d'antimoine et de plomb, contenant ordinairement de l'argent.

Le traitement du cuivre oxydé et carbonaté est très-simple : on fond ces minerais au contact du charbon, dans un fourneau à cuve, avec des fondants appropriés, et l'on obtient du premier coup un cuivre impur ou cuivre noir, qu'on purifie facilement (568).

559. **Procédé ordinaire.** — Le traitement des minerais sulfurés, complexe en pratique, repose sur quelques réactions bien simples. On les soumet d'abord au grillage, qui a pour objet d'éliminer une portion du soufre à l'état d'acide sulfureux et de transformer partiellement les métaux en oxydes. Cette opération enlève naturellement l'arsenic ou l'antimoine contenu dans les minerais, l'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine étant volatils. On fond ensuite le minerai grillé avec une matière siliceuse, au contact du charbon ; le charbon réduit l'oxyde de cuivre, qui s'unit aux sulfures non altérés et forme un sous-sulfure ou *matte*

fusible. La silice s'unit aux terres et à l'oxyde de fer, et empêche la réduction de cet oxyde. Il faut donc qu'avec le minerai grillé il y ait assez de silice pour former du silicate de fer, et pas assez pour former du silicate de cuivre ; car alors le protoxyde de fer, base plus puissante que l'oxyde de cuivre, passe seul dans la scorie, et tout le cuivre de l'oxyde réduit va dans la matte, qui gagne le fond du fourneau où l'on opère la fusion et se sépare facilement de la scorie plus légère.

La matte ainsi obtenue renferme donc moins de fer et de soufre que le minerai primitif ; on la soumet à un nouveau grillage, qui élimine du soufre, et l'on fond, comme précédemment, avec des matières siliceuses, qui éliminent du fer. Ces opérations, répétées huit ou dix fois, donnent enfin une matte contenant si peu de fer et de soufre, qu'elle commence à être malléable ; on a alors le *cuivre noir*, qu'il faut soumettre au raffinage.

Ordinairement on opère la fusion des minerais dans un fourneau à cuve, muni à sa partie inférieure de deux bassins de réception, qui reçoivent tour à tour les produits liquides qui s'écoulent du fourneau. Lorsque l'un de ces bassins est plein, on met le four en communication avec l'autre, et pendant que celui-ci se remplit, on sépare dans le premier la scorie liquide de la matte, que l'on enlève sous forme de disques à mesure qu'ils se solidifient.

560. Raffinage du cuivre noir. — Le cuivre noir est fondu dans un four à réverbère (*fig.* 92) dont la sole est recouverte par de la brasque fortement tassée ; on dirige sur toute la surface du bain le vent de deux tuyères ; le soufre, le plomb et le fer contenus dans le cuivre noir s'oxydent les premiers et forment une scorie et des crasses que l'on enlève ; quand le cuivre est dépouillé de ses métaux étrangers, il se forme une scorie rouge très-riche en sous-oxyde. On juge, d'ailleurs, de la marche du raffinage en plongeant de temps en temps une tige de fer dans le bain métallique, de manière à retirer une petite masse de cuivre, dont on constate les qualités physiques. L'affinage terminé, on fait couler le cuivre dans des bassins extérieurs, on le refroidit en versant un peu d'eau à la surface. On solidifie ainsi une couche superficielle, qu'on enlève sous forme de disque d'une belle couleur rouge ; et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que le bassin soit vidé.

On remplace souvent le four à réverbère par un petit foyer, sorte de calotte sphérique garnie de brasque, dans laquelle on active la combustion du charbon par le vent d'une tuyère. On y fond du cuivre noir au contact du charbon, et quand la matière est bien fondue, on l'affine, comme précédemment, par le courant d'air de la tuyère. L'opération

terminée, on retire le cuivre du petit foyer, par disques, en projetant de l'eau à la surface du bain métallique.

Les disques de cuivre portent le nom de *rosettes* à cause de leur couleur ; ils sont formés de cuivre cassant, parce que ce métal contient une

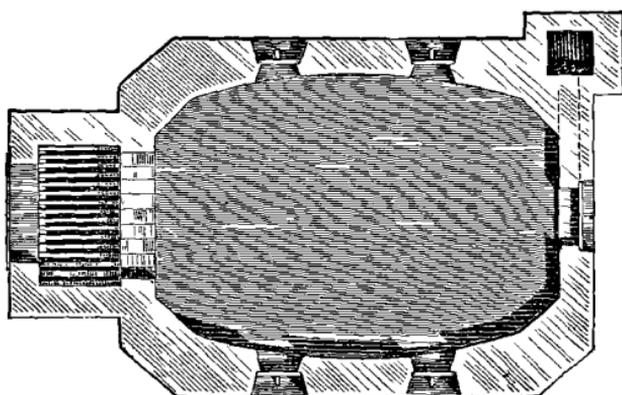
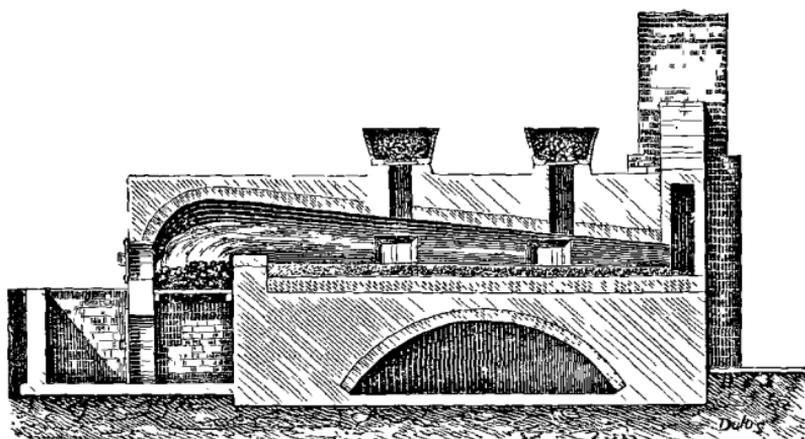


Fig. 98.

petite quantité d'oxyde de cuivre dissous ; pour lui donner la malléabilité du cuivre du commerce, il faut lui enlever cet oxyde ; cette opération est une des plus délicates de la métallurgie du cuivre. On fond le cuivre dans un foyer semblable à celui qui sert à l'affinage du cuivre noir, et l'on recouvre la surface du métal de charbon de bois destiné à réduire l'oxyde ; il faut saisir l'instant où la réduction est complète et couler rapidement le cuivre, sans cela du charbon se dissout dans le mé-

tal et le rend cassant. Si cette circonstance se produisait, il faudrait réoxyder le cuivre et le réduire de nouveau.

561. **Procédé anglais.** — L'Angleterre fabrique à elle seule la moitié du cuivre employé dans le commerce, en exploitant les minerais de son sol et ceux qui proviennent de beaucoup de pays étrangers (Chili, Pérou, Afrique, etc.). Le traitement des minerais s'effectue dans des fours à réverbère fortement chauffés, où l'on fond simultanément des quantités convenables de sulfures de cuivre grillés et du cuivre oxydé ou carbonaté, avec un peu de fluorure de calcium, destiné à donner de la fluidité aux scories. L'oxyde et les sulfures de cuivre réagissent l'un sur l'autre et donnent un dégagement d'acide sulfureux, le cuivre se combine avec le sulfure excédant, tandis que l'oxyde de fer passe dans la scorie siliceuse. On obtient ainsi une matte fusible, que l'on fait couler dans un bassin latéral plein d'eau, ou elle se divise en grenailles.

Ce produit, appelé *matte bronze*, à cause de sa couleur, contient environ 25 pour 100 de cuivre ; il est soumis à un grillage très-complet et fondu avec des minerais riches en oxydes et contenant très-peu de sulfure ; on y ajoute les scories très-riches en cuivre provenant de l'affinage et les battitures de cuivre de l'usine. L'opération s'effectue également dans un four à réverbère qui n'est pas muni de bassin, parce qu'il n'est plus utile de grenailier la matte. On fait couler celle-ci dans des rigoles, où elle se moule. On donne à ce produit le nom de *matte blanche*. C'est du sous-sulfure de cuivre, Cu_2S , à peu près exempt de fer, et contenant 75 pour 100 de cuivre.

La matte blanche, chauffée dans un four à reverbère au contact de minerais oxydés de cuivre exempts de sulfure, puis fondue après un grillage suffisant, donne du *cuivre brut*, plus pur que le cuivre noir, et des scories très-riches en cuivre, qui rentrent dans la préparation des mattes précédentes. Ces scories contiennent les métaux étrangers.

En résumé, le procédé anglais est nécessairement plus rapide que le procédé ordinaire, parce que l'addition des minerais oxydés de cuivre enlève du soufre aux minerais sulfurés et les enrichit en cuivre ; par un choix et un dosage convenable de matières, on peut donc, après trois fusions, obtenir du cuivre presque pur.

562. **Raffinage du cuivre brut.** — Cette opération s'effectue, sans addition de matière, dans un four à réverbère où l'on introduit jusqu'à 1,000 kilogrammes de cuivre. Sous l'influence oxydante de l'air, tous les métaux étrangers s'oxydent, ainsi qu'une portion du cuivre, et forment avec la silice de la sole un verre riche en sous-oxyde de cuivre ; on enlève la scorie et l'on obtient du cuivre rosette, que l'on peut

transformer dans le four même en cuivre malléable ; en le mettant au contact du charbon et brassant la masse avec des branches de bois vert. En se décomposant, le bois donne des gaz qui font bouillonner la masse métallique et accélèrent son affinage, parce que toutes les parties de la masse métallique viennent successivement au contact du charbon et des gaz réducteurs.

TRAITEMENT DES CUIVRES ARGENTIFÈRES

563. Lorsque les minerais de cuivre contiennent de l'argent, on traite le cuivre noir par la méthode de la *liqutation*, ou les dernières mattes par la méthode d'*amalgamation*.

1° *Méthode de liqutation*. — On fond dans un petit fourneau à manche 5 parties de cuivre noir et 10 à 12 parties de plomb argentifère, s'il est possible ; on coule l'alliage sous forme de disques, que l'on chauffe ensuite à une température inférieure à celle de leur fusion. L'alliage se *liquate*, c'est-à-dire qu'il se partage en plomb plus fusible qui entraîne l'argent et un peu de cuivre, et en une masse spongieuse solide de cuivre contenant un peu de plomb. Le plomb argentifère est coupellé ; le cuivre plombé est affiné comme le cuivre noir.

2° *Méthode d'amalgamation*. — On pulvérise finement les mattes et on les grille avec soin après les avoir mélangées avec un peu de sel marin et de calcaire. L'argent est chloruré et le chlorure d'argent dissous dans le sel marin est traité par le fer et le mercure ; le fer déplace l'argent qui s'amalgame avec le mercure. Le calcaire sert à empêcher la production d'une trop grande quantité de sulfate de cuivre, qui serait réduit par le fer et donnerait un amalgame trop riche en cuivre. Les résidus de l'amalgamation sont fondus et donnent du cuivre noir.

L'amalgamation, n'étant qu'un moyen de rassembler l'argent, peut être supprimée dans certains cas, on peut également griller les mattes sans addition de sel, le sulfate d'argent qui se produit est précipité par le cuivre.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN

564. Le seul minerai d'étain est le bioxyde, facile à réduire par le charbon ou l'oxyde de carbone ; il forme des filons dans les roches granitiques, mais le plus souvent il est dans les sables provenant de la désagrégation de ces roches. Les principaux gisements d'étain se trouvent en Saxe, en Bohême, dans le comté de Cornouailles et dans les

Indes. Il en existe en Bretagne, mais on ne l'a guère exploité jusqu'ici.

Les sables stannifères se lavent assez facilement, à cause de la densité considérable de l'oxyde, pour que l'on puisse les exploiter lorsqu'ils contiennent 1/2 pour 100 d'oxyde. La matière lavée est soumise à un grillage, afin d'oxyder les sulfures et arséniosulfures divers qui accompagnent souvent l'oxyde ; en bocardant la matière, les produits oxydés se réduisent en poussière, tandis que l'oxyde d'étain, qui est très-dur, reste à peu près inaltéré ; un nouveau lavage donne alors un minerai qui peut contenir jusqu'à 50 pour 100 d'étain.

On fond ce minerai dans un fourneau à manche, de 3 mètres de hauteur (5 à 6 en Angleterre) (*fig. 99*), où l'on fait arriver le vent d'une tuyère. Les parois de la cuve sont en granit, et le fond est d'une seule

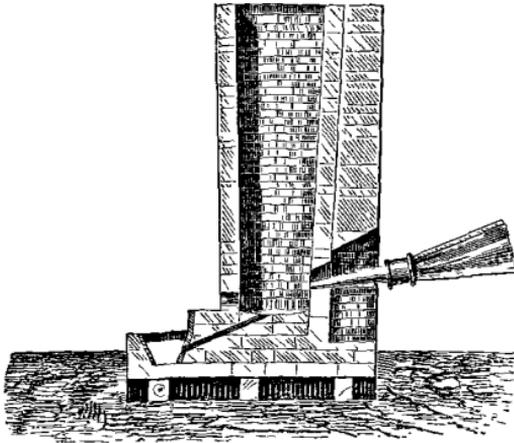


Fig. 99.

pierre convenablement façonnée ; les autres matières fondues s'écoulent du fourneau dans un creuset extérieur, garni intérieurement de brasque ; un trou de coulée pratiqué à la partie inférieure le fait communiquer avec une marmite en fonte. L'oxyde d'étain, chargé avec le combustible par couches alternatives, est réduit par l'oxyde de carbone du fourneau ; l'étain fondu et les scories se rendent dans le creuset extérieur ; on enlève les scories, et lorsque le creuset est rempli de métal, on débouche le trou de coulée, et l'étain se rend dans la marmite, où on l'agite en y plongeant un bâton de bois vert. Cette opération a pour but de faire monter les *crasses* à la surface du bain et de réduire l'oxyde d'étain dissous. On le laisse ensuite refroidir, et lorsqu'il est près de se solidifier, on enlève l'étain avec des cuillers de fer et on le met

en lingots ; celui qui se trouve à la partie supérieure est plus pur ; celui qui reste dans le fond de la chaudière contient des métaux étrangers.

On peut, d'ailleurs, purifier l'étain en le chauffant lentement sur la sole inclinée d'un four à réverbère ; l'étain pur fond le premier et s'écoule, il reste sur le four un alliage d'étain et des métaux étrangers. En répétant deux fois cette opération, on obtient de l'étain très-pur.

MÉTALLURGIE DU ZINC

On extrait le zinc de la blende (sulfure de zinc) et principalement de la calamine (carbonate de zinc), que l'on trouve en Silésie, à la Vieille-Montagne (près de Liège) et en Angleterre.

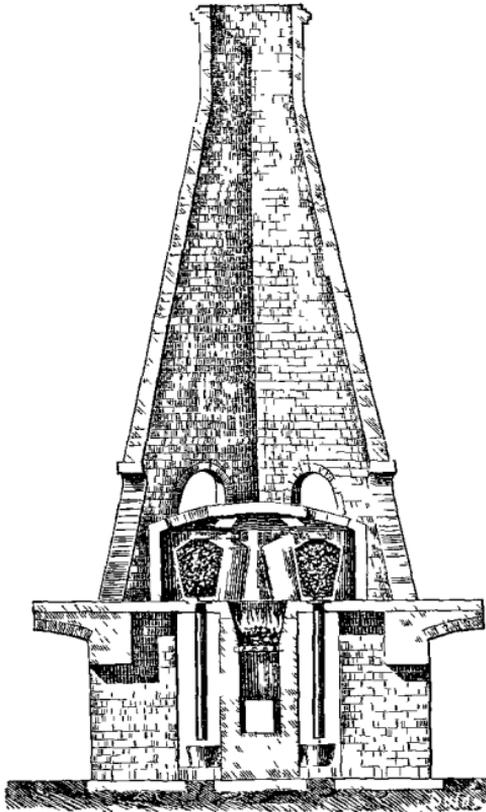


Fig. 100.

La théorie du traitement métallurgique du zinc repose sur le fait de la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon à une température élevée.

L'oxyde de zinc provient soit de la calcination de la calamine, soit du grillage de la blende. Cette réduction de l'oxyde par le charbon a lieu par divers procédés que nous allons indiquer rapidement.

565. **Procédé anglais ou per descensum.** — Dans un four circulaire on place un certain nombre de creusets dont le fond, percé d'un trou, est muni d'un tube en fer qui traverse le sol du four et vient déboucher dans un vase en tôle extérieur (fig. 100). Chaque creuset est

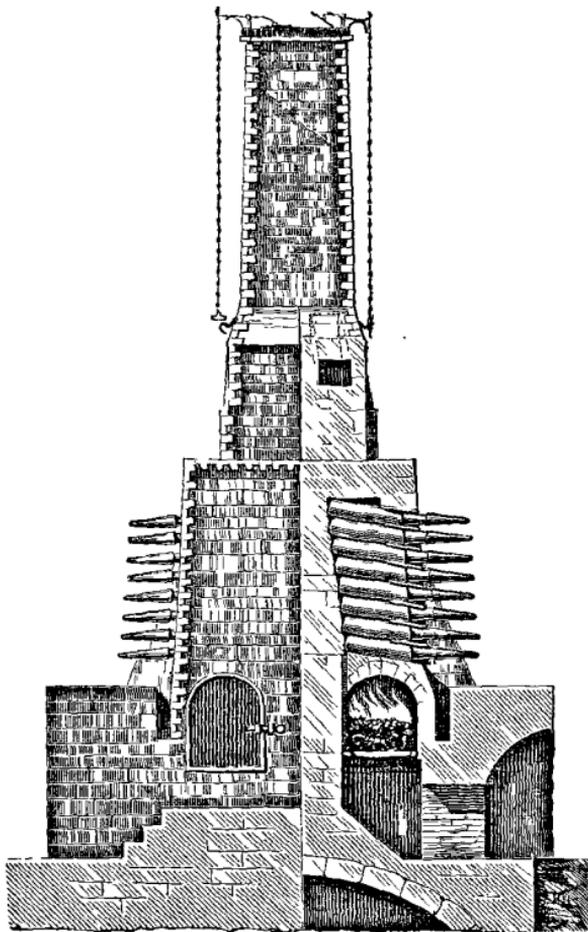


Fig. 101.

chargé par une ouverture pratiquée dans la voûte du four ; on a soin seulement de boucher l'extrémité supérieure du tube par un tampon de bois, afin d'empêcher le minerai mélangé de charbon de tomber par le

tube ; on ferme le creuset avec un couvercle luté à l'argile, et l'on chauffe fortement ; le zinc dégagé traverse le tampon, rendu poreux par la carbonisation, et va se condenser dans les récipients extérieurs.

566. **Procédé per ascensum.** — On l'emploie en Silésie et à la Vieille-Montagne sous deux formes différentes. En Silésie, le mélange d'oxyde et de charbon est chauffé dans des espèces de moufles en terre cuite, de 1 mètre de longueur sur 50 centimètres de haut ; chaque moufle porte à sa partie inférieure une ouverture qui sert à enlever le résidu de l'opération ; la partie supérieure est munie d'un récipient en terre, courbé à angle droit, et munie d'une ouverture par laquelle on introduit le mélange au moyen d'une poche en fer. Les ouvertures bien lutées, on chauffe la cornue pendant vingt-quatre heures ; tout le zinc distille et va s'écouler par l'ouverture inférieure de l'allonge.

A la Vieille-Montagne, on réduit le minerai dans les fourneaux composés de quatre fours accolés. Chacun de ces fours (*fig. 101*) a la forme d'une arche, dans l'intérieur de laquelle on dispose, sur huit rangées environ, quarante cylindres de terre réfractaire de 1^m,10 de longueur, fermés à un bout et munis d'une allonge en terre composée de deux tubes coniques qui s'emboîtent exactement. Chaque arche est chauffée par un foyer placé au-dessous du four, et la flamme y pénètre par des ouvreaux pratiqués dans la voûte du foyer, et se rend, après avoir chauffé les cornues, dans une cheminée centrale divisée en quatre compartiments correspondant à chacun des fours.

On introduit le mélange de calamine et de charbon dans les tubes à l'aide d'une pelle demi-cylindrique en tôle, on dispose l'allonge et l'on pousse le feu ; bientôt le zinc distille, une grande partie se condense dans l'allonge en terre, mais il se dégage des fumées blanches d'oxyde de zinc, par suite de la combustion d'une certaine quantité de zinc distillé. L'opération terminée, on enlève l'allonge, que l'on brise, s'il est nécessaire, pour retirer le zinc, on nettoie le tube, que l'on recharge de nouveau, et l'opération recommence. On obtient dans chaque four 500 kilogrammes de zinc par vingt-quatre heures.

MÉTALLURGIE DU FER, FONTES, ACIERS

567. Les minerais de fer exploités sont les oxydes plus ou moins mélangés d'argile ou de silice, et le carbonate ; leur traitement repose sur un petit nombre de faits bien simples.

On sait que les oxydes de fer sont facilement réduits par l'oxyde de carbone ; si donc on chauffe des oxydes de fer à peu près purs au cou-

fact d'un excès de charbon, on réduira le métal et on obtiendra une espèce d'éponge dont on pourra rapprocher les molécules par le battage. Si l'oxyde contient de la silice, une portion de l'oxyde s'unira à ce corps, et il tendra à se former un silicate de fer ($5\text{FeO}, \text{SiO}_5$) très-fusible et irréductible par le charbon : dans ce cas, en battant l'éponge, on chassera la scorie et l'on obtiendra facilement le métal ; mais on voit qu'alors le rendement du minerai en fer sera singulièrement amoindri par la présence de la silice. Ordinairement la gangue est argileuse, mais dans ce cas, une portion de l'oxyde de fer passe encore dans la scorie à l'état de silicate fusible d'alumine et de protoxyde de fer. On voit donc que cette méthode n'est applicable qu'aux minerais riches ; mais pour les minerais qui contiennent 35 à 40 pour 100 seulement de fer mélangé à l'argile, on a recours au procédé suivant : on fond le minerai au contact du charbon, à une température élevée ; le fer réduit se transforme en fonte fusible, qui se sépare de la scorie, à cause de son poids spécifique considérable ; on ajoute au minerai, dont la gangue est ordinairement argileuse, une quantité convenable de carbonate de chaux (castine), de manière à déterminer la production d'un silicate double d'alumine et de chaux, bien plus fusible que les silicates simples d'alumine ou de chaux ; si la gangue était calcaire, on y ajouterait alors de l'argile (erbue). La chaux donne non-seulement de la fusibilité à la scorie, mais elle a surtout pour but d'empêcher la production de silicate de fer irréductible par le charbon ; elle permet donc d'extraire tout le fer contenu dans le minerai. Nous allons étudier en détail ces deux procédés connus sous les noms de méthode catalane et de méthode du haut fourneau.

568. **Forges catalanes.** — La forge catalane (fig. 102) se compose d'un creuset quadrangulaire de 7 à 8 décimètres de profondeur, pratiqué dans un massif de maçonnerie en pierres sèches reliées avec de l'argile ; on peut insuffler dans ce creuset, au moyen d'une tuyère inclinée de 35 à 40°, l'air d'une trompe ou de toute autre machine soufflante. On remplit cette forge de charbon, et quand il est bien allumé, on ajoute du charbon du côté de la tuyère et du minerai de l'autre côté, de manière que les masses soient contiguës, et à mesure que les deux masses s'affaissent, on ajoute du charbon.

L'air lancé par la tuyère brûle le charbon et donne de l'acide carbonique, qui est ramené par l'excès de charbon à l'état d'oxyde de carbone ; ce gaz traverse l'oxyde de fer et le réduit ; toutefois une portion de cet oxyde, se combinant à la silice, donne une scorie fusible et irréductible, même par le charbon ; le minerai descend peu à peu dans le creuset et se transforme en une masse métallique spongieuse empri-

sonnant un peu de scorie ; on la porte alors sous un puissant marteau (mail), du poids de 300 à 600 kilogrammes, dont les coups, en rappo-

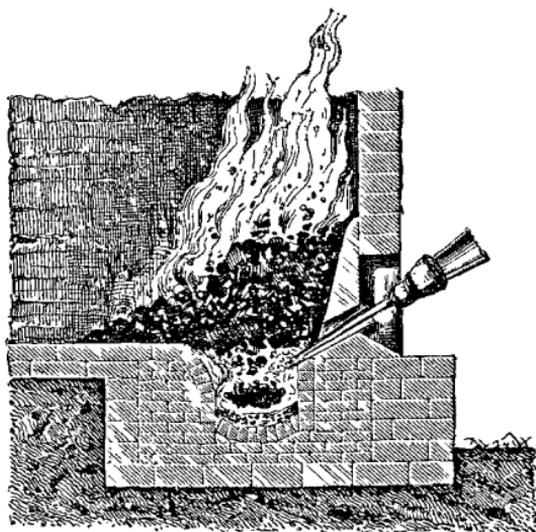


Fig. 102.

chant les particules du fer, font jaillir la scorie. On forge ensuite la masse de fer et on façonne le métal en barres pour le livrer au commerce.

569. **Haut fourneau.** — C'est au moyen du haut fourneau que l'on produit à peu près la totalité du fer employé aujourd'hui.

Ce fourneau (*fig. 103*) se compose, comme le fourneau à cuve, de deux troncs de cône accolés par leur base ; mais ses dimensions sont bien plus considérables (de 10 à 20 mètres de hauteur). L'ouverture supérieure s'appelle le *gueulard*, c'est par là qu'on introduit le minerai et le charbon ; la base commune des deux cônes s'appelle le *ventre* ; le cône supérieur, la *cuve* ; et l'inférieur, beaucoup moins allongé, les *éta-lages*. Au-dessous des éta-lages se trouve un espace prismatique rétréci, qu'on appelle l'*ouvrage* ; c'est à sa partie inférieure que se trouvent les tuyères au nombre de trois, qui amènent dans le fourneau le vent de puissantes machines soufflantes ; au-dessous des tuyères se trouve le creuset. Il est formé par trois côtés de l'ouvrage ; mais le quatrième s'arrête à une certaine distance du fond du creuset, qui se prolonge au dehors du fourneau. On donne le nom de *tympe* à la paroi ouverte de l'ouvrage, et le nom de *dame* à la pierre qui limite le creuset

au delà de la *dame*. Enfin un plan incliné part de la *dame* et sert, comme nous allons le voir, à l'écoulement des scories.

Le minerai, mélangé de *castine* ou d'*erbue*, est introduit continuellement par le gueulard dans le fourneau, préalablement chauffé, en même

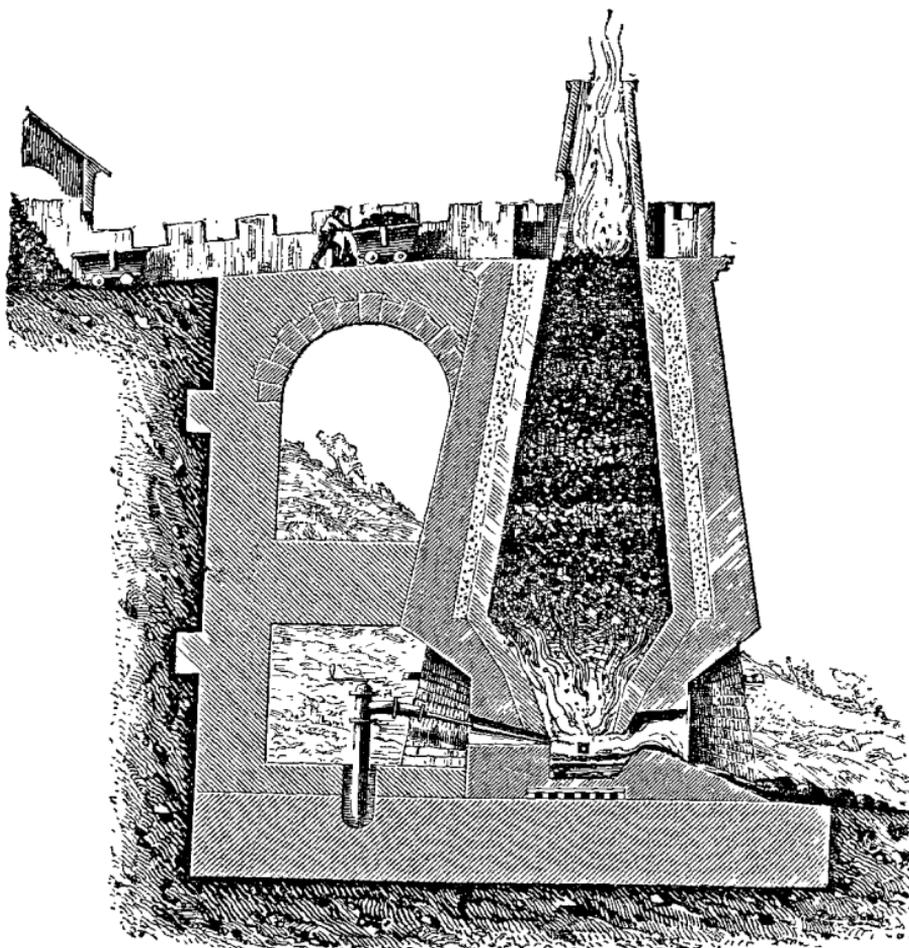


Fig. 103.

temps que le coke ou le charbon de bois destiné à le réduire et à entretenir dans le fourneau la chaleur nécessaire aux réactions qui s'y produisent ; les matières descendent peu à peu, et le creuset se remplit de fonte à sa partie inférieure et de scorie ou laitier à sa partie supérieure. Bientôt la couche du laitier atteint le niveau supérieur de la *dame* et coule le long du plan incliné, comme de la lave ; on l'enlève

avec des crochets ; le volume de laitier produit est cinq ou six fois plus considérable que celui de la fonte ; aussi n'est-ce qu'au bout de douze ou de vingt-quatre heures que le creuset est rempli de fonte. Au moyen d'une ouverture pratiquée dans la dame et que l'on débouche quand le creuset est rempli, on fait couler le métal dans des canaux latéraux demi-circulaires, où elle se solidifie ; et l'on obtient ainsi la fonte en *gueuses* et en *gueusets*, suivant la longueur des cylindres ; on arrête seulement le vent des tuyères pendant la coulée ; l'opération recommence immédiatement après et continue ainsi plusieurs années, jusqu'au moment où il faut reconstruire ou réparer le haut fourneau.

570. Réactions qui se produisent dans le haut fourneau.

— Considérons d'abord la colonne d'air qui sort des tuyères et s'élève dans le haut fourneau. Elle rencontre du charbon dans l'ouvrage et le transforme en acide carbonique en produisant une température élevée, mais cet acide carbonique ne peut exister que si l'oxygène est en excès ; aussi, à mesure qu'il s'élève dans l'ouvrage et dans les étalages, il est réduit par le charbon en excès et passe à l'état d'oxyde de carbone. Cette transformation détermine l'absorption d'une certaine quantité de chaleur et, par conséquent, un abaissement de température dans la région du fourneau où elle s'effectue ; l'oxyde de carbone rencontre à son tour, dans le ventre et le bas de la cuve, de l'oxyde de fer qu'il réduit, et repasse partiellement à l'état d'acide carbonique ; il se dégage donc à l'extrémité du gueulard un gaz combustible contenant de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'azote et de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau apportée par l'air des tuyères, par le charbon incandescent.

Si maintenant nous examinons la marche descendante du minerai et du charbon, nous voyons que le minerai se dessèche dans le haut de la cuve, puis s'échauffe en descendant et arrive bientôt dans une couche où sa réduction par l'oxyde de carbone s'opère. Il se produit de l'acide carbonique qui s'ajoute à celui qui provient de la décomposition de la castine par la chaleur ; au ventre, au bas des étalages, les réactions se produisent ; le fer réduit se carbure, et la gangue se combine à la chaux ; mais la fonte et la scorie ne fondent que dans l'ouvrage où la température est très-élevée ; les matières fondues passent rapidement devant les tuyères et tombent dans le creuset où le laitier préserve la fonte de l'oxydation. Quand on emploie le bois comme combustible, on cherche à produire la scorie la plus fusible, mais pour le coke, qui contient du soufre, une portion de ce soufre entrerait dans la fonte si la scorie n'était pas très-basique ; il faut donc ajouter de la chaux qui diminue sa

fusibilité, et, par conséquent, chauffer davantage. On y arrive en donnant de plus grandes dimensions au haut fourneau et en forçant le combustible.

FONTES

571. On rapporte les diverses espèces de fonte, obtenues dans le traitement du haut fourneau, à deux types principaux, la fonte grise et la fonte blanche, qui peuvent d'ailleurs se mélanger en toutes proportions en donnant des produits intermédiaires (fonte truitée, etc.).

La fonte grise, dont la couleur varie du noir au gris clair, est facile à limer, à couper ou à forer, et supporte le choc du marteau sans se briser; elle fond assez difficilement, mais devient très-fluide et se moule facilement. La fonte blanche a l'éclat métallique et une belle couleur blanche; elle est très-cassante, dure à limer, à couper ou à forer; elle est plus fusible que la fonte grise, mais, comme elle constitue un liquide peu fluide, elle se moule très-mal; pour cette raison elle est très-propre à l'affinage.

Les fontes grises ou blanches contiennent de 2 à 5 pour 100 de carbone, et des quantités variables mais ordinairement assez petites de silicium, de soufre, de phosphore, de manganèse, et de métaux alcalino-terreux et terreux. Les fontes qui contiennent des proportions sensibles de soufre ou de phosphore sont blanches; il en est de même des fontes riches en silicium et en manganèse; toutefois ces dernières sont faciles à reconnaître à leur structure lamellaire (fontes lamelleuses).

572. **Phénomènes chimiques de l'affinage de la fonte.** — Lorsqu'on dirige un courant d'air sur de la fonte fortement chauffée ou fondue, on oxyde le carbone, le silicium et une portion du fer. Il en résulte de l'acide silicique qui s'unit à l'oxyde de fer pour former une scorie plus ou moins liquide de silicate de fer (scorie d'affinage). Si la fonte contenait du soufre et du phosphore, l'oxydation les séparerait également du fer, à l'état d'acide sulfureux gazeux et d'acide phosphorique qu'on retrouverait dans la scorie, mais cette élimination est délicate, et devient la cause d'un déchet considérable, aussi convient-il de n'affiner que des fontes pauvres en soufre et en phosphore; celles qui en contiennent beaucoup ne donnent jamais que des fers de mauvaise qualité.

Les silicates de fer produits dans l'oxydation de la fonte deviennent d'autant plus basiques que l'oxydation se prolonge, et en même temps perdent de leur fusibilité; mais en les mettant au contact de la fonte à

une température élevée, ils en oxydent le silicium et le carbone, et se rapprochent alors de la composition exprimée par la formule $3\text{FeO}, \text{SiO}_5$, composé irréductible par le silicium et le charbon. En supposant que les réactions se produisent entre un silicate sexbasique et le silicium ou le charbon, on pourrait les représenter par les formules.

Nous n'indiquerons ici que le principal procédé d'affinage.

573. Affinage à la houille ou méthode anglaise. — Ce procédé a pris naissance en Angleterre, où la houille et le coke sont les seuls combustibles dont on puisse disposer ; ces combustibles contenant toujours une certaine quantité de soufre, il y aurait de graves inconvénients à mettre la fonte au contact prolongé du combustible ; aussi affine-t-on à la flamme dans des fours à réverbère au contact de scories basiques réductibles. C'est d'ailleurs la seule méthode qui permette d'affiner rapidement de grandes quantités de fer.

Ordinairement le procédé anglais comprend deux opérations : dans la première, on fond la fonte dans un fourneau d'affinerie au contact du coke et sous le vent d'une tuyère, de manière à oxyder la fonte ; on détermine ainsi la production d'une scorie plus légère que le métal, et qui vient à la surface. Cette scorie contient la majeure partie du silicium et des métaux étrangers à la fonte avec un peu d'oxyde de fer ; on fait alors écouler la fonte par un trou de coulée pratiqué à la partie inférieure du fourneau dans des rigoles où on la refroidit brusquement avec de l'eau ; on obtient ainsi une fonte blanche très-cassante, à laquelle on donne le nom de *fine-métal*. Cette opération, appelée *mazéage* ou *finage*, ayant pour but d'enlever le silicium de la fonte, devient naturellement inutile pour les fontes blanches des hauts fourneaux au bois qui ne contiennent que du carbone ; on peut donc immédiatement les *pudler*, c'est-à-dire les affiner au four à réverbère.

574. Pudlage de la fonte. — La sole du four à pudler est souvent fermée par une simple plaque de fonte sous laquelle on fait circuler l'air pour empêcher sa fusion, mais on la fait également en briques réfractaires, que l'on recouvre d'une couche de scories ; on y introduit 200 à 250 kilogrammes de métal que l'on répand sur la sole, on y ajoute environ 50 kilogrammes de scories riches et de battitures de fer. On ferme hermétiquement les portes latérales, et l'on donne au fourneau tout son tirage (*fig.* 104). Quand le métal est devenu pâteux, on l'agite constamment au contact de la scorie fluide avec un ringard en fer : le carbone est oxydé par la scorie, et du fer est réduit, l'oxyde de carbone, en se dégageant, produit un fort bouillonnement qui soulève la scorie. Ce bouillonnement diminue à mesure que le fer s'affine, et le

métal devient demi-solide et d'un blanc éclatant ; l'ouvrier en rassemble alors une certaine quantité avec son ringard, et en fait une boule qu'il fait rouler sur la sole pour ramasser les particules métalliques dont elle

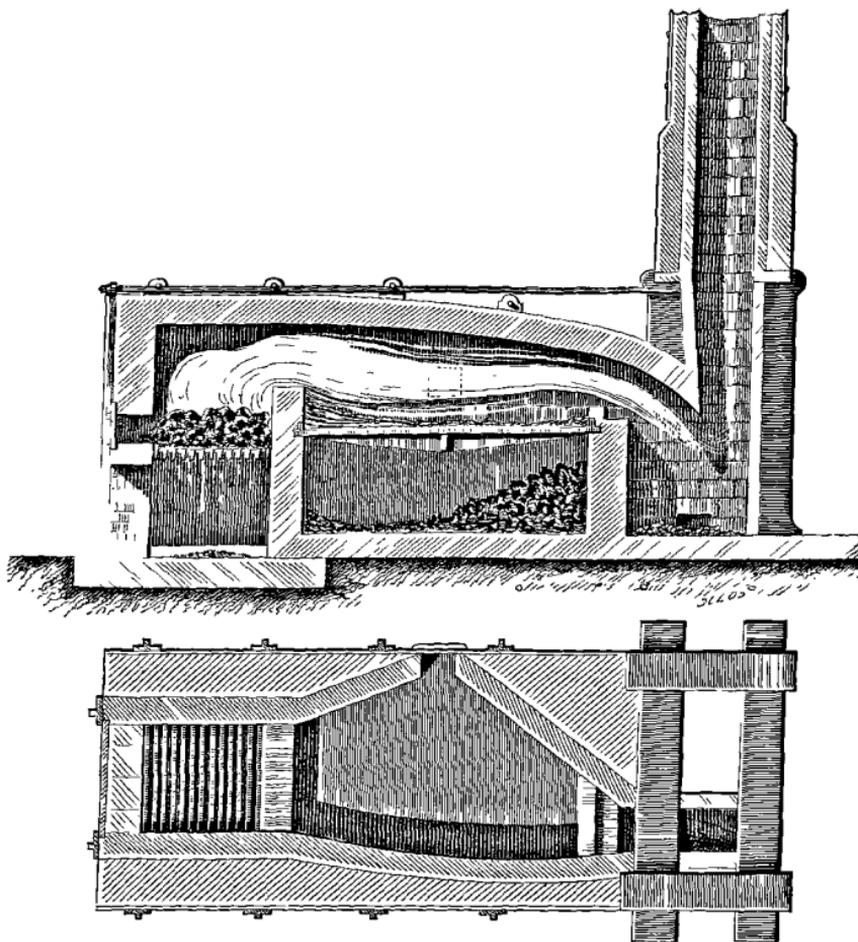


Fig. 104.

est recouverte ; il fait ainsi des loupes de 25 à 30 kilogrammes, que l'on cingle sous le marteau pour en expulser la scorie et souder le métal.

FABRICATION DE L'ACIER

L'acier se prépare par deux méthodes principales: 1° par la décarburation de la fonte ; 2° par la carburation du fer.

575. Décarburation de la fonte. — On se sert de préférence des fontes blanches manganésifères ou des fontes grises provenant du traitement de minerais de fer spathiques manganésifères. En Allemagne, on décarbure la fonte dans des forges d'affinage assez semblables aux forges catalanes ; seulement on règle l'action du vent, et l'on maintient le métal toujours couvert de charbon ; le manganèse passe dans la scorie en entraînant avec lui tout le silicium.

On prépare également depuis un certain nombre d'années de l'acier *puclé* par le procédé qui sert à l'affinage du fer ; la théorie de cette opération est la même ; il faut saisir, et c'est là le point délicat, le moment où l'acier prend nature pour arrêter l'affinage. Les fontes employées dans cette opération sont des fontes de choix provenant ordinairement du traitement du fer spathique¹.

576. Carburation du fer. — 1° *Acier de cémentation (acier poule).* — On prépare l'acier de cémentation en chauffant du fer de bonne qualité (fer de Suède et de Russie) avec du charbon en poudre dans des caisses en briques réfractaires, de 3 à 5 mètres de longueur, de 0^m,7 à 0^m,9 de largeur et de hauteur, autour desquelles on peut faire circuler la flamme d'un foyer. On dispose des couches alternatives de charbon fin, auquel on ajoute parfois des cendres, et de fer en barres peu épaisses, puis on chauffe pendant un temps plus ou moins long, suivant l'épaisseur du fer. Afin de juger de la marche de l'opération, on introduit par de petites ouvertures pratiquées dans la caisse des barres de fer qu'on retire de temps en temps pour juger des progrès de la cémentation.

L'acier ainsi obtenu n'est pas homogène, les couches extérieures sont bien plus carburées que les couches intérieures ; il présente en outre à sa surface une multitude de petites soufflures ; aussi ne peut-on l'employer qu'à la confection d'objets grossiers ; mais on peut le rendre bien plus homogène par le corroyage ou par la fusion.

2° *Acier corroyé, acier fondu.* — Pour obtenir l'acier corroyé, on soude ensemble un certain nombre de barres d'acier cémenté, de manière à en former une barre plus homogène ; on peut encore couper cette barre en fragments que l'on soudera entre eux ; cette seconde opération donnera un acier plus homogène, mais moins dur que celui du

¹ L'acier Bessemer s'obtient d'une manière analogue. On fait traverser, par de nombreux filets d'air, un bain de fonte de 50 à 60 centimètres d'épaisseur, contenu dans une espèce de cornue à col court, mobile autour d'un axe. Pendant le passage de l'air il sort de l'appareil une flamme dont la coloration indique à un œil exercé les phases de la décarburation. On décarbure incomplètement, ou bien, après avoir en partie brûlé le fer, on y ajoute une quantité connue de fonte qui apporte à la masse la quantité voulue de carbone ; on coule ensuite le métal.

premier corroyage, par suite de la combustion d'une certaine quantité de carbone.

L'acier *fondue* est le plus homogène. On le prépare en fondant de l'acier de cémentation ou de l'acier puddlé dans des creusets réfractaires chauffés au coke. La matière fondue est coulée dans des lingotières en fonte.

577. Théorie de la cémentation. — Si l'on chauffe une barre de fer très-mince à une température suffisamment élevée au contact du charbon, on obtient bientôt un fer très-carboné; mais si l'on fait subir cette opération à une barre un peu épaisse, les couches intérieures réagissent sur la couche externe en s'emparant peu à peu de leur carbone, de sorte que ce métalloïde pénètre peu à peu dans la profondeur, et le métal se trouve irrégulièrement aciéré dans une certaine épaisseur. Il est toutefois assez difficile d'admettre que dans les caisses de cémentation le charbon solide soit la seule matière active; la pratique montre en effet que le charbon en poudre grossière convient très-bien à la cémentation, et que le charbon ayant déjà servi ne produit plus aucun effet; on sait aussi que les cendres ajoutées au charbon, ainsi que les matières animales, déterminent une aciération plus prompte.

M. Caron a récemment montré qu'il était possible de cémenter rapidement le fer en le chauffant au rouge dans un courant de cyanogène ou plus généralement d'un gaz carburé indécomposable par la chaleur à la température de l'expérience, mais décomposable par le fer par suite de l'affinité de ce métal pour le carbone. Dans ce cas, les deux corps se combinent immédiatement et, de la surface du fer, le carbone passe peu à peu dans la profondeur. M. Caron remarque avec raison qu'il se produit nécessairement des cyanures dans les caisses de cémentation, puisque les alcalis du bois ou de la cendre se trouvent en présence du charbon et de l'azote contenu dans le carbone ou dans les gaz de la caisse. Ces vapeurs de cyanures doivent agir sur le fer comme le cyanogène, et la cémentation doit marcher d'autant mieux qu'ils ont plus de facilité à se former. Aussi en ajoutant au charbon du carbonate de baryte, matière facile à transformer en cyanure, obtient-on une prompte cémentation.

578. Composition et propriétés de l'acier. — L'acier est intermédiaire par sa composition entre le fer et la fonte blanche ordinaire. Il contient environ 0,7 pour 100 de carbone, tandis que le fer n'en contient que 2 à 3 millièmes; il renferme en outre d'autres matières qui ne paraissent pas essentielles, ce sont des traces d'azote, de soufre, de phosphore, de silicium et de quelques métaux; il faut remarquer en effet que le fer contient lui-même des quantités tout aussi appréciables

de ces diverses matières et qu'il est même possible d'obtenir des aciers en contenant moins que le fer.

L'acier fond à une température supérieure à celle de la fonte, mais d'autant plus facilement qu'il est plus carburé ; il est malléable à chaud et à froid, un peu plus dur que le fer, mais il se lime facilement quand il a été recuit. Chauffé près de son point de fusion, il devient pulvérulent ; aussi éprouve-t-on de la difficulté à le souder soit avec lui-même, soit avec le fer ; mais s'il est peu carburé, on le soude facilement.

Sa propriété caractéristique est de devenir extrêmement dur et cassant lorsqu'on le refroidit brusquement après l'avoir chauffé au rouge cerise. La dureté croît avec la rapidité du refroidissement, mais il est possible de la diminuer en le réchauffant progressivement (recuit) ; il reprend alors de l'élasticité. Pendant le recuit, l'acier poli prend une coloration particulière suivant le degré de température où on le porte, et l'on peut se régler sur cette coloration pour obtenir un degré de dureté convenable pour un usage déterminé. A 225 degrés il devient jaune pâle, jaune foncé à 258, pourpre à 250, violet à 265, et bleu à 322. Si on continue à le chauffer jusqu'au rouge, il perd tous les effets de la trempe primitive.

La densité de l'acier est d'environ 7,7 mais elle diminue par la trempe. Il est plus tenace et plus élastique que le fer ; sa cassure est grenue, son grain uniforme ; l'acier non trempé est tellement sonore, qu'on peut l'employer pour la confection des cloches.

CHAPITRE XII

PROBLÈMES DE CHIMIE

I

I. *Combien un kilogramme de bioxyde de manganèse pur fournira-t-il de grammes d'oxygène par la calcination?*

Solution. — La formule de la réaction (36) est $3\text{MnO}^2 = \text{Mn}^2\text{O}^3 + \text{O}^2$. (On a de plus $\text{Mn} = 28$, $\text{O} = 8$). Cette formule exprime qu'un poids de bioxyde de manganèse égal à $3(28 + 16) = 132$ grammes, par exemple, peut céder par la chaleur 16 grammes d'oxygène ($\text{O}^2 = 16$). On fera donc le raisonnement suivant :

Si 132 grammes de MnO^2 donnent.	16 grammes d'oxygène.			
1 — — donnera.	$\frac{16}{132}$	—		
1000 — — donneront.	$\frac{1600}{132}$	—		
d'où			R = 121 ⁵ / ₆ .	

II. *Combien faudra-t-il calciner de bioxyde de manganèse pur pour obtenir 250 grammes d'oxygène?*

Solution. — Puisque

132 grammes de MnO^2 donnent.	16 grammes d'oxygène,			
$\frac{132}{16}$ — — donneront.	1	—		

Par conséquent, 250 grammes d'oxygène seront fournis par $\frac{132 \times 250}{16}$ gr. de bioxyde de manganèse; d'où $R = 2^{\text{r}},0023$.

III. *Combien faudra-t-il calciner de bioxyde de manganèse pour obtenir un mètre cube d'oxygène mesuré à 0° et sous la pression de 760^{mm}?*

Solution. — Ce problème se ramène facilement au précédent : un litre d'oxygène à 0° et sous la pression de 760 millimètres pèse (57) $1^{\text{r}},295 \times 1,1056 = 1^{\text{r}},450$. Par conséquent, 1 mètre cube de ce gaz

pèsera 1^k,430. Le problème à résoudre est donc celui-ci : trouver le poids de bioxyde de manganèse qu'il faut calciner pour obtenir 1^k,430 de gaz oxygène.

Si 132 grammes de MnO^s donnent. 16 grammes d'oxygène,
 $\frac{132}{16}$ — — — donneront. 1 — —

Par conséquent, 1430 grammes exigeront $\frac{132}{16} \times 1430$ grammes,
 $R = 11^k791$.

IV. Combien faudra-t-il décomposer de chlorate de potasse pour obtenir 100 litres d'oxygène mesurés sur la cuve à eau à la pression de 754^{mm} et à la température de 20°? La tension maxima de la vapeur d'eau à 20° est de 17^m,31; le coefficient de dilatation du gaz 0,00367.

Solution. — On cherchera d'abord le poids de ces 100 litres d'oxygène. Le poids d'un litre d'air dans les circonstances de l'expérience est

$$\frac{1,293(754 - 17,31)}{(1 + 0,00367 \times 20)760}$$

Le poids du litre d'oxygène sera donc :

$$\frac{1,293(754 - 17,41)}{(1 + 0,00367 \times 20)760} \times 1,1056 = 1,297,$$

et 100 litres pèseront 100 fois plus, soit 129,7.

Par conséquent, on est amené à chercher le poids de chlorate de potasse qui peut fournir en se décomposant 129^{gr},7 d'oxygène.

La formule de la décomposition du chlorure de potasse est :



les équivalents du chlore, de l'oxygène et du potassium sont $\text{K} = 39,0 = 8\text{Cl} = 35,5$. La formule KO,ClO^s représente donc en poids

$$\begin{array}{cccc} 39 & + & 8 & + & 35,5 & + & 40 & = & 122,5. \\ \text{K} & & \text{O} & & \text{Cl}, & & \text{O}^s & & \end{array}$$

Elle montre donc que 122^{gr},5 de chlorate de potasse peuvent fournir $6 \times 8 = 48$ grammes d'oxygène.

Par conséquent, $\frac{122,5}{48}$ en fourniront 1 gramme,

et $\frac{122,5}{48} \times 129,7$ fourniront le poids de l'oxygène demandé.

$$R = 551 \text{ grammes}$$

V. On veut préparer avec de la grenaille de fer et de l'acide sulfurique assez de gaz hydrogène pour remplir un ballon de 100 mètres de capacité. On demande :

1° Le poids de fer et d'acide sulfurique concentré qu'il faudra employer :

2° En supposant que, dans cette préparation, on se serve d'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau, et qu'on mette le mélange d'acide et de fer dans des tonneaux d'un hectolitre remplis seulement aux deux tiers ; combien faudra-t-il réunir de ces tonneaux pour cette préparation ? La densité du fer est 7,8 ; celle de l'acide concentré 1,86 (on négligera la contraction éprouvée par l'acide dans son mélange avec l'eau).

3° Quel sera le poids de sulfate de fer en cristaux qu'on pourrait retirer des tonneaux par évaporation du liquide ?

Solution. — 1° On calculera d'abord le poids de l'hydrogène qu'il faut obtenir, en supposant, pour plus de simplicité, le gaz sec et à 0° ; un mètre cube d'hydrogène pèse alors $1^k,29 \times 0,06926 = 0,089$, par conséquent 100 mètres cubes pèsent $8^k,90$. On a donc à calculer le poids de fer et d'acide nécessaire pour cette opération, représentée par la formule :



Comme $\text{Fe} = 28, \text{H} = 1, \text{SO}^5, \text{HO} = 49$, on voit que 28 kilogrammes de fer et 49 kilogrammes d'acide sulfurique produiront 1 kilogramme d'hydrogène. Par conséquent, pour obtenir $8^k,9$ d'hydrogène, il faudra employer $28 \times 8,9$ kilogrammes de fer et $49 \times 8,9$ d'acide concentré (SO^5, HO).

Soit $249^k,2$ de fer, et $436,1$ d'acide sulfurique.

2° Le volume du fer nécessaire à l'opération, exprimé en litres, est $\frac{249,2}{7,8} = 32$ litres environ, celui de l'acide est $\frac{456,1}{1,86} = 254^k,5$ environ. Il faudra ajouter à cet acide 2545 d'eau ; le volume total de la matière sera donc

Fer.	52,0
Acide.	254,5
Eau.	2545,0
	2611,5

La capacité des tonneaux est, d'après l'énoncé, les $\frac{3}{2}$ de celle du

liquide, ou d'environ 5917 litres; en négligeant les 17 litres, on voit qu'il faudra 59 tonneaux d'un hectolitre pour cette opération.

3° La formule du sulfate de fer cristallisé est $\text{FeO}, \text{SO}_5 + 7\text{HO}$; un équivalent de ce corps qui pèse 139 $\left(\frac{28+0+40+65=139}{\text{Fe O } 5\text{O}_5 7\text{HO}}\right)$ prend naissance pour un équivalent ($\text{H}=1$) d'hydrogène dégagé; par conséquent, dans la préparation de 8^k,9 d'hydrogène, il se formera $139 \times 8,9$ kilogrammes de sulfate de fer en cristaux, soit 1257^k,4.

Les indications qui précèdent suffisent pour montrer la marche à suivre pour résoudre tous les problèmes relatifs au calcul des poids sous lesquels il faut faire réagir les corps pour obtenir un poids ou un volume d'une substance déterminée, ou tous les problèmes inverses.

II

Lorsque, dans une réaction simple, plusieurs gaz prennent naissance, leurs volumes sont nécessairement entre eux dans les rapports de volumes simples, immédiatement fournis par la simple inspection de la formule. Il suffira donc de déterminer le volume de l'un d'eux pour connaître le volume des autres ou le volume total. C'est ce que montre le problème suivant :

PROBLÈME. — *Calculer le volume de gaz mesuré à zéro et sous la pression de 760^{mm} que peut dégager l'inflammation de 1 kilogramme de poudre ordinaire.*

Solution. — La formule théorique de la poudre ordinaire est :



Elle exprime que, pour 1 équivalent d'azote, Az, il se produit 5 équivalents d'acide carbonique, ou, autrement, que le volume de l'acide carbonique est triple de celui de l'azote (436); il suffira donc de calculer le volume de l'azote dégagé par 1 kilogramme de poudre.

L'équivalent de l'azotate de potasse est égal à 101, et dans la poudre 101 de salpêtre sont mélangés à 16 de soufre et à 18 de charbon; par conséquent, 49 grammes d'azote sont fournis par un poids de poudre égal à $101 + 16 + 18 = 135$.

Si 135 kilogrammes de poudre donnent. . . 14 kilogrammes d'azote,
1 — — — — — donnera. . . $\frac{14^k}{135}$, soit 105^{gr},7.

On passera de là au volume de l'azote, en divisant 105^{gr},7 par le poids

d'un litre d'azote dans les circonstances de l'expérience, 1^{er},245. On obtiendra ainsi 85 litres environ.

Le volume total du gaz dégagé sera donc égal à $4 \times 85 = 332$ litres.

Remarque. — On obtiendrait de la même manière le volume à une autre température et à une autre pression, en divisant le poids de l'azote par le poids p du litre de ce gaz dans les circonstances de l'expérience $\left(p = \frac{1+t}{1,293} \times \frac{H}{760} 0,9714\right)$ et en quadruplant le volume.

III

Le problème précédent, et tous ceux où l'on cherche le volume des gaz produits dans une réaction, peuvent être rapidement résolus au moyen des remarques suivantes. Dans nos formules, Az,CO² et II, par exemple, représentent nécessairement les mêmes volumes (436), c'est-à-dire que les volumes de 1 gramme d'hydrogène, de 14 grammes d'azote et de 22 grammes d'acide carbonique, sont les mêmes dans des circonstances identiques de température et de pression; par conséquent il suffit de calculer une fois pour toutes le volume de gaz correspondant à 1 gramme d'hydrogène; on aura ainsi les volumes d'azote et d'acide carbonique contenus dans les poids équivalents de ces corps.

Un litre d'hydrogène à 0 et sous la pression de 760, pèse 1^{er},295 \times 0,06926 soit 0^{er},089, par conséquent 1 gramme d'hydrogène correspond à $\frac{1}{0,089} = 11^{\text{m}}, 2$ environ.

On voit donc que

135 de poudre, qui contiennent 14 grammes d'azote, fourniront 11^{m},2} d'azote,

1 kilogramme en fournira $\frac{1000}{135} \times 11,2 = 85$ litres.

Si l'on demandait de trouver le volume dégagé par ce kilogramme de poudre, en supposant ce volume mesuré à T et sous la pression de H millimètres, on remarquerait que le volume d'un gaz à T et sous la pression de H s'obtient en multipliant son volume à zéro par le binôme de dilatation, et par le rapport inverse des pressions.

$$V_T = V_0(1 + \alpha T) \frac{760}{H}.$$

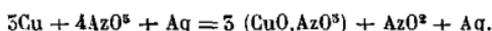
Toutefois, le volume de gaz contenu dans un équivalent des divers corps simples ou composés n'est pas toujours de 11^{m},2, L'oxygène, re-}

présentant un volume deux fois plus petit que H, ne contiendra sous le poids de 8 grammes que la moitié de 11^l,2, soit 5^l,6; tandis que l'acide chlorhydrique (HCl = 35,5), qui représente un volume deux fois plus grand que H, contiendra nécessairement sous son poids équivalent un volume de 22^l,4 (mesurés, bien entendu, à 0° et sous la pression de 760 millimètres).

Pour bien fixer les idées sur l'emploi des considérations qui précèdent, nous résoudrons encore les deux problèmes suivants :

PROBLÈME. — *Trouver le volume de gaz bioxyde d'azote que fournirait 1 kilogramme de cuivre traité par une quantité suffisante d'acide azotique. Le gaz étant supposé recueilli sur la cuve à eau, à la température de 20° et sous la pression de 750 millimètres. Tension maxima de la vapeur d'eau à 20°, 17^{mm},3. Équivalent du cuivre, 52.*

Solution. — La formule de réaction est



Elle exprime que 3 équivalents, soit 96 grammes de cuivre, donnent 1 équivalent de bioxyde d'azote ou 14 grammes, correspondant à 22^l,4 (puisque AzO² exprime dans nos formules un volume double H), si l'on suppose le gaz sec et mesuré à 0° sous la pression de 760 millimètres.

Si	96 grammes de cuivre donnent, . . .	22 ^l ,4 de bioxyde d'azote,
	1000 —	ne donneront. . .
		$\frac{1000}{96} \times 22^{\text{l}},4$, soit 234 ^l ,5.

Pour passer de là au volume x mesuré sur la cuve à eau à 20°, et sous la pression extérieure de 760, on effectuera le calcul indiqué par la formule connue

$$x = 233^{\text{l}},3 \times (1 + 0,00367 \times 20) \times \frac{760}{760 - 17,3}$$

dans laquelle 17^{mm},3 représentent la tension maxima de la vapeur d'eau à 20°.

PROBLÈME. — *Calculer le volume de gaz oxygène que fournirait 1 kilogramme de chaux soumis au rouge à l'action d'un courant de chlore. Le gaz est mesuré à 0° et sous la pression de 760. L'équivalent du calcium est 20.*

Solution. — La formule de la réaction est



Elle montre que 28 de chaux donnent 8 grammes d'oxygène, soit

51,6 d'oxygène, puisque $O = 8$ représente dans nos formules un volume moitié de celui que représente $H = 1$.

Si 28 grammes de chaux donnent. . . . 511,6 d'oxygène,
1000 — donneront. . . $\frac{1000}{28} \times 511,6 = 200$ litres.

On calculerait facilement le volume dans toute autre circonstance de température et de pression.

IV

SUR QUELQUES PROBLÈMES EXIGEANT L'EMPLOI DES ÉQUATIONS.

Lorsque la séparation de certains corps solides ou gazeux mélangés présente des difficultés particulières, on peut déterminer leur proportion en engageant les éléments du mélange dans de nouvelles combinaisons. Les variations de poids et de volumes qu'ils éprouvent alors fournissent en général des équations de conditions suffisantes pour trouver leur proportion.

PROBLÈME. — *Un mélange de chlorure et de bromure d'argent pèse p; réduit par l'oxygène, il laisse un poids p' d'argent; quelle est la proportion des deux composés dans le mélange?*

Équivalents : Cl = 35,5, Br = 80. Ag = 108.

Solution. — Soient x et y les poids respectifs de chlorure et de bromure d'argent, on a d'abord l'équation

$$(1) \quad x + y = p.$$

Par l'action de l'hydrogène, on ramène les deux composés à l'état d'argent; l'équivalent du bromure d'argent étant 108 et celui du chlore 35,5, on voit qu'un poids 143,5 de chlorure d'argent donne 108 d'argent; on verrait de même que 188 de bromure donnent 108 d'argent; le poids de l'argent sera donc lié au poids x et y par l'équation

$$(2) \quad \frac{108}{143,5} x + \frac{108}{188} y = p'.$$

Ces deux équations suffisent pour déterminer x et y .

Application. $p = 960^m$, $p' = 648^m$. *Rép.* $x = 574$, $y = 376$.

PROBLÈME. — *Un mélange de chlorure de potassium et de sodium bien*

desséché a un poids égal à p . On le traite par un excès d'acide sulfurique, et, après avoir chassé l'excès d'acide, on trouve que le poids des sulfates est p' : déduire de ces données le poids des métaux contenus dans le mélange.

Équivalents : $\text{Cl} = 35,5$, $\text{SO}^2 = 40$, $\text{Na} = 23$, $\text{K} = 39$, $\text{O} = 8$.

Solution :

23 de sodium donnent $23 + 35,5 = 58,5$ de chlorure
 et $23 + 8 + 40 = 71$ de sulfate de soude,
 39 de potassium donnent $39 + 45,5 = 74,5$ de chlorure
 et $39 + 8 + 40 = 87$ de sulfate de potasse.

On pourra donc écrire les deux équations suivantes, dans lesquelles x et y représentent le poids respectif du sodium et du potassium.

$$(1) \quad \frac{58,5}{25}x + \frac{74,5}{59}y = p,$$

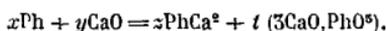
$$(2) \quad \frac{71}{22}x + \frac{87}{59}y = p'.$$

Application. — $p \times 1330^{\text{mm}}$, $p' = 1580$. Rép. $x = 250$, $y = 390$.

On peut aussi se servir des équations pour déterminer les coefficients des formules chimiques qui représentent des réactions compliquées ; en voici un exemple :

PROBLÈME. — Trouver la formule de la réaction du phosphore et de la chaux à une haute température, en supposant qu'on ait constaté qu'il se produit dans cette circonstance du phosphore de calcium PhCa^2 et du phosphate tribasique de chaux $3\text{CaO}, \text{PhO}^3$.

Solution. — La formule de la réaction sera :



Les équations de condition s'obtiennent en exprimant que les quantités de phosphore, de calcium et d'oxygène sont les mêmes dans les deux membres de cette équation. On aura donc pour trouver les quatre inconnues, les trois équations suivantes :

$$(1) \quad x = z + t \text{ (équation relative aux quantités de phosphore),}$$

$$(2) \quad y = 2z + 3t \text{ (— de calcium),}$$

$$(3) \quad y = 8t \text{ (— d'oxygène).}$$

Le problème est donc indéterminé, et il devait en être ainsi, puisque les valeurs des coefficients n'expriment en définitive que des rapports entre les nombres des équivalents des substances qu'il faut faire réagir.

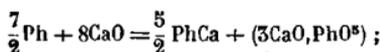
Posons $t=1$, par exemple, les trois équations deviendront :

$$\begin{array}{l} (1) \qquad \qquad \qquad x = z + 1, \\ (2) \qquad \qquad \qquad y = 2z + 3, \\ (3) \qquad \qquad \qquad y = 8; \end{array}$$

d'où l'on tire facilement :

$$y = 8, \quad z = \frac{5}{2}, \quad x = \frac{7}{2}.$$

La formule de la réaction est donc :



ou, en multipliant tous les coefficients par deux, pour faire disparaître les fractions :



Voici maintenant quelques problèmes relatifs aux mélanges gazeux résolus par l'usage des équations.

PROBLÈME. — *En faisant passer de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge, on obtient un mélange composé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Si l'on suppose que 100 volumes du mélange contiennent a d'acide carbonique, quelle sera la proportion des deux autres gaz?*

Solution. — Soit x le volume d'hydrogène et y le volume d'oxyde de carbone contenus dans les 100 volumes du mélange, on aura :

$$(1) \qquad \qquad \qquad x + y = 100 - a.$$

Si l'on exprime que le volume de l'oxygène uni au carbone provenant de l'eau décomposée est nécessairement moitié de celui de l'hydrogène, on aura :

$$(2) \qquad \qquad \qquad \frac{x}{2} = a + \frac{y}{2}.$$

Puisque l'acide carbonique contient son volume d'oxygène, et l'oxyde de carbone la moitié, des équations (1) et (2) on tirera facilement :

$$x = \frac{100 + a}{2}, \quad y = \frac{100 - 3a}{2}.$$

PROBLÈME. — *100 volumes d'un mélange d'hydrogène protocarboné,*

d'hydrogène bicarboné, d'hydrogène et d'azote mélangés de 200 volumes d'oxygène, ont donné, après le passage de l'étincelle, un résidu de 135 volumes, dont 80 sont absorbables par la potasse et 45 par le phosphore à chaud; déduire de ces données la composition du mélange.

Solution. — Soit x le volume de la protocarbure, y celui de bicarbure, z le volume de l'hydrogène, t celui de l'azote, on a

$$x + y + z + t = 100.$$

La valeur de t se déduit facilement de la remarque suivante : les 135 volumes de résidu traités successivement par la potasse et le phosphore laissent absorber 80 volumes d'acide carbonique et 45 volumes d'oxygène; il reste donc 10 volumes qui sont nécessairement de l'azote : donc $t=10$.

L'équation primitive devient donc :

$$x + y + z = 90.$$

Si l'on exprime 1° que l'hydrogène protocarboné donne, lorsqu'on le brûle par l'oxygène, son volume d'acide carbonique; l'hydrogène bicarboné, le double, on obtiendra une seconde équation :

$$x + 2y = 80.$$

2° Que l'hydrogène protocarboné absorbe le double de son volume d'oxygène; l'hydrogène bicarboné, le triple, pour se transformer en eau et acide carbonique; l'hydrogène, la moitié, pour donner de l'eau seulement, et qu'il a été employé en tout (200 — 45) d'oxygène, on obtiendra une troisième équation :

$$2x + 3y + \frac{z}{2} = 135,$$

d'où l'on déduit facilement :

$$z = 50, \quad y = 20, \quad x = 40.$$

Remarque. — Les raisonnements qui précèdent sont généraux, et par conséquent peuvent servir quand il s'agit de déterminer la composition d'un mélange gazeux composé de trois gaz combustibles. On voit en effet que le volume du mélange fournit la première relation; le volume de l'acide carbonique formé, la deuxième; le volume d'oxygène employé, la troisième. Si dans le problème ci-dessus nous avons pris quatre gaz, c'est que le volume de l'un d'eux, l'azote, pouvait se trouver directe-

ment en mesurant un résidu. On pourrait cependant obtenir une quatrième relation en mesurant le mélange gazeux, placé sur le mercure après l'explosion, dans une éprouvette graduée chauffée au bain d'huile, à 150° par exemple, parce que l'augmentation de volume ne serait pas due seulement à la dilatation du gaz, mais à la vaporisation de l'eau formée. Le volume de celle-ci formerait une relation nouvelle pour déterminer le volume d'un quatrième gaz combustible.

V

On a quelquefois à résoudre des problèmes sur la solubilité des gaz dans les liquides; nous en donnerons ici plusieurs exemples; mais avant de les aborder, il est nécessaire d'entrer dans quelques détails sur les lois de la solubilité.

Nous avons dit (52), 1° que le *coefficient de solubilité* est le volume de gaz, mesuré à 0° et sous la pression de 760^{mm}, qui se dissout à une température donnée dans un litre d'un liquide déterminé, en contact avec une atmosphère de gaz maintenu à la pression constante de 760^{mm}: ce coefficient varie d'ailleurs avec la température à laquelle s'effectue la dissolution; 2° que la quantité de gaz dissoute dans un même liquide et à une même température est proportionnelle à la pression sous laquelle a lieu la dissolution.

Soit donc t la température invariable à laquelle on opère, c le coefficient de solubilité dans un liquide donné du gaz sur lequel on expérimente, et n le nombre d'atmosphères qui mesure la pression sous laquelle s'effectue la dissolution; chaque litre de liquide dissoudra donc une quantité de gaz dont le volume est nc à température de 0° et sous la pression de 760^{mm}; sous la pression de n 760, ce volume deviendrait égal à c , d'après la loi de Mariotte; d'où résulte que le coefficient de solubilité peut aussi se définir: *le volume constant de gaz que l'on obtiendrait en mesurant le gaz dissout dans un litre de liquide, sous la pression à laquelle a eu lieu la dissolution.*

Cette nouvelle définition, qui contient implicitement la première loi de la solubilité, est d'un emploi très-commode dans les calculs.

Nous avons supposé que la dissolution s'effectuait au contact d'une atmosphère à pression constante; il est bien évident que si la pression était variable (comme dans le cas d'un liquide en contact d'un volume déterminé d'un gaz soluble), on pourrait toujours supposer que la dissolution s'est effectuée à une pression constante précisément égale à la

pression finale; car le liquide ne dissolvant plus le gaz à partir de ce moment, il en contient la quantité qu'il peut dissoudre sous cette même pression. Ces diverses remarques vont nous permettre de résoudre facilement les problèmes suivants.

PROBLÈME. — *On introduit dans une éprouvette graduée, placée sur la cuve à mercure, un volume v de gaz mesuré à T° et sous la pression de H millimètres, et un volume V d'eau purgée d'air. Après un certain temps, il reste dans l'éprouvette un volume v' de gaz sous la pression H' à la même température T° ; déduire de cette expérience le coefficient de solubilité du gaz dans l'eau pour cette température.*

Solution. — Le volume du gaz dissous dans l'eau, mesuré à la pression finale H' , serait, d'après ce qui vient d'être dit plus haut, égal à Vc ; celui qui reste au-dessus du liquide est par hypothèse v' sous la même pression. Comme la même masse gazeuse occupait primitivement le volume v sous la pression H , on aura, en appliquant la loi de Mariotte, la relation :

$$\frac{v' + Vc}{v} = \frac{H}{H'}$$

d'où l'on tirera facilement la valeur de c .

Remarque. — Si la température (T) à laquelle on détermine le coefficient de solubilité diffère de la température (t) à laquelle on mesure le volume primitif du gaz, l'expression précédente se complique un peu. Il est évident alors que le problème à résoudre est celui-ci : Connaissant le volume v d'une masse gazeuse à t° et sous la pression H , déterminer son volume ($v' + Vc$) à la température T et sous la pression H' . Ce problème, résolu dans tous les traités de physique, conduit à la relation

$$\frac{v' + Vc}{v} = \frac{H(1 + \alpha T)}{H' 1 + \alpha t}$$

PROBLÈME. — *Dans un vase de volume V , et primitivement plein d'air atmosphérique à la pression de 760^{mm}, on introduit un volume v d'eau saturée d'acide carbonique à la pression de l'atmosphère, et on ferme hermétiquement le vase. Une portion de l'acide carbonique s'échappe du liquide, tandis que de l'air contenu dans le vase au-dessus du liquide se dissout partiellement dans celui-ci, l'équilibre établi, quelle sera la pression dans l'intérieur du vase?*

Solution. — On sait que chaque gaz se dissout comme s'il était seul dans le mélange : désignons par x , y et z les pressions finales de l'acide carbonique, de l'azote et de l'oxygène dans l'atmosphère qui surmonte

le liquide, c , c' et c'' les coefficients de solubilité des trois gaz précédents à la température à laquelle on opère. Le raisonnement suivant permettra de déterminer chacune des trois communes.

Le volume de l'acide carbonique contenu primitivement dans l'eau est Vc à la pression de 760^{mm}; à la fin de l'expérience, il reste dans le liquide le même volume Vc à la pression x , et au-dessus un volume $(V-v)$ à la même pression. On aura donc en appliquant la loi de Mariotte :

$$(1) \quad \frac{vc}{(V-v)+vc} = \frac{x}{760}$$

d'où l'on tirera x .

Le volume primitif de l'azote peut être considéré comme égal à $(V-v)$, si l'on suppose que la pression de ce gaz est de $\frac{4}{5}760$. A la fin de l'expérience, ce gaz occupera un volume $(V-v)$ à la pression y au-dessus du liquide, et la quantité contenue dans le liquide sera vc' à la même pression y ; d'où l'on déduira la relation :

$$(2) \quad \frac{(V-v)}{(V-v)+vc'} = \frac{y}{\frac{4}{5}760} = \frac{5y}{4 \times 760}$$

qui donne la valeur de y .

La valeur de z pour l'oxygène se déduirait de la relation

$$(3) \quad \frac{V-v}{(V-v)+vc''} = \frac{z}{\frac{4}{5}760} = \frac{5z}{760}$$

qu'on établirait de la même manière que la précédente.

La pression du mélange étant égale à la somme des pressions qu'exercerait chaque gaz, s'il était seul, on aura pour cette pression finale P.

$$P = x + y + z.$$

PROBLÈME. — Dans une éprouvette graduée, placée sur le mercure et contenant un volume V d'eau purgée d'air, on introduit un volume V' d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone mesuré à la pression H' . Après un certain temps, le volume du gaz se trouve réduit à V_1 sous la pression H_1 . Déduire de ces données et de la connaissance des coefficients de solubilité des deux gaz c et c' à la température à laquelle on opère, la composition du mélange.

Solution. — Soient x et y les volumes de l'acide carbonique et de

l'oxyde de carbone supposés mesurés à la pression H' , on aura d'abord l'équation.

$$(1) \quad x + y = V'.$$

On peut supposer que le mélange restant à la fin de l'opération contienne son propre volume d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, le premier à la pression z et le second à la pression t , à la condition toutefois que la somme de ces pressions soit égale à H' , on aura donc :

$$(2) \quad z + t = H'.$$

Comme le liquide contient à la fin de l'expérience un volume V_c d'acide carbonique supposé mesuré à la pression z , et qu'il en reste dans l'éprouvette au-dessus du liquide un volume V' , à la même pression, on aura, en appliquant la loi de Mariotte :

$$(5) \quad \frac{x}{V_1 + V_c} = \frac{z}{H'}.$$

Le même raisonnement conduirait pour l'oxyde de carbone à la relation :

$$(4) \quad \frac{y}{V_1 + V_c'} = \frac{t}{H'}.$$

On a donc ainsi, entre les quatre inconnues, quatre équations du premier degré qui permettront toujours de résoudre le problème.

PROBLÈMES DIVERS.

1° On chauffe 1 gramme d'un mélange de bicarbonate et de carbonate neutre de soude dans un ballon muni d'un tube abducteur qui se rend sous une couche graduée (comme dans l'analyse de l'eau oxygénée), et l'on constate qu'il se dégage 80 centimètres cubes de gaz carbonique mesurés à 15° et sous la pression de 750^{mm}; quelle est la proportion du bicarbonate de soude contenue dans le mélange?

La surface de l'eau est recouverte d'une couche d'huile pour empêcher la dissolution de l'acide carbonique, qu'on supposera sec, dans la cloche où on le mesure.

2° On introduit dans un petit ballon de l'azotate de potasse, de la potasse caustique et un mélange de limaille de zinc et de fer; il se dégage

de l'ammoniaque. Expliquer la réaction. En supposant qu'on opère sur 1^g,010 d'azotate de potasse impur, et qu'on recueille l'ammoniaque dans 10 centimètres cubes d'une liqueur normale d'acide sulfurique contenant 49 grammes d'acide sulfurique par litre, on trouve que cette liqueur, qui exigeait primitivement un volume de liqueur alcaline mesuré par 120 divisions d'une certaine burette, n'en exige plus maintenant que 24; quel est titre de l'azotate?

5° Dans un appareil à hydrogène contenant 1^g,1 de zinc et un excès d'acide sulfurique étendu, on verse une dissolution contenant 2^g,175 d'azotate de soude. Calculer le volume de gaz hydrogène qui se dégagera dans cette expérience, en supposant qu'on le mesure sur la cuve à eau à la température de 15° et sous la pression extérieure de 758? Tension maxima de la vapeur d'eau, $f=12^m,8$. [On supposera que l'acide azotique se transforme intégralement en ammoniaque.]

4° On traite 5 grammes de bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, et l'on recueille le chlore qui se dégage dans une dissolution d'ammoniaque. Quel est le volume d'azote mis en liberté, en supposant qu'on le mesure à 15°, sous la pression de 760 : On supposera le gaz sec, pour plus de simplicité. Pourrait-on utiliser cette réaction pour le dosage des manganèses du commerce?

5° Quel est le poids de chlorate de potasse qu'il faudrait ajouter à 1 gramme de fer dissous dans l'acide chlorhydrique en excès, pour le transformer en perchlorure de fer?

6° On fait passer un courant de chlore jusqu'à refus dans de l'eau, tenant en suspension du phosphore d'hydrogène solide. Que se produira-t-il et comment du poids des corps formés pourra-t-on déduire la composition du phosphore solide?

7° Sachant que 1^g,260 de phosphore solide traité par l'acide azotique donnent 2^g,850 d'acide phosphorique, déterminer la composition de ce corps.

8° Combien un gramme de phosphore solide calciné avec du cuivre métallique donnera-t-il de centimètres cubes de gaz hydrogène ramenés à 0° et sous la pression de 760^{mm}.

(Les trois expériences qui précèdent sont celles que M. P. Thenard utilisées pour déterminer la composition du phosphore solide.)

9° Dans une éprouvette remplie de mercure, on brise une petite ampoule contenant 0^g,550 de phosphore liquide, et l'on expose l'éprouvette à l'action prolongée des rayons solaires. Le phosphore liquide se transforme en phosphore solide et en phosphore gazeux, qui occupe a

10° et sous la pression de 750^{mm} un volume de 138^{cc},5. Déduire de cette expérience la composition du phosphure liquide.

On suppose connues la composition du phosphure solide et la densité du phosphure gazeux ($D = 1,184$).

(C'est de cette manière que la composition du phosphure liquide a été déterminée par M. P. Thenard.)

10° En supposant que le gaz acide carbonique dégagé par 2 kilogrammes de bicarbonate de soude pur se trouve renfermé dans un espace résistant de deux litres de capacité, à la température de 10°, quel serait le volume d'acide maintenu liquide par la pression du gaz?

Tension de l'acide carbonique à 10° 45 atmosphères.

Densité de l'acide carbonique liquide à 10° 0,868.

11° Un kilogramme d'acide oxalique étant donné, combien en obtiendrait-on d'oxyde de carbone sec à 11°, et sous la pression de 758^{mm}, en le traitant par l'acide sulfurique concentré? On suppose l'expérience faite avec de l'acide oxalique du commerce. La tension maxima de la vapeur à 11° est 9^{mm}, 79.

(Concours général de 1858, *Mathématiques spéciales.*)

12° Un kilogramme d'azotate de potasse étant donné, combien faut-il de carbone pour en convertir l'oxygène en acide carbonique?

Combien produira-t-on de carbonate sec en poids?

Combien d'azote en volume, le gaz supposé sec à 10° et à 752^{mm}?

Combien d'acide carbonique libre en volume sous les mêmes conditions?

(Concours général de 1858, *Seconde scientifique.*)

13° Combien faut-il de zinc et d'acide sulfurique pour produire 100 mètres cubes d'hydrogène, mesurés sur l'eau, à la pression de 766^{mm} à 22°? La tension de la vapeur d'eau à cette température est de 19^{mm},66.

(Concours général de 1859, *Mathématiques spéciales.*)

14° Étant donnés 25 grammes de protochlorure de mercure, combien faut-il de litres de chlore à 15° et sous la pression de 765^{mm} pour le convertir en bichlorure?

(Concours général de 1859, *Seconde scientifique.*)

15° Tout l'azote contenu dans un mètre cube d'air humide à 10° et à 750^{mm} étant converti en cyanure de baryum, par son passage sur de la baryte chauffée au rouge avec un charbon, on demande :

Combien il se produit de cyanure de baryum?

Combien le cyanure de baryum, étant converti en ammoniacque sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau à 300°, donne d'ammoniacque?

Combien cette ammoniacque étant convertie en acide azotique sous l'influence de la mousse de platine et d'un courant d'oxygène, donne d'acide azotique?

Combien cet acide azotique donnera d'azotate de potasse?

(Concours général de 1860, *Mathématiques spéciales*)

16° On demande quel est à 0° et sous la pression de 0^m,76, le volume de cyanogène que l'on peut extraire de 100 grammes de cyanure de mercure.

On demande, en outre, quel est le poids de chlorate de potasse qui pourrait, en se décomposant complètement, fournir assez d'oxygène pour transformer en acide carbonique tout le charbon de ce cyanogène.

On sait que la densité du cyanogène est 1,80. On sait que l'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui de l'azote est 14, celui du carbone 6, celui du mercure 100, celui du chlore 35,45, celui de l'oxygène 8, et celui du potassium 59.

(Concours général de 1861, *Mathématiques spéciales*.)

17° On demande quel est le poids de carbone qui peut convertir en oxyde de carbone 1 kilogramme de peroxyde de fer pur et sec; quel est le volume d'air à 100° et sous la pression de 0^m,77, qu'il faudrait employer pour convertir cet oxyde de carbone en acide carbonique à 10°, et sous la pression de 0^m,76, l'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui du fer 28, celui de l'oxygène 8, celui du carbone 6. Un litre d'air à 0° et sous la pression de 0^m,76, pèse 1^g,293, la densité de l'oxyde de carbone est 9,867, celle de l'acide carbonique 1,529, celle de l'oxygène 1,105.

(Concours général de 1862, *Seconde scientifique*.)

18° On a produit de l'hydrogène au moyen de 10 grammes de zinc pur, et on s'en est servi pour réduire à l'état métallique 1 gramme de bioxyde de cuivre; on demande combien les 10 grammes de zinc doivent fournir de gaz hydrogène en volume, ce gaz étant recueilli sur l'eau à la pression de 0^m,765, et à la température de 11°, la tension de la vapeur d'eau étant de 9^{mm},165. On demande de plus combien il est resté de ce même gaz en volume après la réduction de l'oxyde de cuivre, le gaz mesuré sur l'eau, sous la pression de 0^m,758, à la température de 26°, la tension de la vapeur d'eau étant de 24^{mm},988.

(Concours général de 1862, *Mathématiques spéciales*.)

19° A 1 litre de chlore gazeux et sec, à la pression de 710^{mm} et à la température de 0°, on ajoute une solution concentrée de potasse; il se forme du chlorure de potassium et du chlorate de potasse; on demande quel est le poids de chlore qui entre dans ces deux composés. La densité du chlore est 2,44.

(Concours général de 1862, *Seconde scientifique.*)

20° On demande quel est le volume oxygène qu'il faudrait ajouter à 100 litres d'air, ces gaz étant à 15° et à 750^{mm} de pression, pour que le rapport des poids de l'azote et de l'oxygène soit égal à celui qu'offrent ces mêmes éléments dans l'acide nitrique anhydre.

21° Les équivalents du lithium, du sodium, du potassium, du rubidium et du thallium, étant respectivement 7, 25, 59, 85, 124, 204, on demande combien 100 grammes de chacun de ces métaux fournissent d'hydrogène sec à 0° et à 0^m,76 par la décomposition de l'eau.

(Concours général de 1865, *Mathématiques spéciales.*)

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

Phénomènes physiques et chimiques..	1
Corps simples, corps composés.	2
Cohésion, affinité..	3
<i>De la cohésion ; cause qui la font varier.</i>	4
Cristallisation..	5
Isomorphisme..	8
Dimorphisme.	8
<i>Affinité, causes qui la font varier.</i>	9
Loi des proportions définies..	11
Distinction entre le mélange et la combinaison.	11
Loi des proportions multiples..	14
Lois de Gay-Lussac..	15
<i>Nomenclature chimique.</i>	16
Notations chimiques et équivalents.	23

CHAPITRE PREMIER

Oxygène. — Hydrogène. — Eau.

OXYGÈNE.

Préparation..	28
Propriétés.	29
Combustion..	31
Comburents. Combustibles	35

HYDROGÈNE.

Préparation..	54
Propriétés..	56
Applications.	58

EAU.

<i>Propriétés.</i>	41
Dissolution.	42
Loi de la dissolution du gaz.	42
Composition de l'eau.	44
De l'eau à la surface de la terre.	48
Gaz dissous dans l'eau ordinaire.	49
Matières solides dissoutes dans l'eau.	50
Eaux potables	51

CHAPITRE II

Azote. — Air.

AZOTE.

Préparation..	55
Propriétés..	55

AIR.

Expérience de Lavoisier.	55
Analyse de l'air..	58
Méthodes en volumes.	58
Méthodes en poids.	58
Détermination de la quantité d'eau et d'acide carbonique contenue dans l'air.	62
L'air est un mélange.	64

CHAPITRE III

Carbone. — Charbons naturels.

Diamant.	67
Graphite.	67

Anthracite.	67
Houille.	68

CHARBONS ARTIFICIELS.

Coke.	68
Charbon de cornue.	69
Charbon de bois.	69
Noir animal.	72
Noir de fumée.	73
Charbon de sucre.	73
Absorption des gaz par le charbon.	75
Conductibilité et combustibilité.	75
Propriétés chimiques.	76

CHAPITRE IV

Acide carbonique. — Oxyde de carbone.

ACIDE CARBONIQUE.

Préparation.	77
Propriétés.	77
Synthèse de l'acide carbonique.	84
État naturel.	86
Usages.	87

OXYDE DE CARBONE.

Préparation.	87
Propriétés.	89
Composition.	90

CHAPITRE V

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE. —
GAZ DE L'ÉCLAIRAGE. — DÉVELOPPE-
MENT SUR LA COMBUSTION.

<i>Hydrogène protocarboné.</i> — Préparation.	91
Propriétés.	92
Feu grisou.	92
<i>Hydrogène bicarboné.</i> — Préparation.	93
Propriétés.	94
<i>Gaz de l'éclairage.</i> — Historique.	95
Fabrication du gaz.	96
<i>Développement sur la combustion.</i> Chaleur dégagée dans la combustion.	96
Lumière dégagée dans la combustion.	99
Inflammation.	99

Lampe sans flamme.	100
Lampe de sûreté.	102
De la flamme.	105

CHAPITRE VI

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.
AMMONIAQUE.

<i>Protoxyde d'azote.</i>	107
Préparation.	107
Propriétés.	107
Analyse.	108
<i>Bioxyde d'azote.</i>	109
Préparation.	109
Propriétés.	110
Analyse.	111
<i>Acide hypoazotique.</i>	111
Préparation.	111
Propriétés.	111
<i>Acide azotique anhydre.</i>	112
<i>Acide azotique hydraté.</i>	114
Préparation.	114
Action sur les métalloïdes.	116
Action sur les métaux.	118
Composition.	121
Préparation industrielle.	122

AMMONIAQUE.

Préparation.	125
Propriétés.	124
Analyse.	125
Composition des sels ammoniacaux.	129

CHAPITRE VII

SOUFRE. SES COMPOSÉS.

<i>Soufre.</i>	151
Propriétés physiques.	151
Propriétés chimiques.	155
Extraction du soufre.	154
<i>Acides oxygénés du soufre.</i>	155
<i>Acide sulfureux.</i>	155
Préparation.	156
Propriétés.	157
Usages.	141
<i>Acide sulfurique.</i>	141
<i>Acide sulfurique anhydre.</i>	141
<i>Acide de Nordhausen.</i>	142
<i>Acide sulfurique ordinaire.</i>	145

Préparation.	145
Hydrates de l'acide sulfurique.	148
Action sur les métalloïdes.	149
Action sur les métaux.	149
Usages.	150
<i>Acide sulphydrique.</i>	151
Préparation.	151
Propriétés.	152
Analogies de l'acide sulphydrique.	154
Etat naturel.	155

CHAPITRE VIII

PHOSPHORE. — ARSENIC.

Préparation.	156
Propriétés.	157
Phosphore rouge.	159
Usages.	161
<i>Acide phosphorique.</i>	162
Préparation.	163
Acides phosphoriques hydratés.	165
<i>Acide phosphoreux</i>	164
<i>Acide hypophosphoreux.</i>	165
<i>Phosphures d'hydrogène.</i>	166
<i>Arsenic.</i>	170
<i>Acide arsénieux.</i>	170
<i>Acide arsénique.</i>	171
<i>Arséniure d'hydrogène.</i>	171

CHAPITRE IX

CHLORE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.
BROME. — IODE.

<i>Chlore.</i>	173
Préparation.	173
Propriétés.	174
Substitutions	180
Action du chlore sur les matières colorantes.	181
<i>Acide chlorhydrique.</i>	182
Préparation.	182
Propriétés.	185
Eau régale.	185
Composition	187
<i>Brome.</i>	187
<i>Iode.</i>	187

CHAPITRE X

<i>Classification des métalloïdes.</i>	190
--	-----

LIVRE II

CHAPITRE PREMIER

<i>Métaux et alliages.</i>	201
--------------------------------------	-----

CHAPITRE II

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DE L'EAU SUR
LES MÉTAUX. — OXYDES.

Action de l'oxygène.	218
Production de la rouille.	219
Préservation des métaux.	220
<i>Oxydes métalliques.</i>	221
Propriétés.	221
<i>Classification.</i>	227
Préparation.	229
<i>Principaux oxydes.</i>	250
Potasse.	250
Soude.	251
Chaux.	255
Chaux hydraulique. Ciments.	251

CHAPITRE III

ACTION DU SOUFRE SUR LES MÉTAUX.
SULFURES MÉTALLIQUES.

Action du soufre sur les métaux.	240
Sulfures.	241
Propriétés.	241
Classification.	245
Préparation.	246

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORE SUR LES MÉTAUX.
CHLORURES.

<i>Chlorures.</i>	249
Propriétés.	249
Préparation.	252
<i>Principaux chlorures.</i>	254
Chlorure de sodium. Sel marin.	254
Chlorure d'argent.	257

	Aluns.	317
	Sulfate d'alumine.	320
CHAPITRE V		
Généralités sur les sels. Lois de Berthollet.		239
CHAPITRE VI		
Composition des sels. Équivalents chimiques.		279
CHAPITRE VII		
<i>Carbonates</i>		292
Propriétés.		292
Composition.		294
De quelques carbonates.		295
<i>Potasses et soudes</i>		295
Carbonates de soude.		299
Carbonate de chaux.		301
Carbonate de plomb. Céruse.		304
CHAPITRE VIII		
SULFATES.		
Propriétés.		308
<i>Principaux sulfates</i>		313
Sulfate de soude.		315
Sulfate de chaux.		315
CHAPITRE IX		
AZOTATES.		
Propriétés.		322
<i>Principaux azotates</i>		325
Azotate de soude.		325
Azotate de potasse.		326
Nitrification.		327
Extraction du salpêtre.		327
Poudre.		329
Azotate d'argent.		354
CHAPITRE X		
<i>Reconnaitre le genre d'un sel ou plus généralement d'un composé métallique</i>		356
CHAPITRE XI		
Notions sommaires de métallurgie.		351
CHAPITRE XII		
Problèmes.		385

FIN DE LA TABLE.