

TRAITÉ
DE CHIMIE

MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE

PAR J. J. BERZELIUS

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR

PAR MM. ESSLINGER ET HOEFER

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION PUBLIÉE PAR M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

—
TOME TROISIÈME



PARIS

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET C^{IE}, LIBRAIRES

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE

RUE JACOB, N^o 56.

—
MÊME MAISON A LEIPZIG.

**TRAITÉ
DE CHIMIE.**

PARIS,
TYPOGRAPHIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,
RUE JACOB, 56.

α 1

†

TRAITÉ
DE CHIMIE

MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE,

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. HOEFER ET ESSLINGER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

TOME TROISIÈME.



PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT ROYAL DE FRANCE,

RUE JACOB, N° 56.

1847.

TRAITÉ DE CHIMIE.

SELS.

L'histoire des sels était désignée par les anciens chimistes sous le nom de *Halurgie*. Le nom générique de *sel* est dû au plus usuel et au plus connu de tous les sels, enfin à celui qui reçut plus tard, pour le distinguer des autres, le nom de *sel marin*.

Il fallut longtemps avant qu'on reconnût, dans la science, qu'il existe plusieurs sels. Les alchimistes regardaient le sel comme un élément qui, avec le soufre et le mercure, devait entrer dans la composition des métaux; en variant les proportions et les rapports de ces éléments, on pouvait, selon eux, transmuter les métaux les uns dans les autres. Peu à peu on s'aperçut de l'existence de divers sels; enfin, on constata la possibilité de former des sels par voie synthétique, ce qui conduisit insensiblement à la connaissance de la véritable nature de ces corps.

Il n'est pas facile de préciser, par une définition, ce que nous entendons par *sel*; car tous les corps simples peuvent donner naissance à cette classe de corps composés qui, en raison de leurs éléments et des propriétés si diverses qui les caractérisent, diffèrent pour la plupart extrêmement entre eux. Tant qu'on ne reconnut pas bien nettement la nécessité de définir un sel d'après sa composition, on comptait au nombre des sels tous les corps solubles cristallisables dans l'eau; beaucoup d'acides, le sucre, et plusieurs autres substances, étaient dans ce cas. Suivant *Bergman*, la cristallisation elle-même n'était pas le caractère nécessaire d'un sel; il comprit dans cette classe tout corps qui pouvait se dis-

soudre dans moins de 200 fois son poids d'eau ; c'est ce qui augmenta encore le nombre des corps auxquels on devait appliquer le nom de sels, et ces corps étaient les plus dissemblables. Il devint donc nécessaire de restreindre le sens de cette dénomination, en prenant pour base le mode de composition, sans tenir compte de la solubilité, qui ne devait plus être considérée comme la propriété indispensable d'un sel. Il en résulta cette définition très-simple : *Le sel est la combinaison d'un acide avec une base.* On croyait alors que le prototype des sels, le sel marin, se compose de soude et d'un acide, l'acide chlorhydrique. On ignorait encore que, par exemple, l'arséniate, le tungstate, le molybdate, etc., alcalins, quand on traite leurs solutions par le sulfure hydrique, donnent des composés salins, dans lesquels l'oxygène est remplacé par un égal nombre d'atomes de soufre. La simple définition, d'après laquelle un sel était la combinaison d'une oxybase avec un oxacide, ne suffisait donc plus ; mais comme les sulfures électropositifs reçurent le nom de sulfobases, et les sulfures électronégatifs celui de sulfacides (sulfides), la définition était encore applicable au cas cité ; on eut ainsi deux classes de sels, les oxy-sels et les sulfosels. Cependant on avait reconnu que la définition citée n'était nullement applicable au sel marin, le prototype des sels ; car on avait constaté que ce sel se compose de deux éléments, le sodium et le chlore. Il est vrai qu'on essayait, pendant très-longtemps, de faire considérer le sel marin, au moins en dissolution, comme une combinaison de soude avec l'acide chlorhydrique ; mais cette manière de voir fut à la fin rejetée, ainsi que je l'ai montré dans le tome I, page 731. D'après la définition admise, le sel marin, ainsi que tous les sels de composition analogue, n'appartenaient plus à la classe des sels ; et, malgré la ressemblance que le sel marin offre, dans ses propriétés, avec beaucoup d'autres sels, et surtout avec ceux à base alcaline, un grand nombre de chimistes aimèrent mieux ne pas le compter au nombre des sels, que de modifier la définition selon les nouvelles connaissances acquises sous ce rapport.

* Les corps qui résultent de la combinaison d'un seul et même métal, d'un côté avec les substances halogènes, de l'autre avec l'oxygène et les oxacides, ont entre eux tant d'analogie, que tous ceux qui ne se laissent pas dominer par une opinion préconçue doivent les ranger dans une même classe de corps,

comme, par exemple, le chlorure de sodium, le sulfate, le nitrate, l'acétate, etc., sodiques, le chlorure, le sulfate, le nitrate, l'acétate, etc., cuivriques. Il était donc évident que la définition devait s'adapter aux rapports tirés de l'analogie naturelle de ces corps; enfin, que les combinaisons des métaux avec les substances halogènes devaient être comprises parmi les sels.

Ainsi donc, d'après une définition moins restreinte et plus large, on considérera comme sels, *soit les combinaisons d'un radical électropositif avec un corps halogène simple ou composé, soit les combinaisons d'un radical électropositif avec un corps amphigène et un radical électronégatif, simple ou composé.*

Nous aurons ainsi deux classes de sels : 1° les *sels haloïdes*, qui sont formés de deux éléments, dont l'un est un corps halogène; et 2° les *sels amphides*, qui sont formés de trois éléments, dont l'un est un corps basigène. Nous comptons au nombre des corps basigènes les quatre éléments suivants : oxygène, soufre, sélénium et tellure. La deuxième classe admet donc quatre sections, comprenant les oxysels, les sulfosels, les sélénisels et les tellurisels; ces deux dernières sections n'ont jamais été l'objet de recherches détaillées.

C'est ainsi que les corps auxquels nous donnons le nom de sel sont renfermés dans de certaines limites, qui cependant ne sont que conventionnelles; car il y a beaucoup de corps de composition analogue à celle des sels amphides, mais qui ne sauraient être considérés comme des sels, parce que aucun de leurs éléments n'est compté parmi les corps basigènes. Ainsi, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth métalliques peuvent former entre eux des combinaisons à proportions définies, dans lesquelles l'arsenic, l'antimoine et le bismuth jouent le même rôle que les corps basigènes dans les sels. Mais ces combinaisons, quant à leurs propriétés, s'éloignent beaucoup des sels, et rentrent tout à fait dans la classe des alliages. C'est pourquoi nous les avons déjà décrits dans le volume précédent.

Avant de définir chacune de ces classes de sels, je vais dire un mot sur les dénominations dont nous nous servons dans l'halurgie.

La nomenclature des sels est tirée de celle de leurs principes constituants. On fait du nom du corps électronégatif un substantif, auquel on donne la terminaison en *ure* ou en *ide* (pour la plus

forte proportion du corps électronégatif), quand il s'agit de corps halogènes (par exemple, chlorure potassique, cyanure argentique, etc.); en *ate*, quand il est question d'acides terminés en *ique*, et en *ite* pour les acides qui se terminent en *eux*. Ainsi, les sels dans la composition desquels entrent les acides sulfurique et hyposulfurique sont appelés *sulfates* et *hyposulfates*; ceux, au contraire, qui sont formés des acides sulfureux et hyposulfureux, portent le nom de *sulfites* et *hyposulfites*. D'après les différents corps basigènes, on distingue ces sels en faisant précéder leur nom de celui du corps basigène, en disant, par exemple, *oxycarbonate*, *sulfocarbonate*, *sélénicarbonate*, *telluricarbonate*. Mais comme les oxy-sels sont les plus répandus, qu'on les a connus longtemps avant les autres, et qu'autrefois on ne joignait pas à leur nom celui du corps basigène, on supprime ordinairement le mot *oxy* dans leur nomenclature. Ainsi, toutes les fois que le nom d'un sel ne commence pas par celui du corps basigène, la combinaison est un oxysel.

Pour indiquer, dans les noms des sels, les différentes bases et leurs divers degrés de combinaison avec le corps basigène, nous employons le même nom adjectif que pour désigner les oxydes, les sulfures, etc. Ainsi, le sulfate ferreux est la combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxyde ferreux; le sulfate ferrique, la combinaison du même acide avec l'oxyde ferrique; nous disons de même *chlorure cuivreux*, *chlorure cuivrique*, suivant que le chlorure résulte de la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'oxyde cuivreux ou par l'oxyde cuivrique (1). Nous disons également sulfarséniate ferreux et sulfarséniate ferrique, pour désigner les combinaisons de sulfide arsénique avec les sulfures ferreux et ferrique.

Les principes constituants d'un sel se combinent assez souvent entre eux, soit en une seule proportion, soit en plusieurs, et produisent ainsi des composés dont les propriétés varient. Quand on mêle peu à peu un oxacide ou un hydracide avec des proportions faibles de base, par exemple, d'un alcali, il arrive un moment où cet acide a perdu sa saveur aigre, et la propriété de rougir le papier de tournesol; et l'alcali, sa saveur alcaline, et son

(1) Jusqu'à présent les chimistes ont employé les expressions protosulfate et deutosulfate de fer, protochlorure et deutochlorure, ou chlorure et bichlorure de cuivre, etc.; mais cette nomenclature ne permet pas d'indiquer rigoureusement les différents degrés de neutralité des sels.

action sur les couleurs végétales jaunes, rouges ou bleues. On ne reconnaît plus alors ni l'acide, ni l'alcali, et la nouvelle combinaison a une saveur particulière, désagréable, souvent semblable à celle que nous appelons salée, mais variable suivant la nature des principes constituants, et tantôt amère, tantôt piquante, styptique, sucrée, métallique, hépatique, etc. Dans ce cas, on dit que les principes constituants du sel sont *saturés* ou *neutralisés* (1).

Pour déterminer le point de saturation, on emploie des bandettes de papier teintes de diverses couleurs végétales. Cependant on ne saurait se procurer, par ce moyen, un sel absolument neutre, parce qu'on ajoute toujours un peu trop d'un des constituants. Dans la plupart des cas, on obtient un sel parfaitement neutre, en évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation; alors la combinaison neutre cristallise. Mais plusieurs sels ne jouissent pas de la propriété de cristalliser; ils se réduisent par l'évaporation en une masse saline, ou en un vernis translucide, semblable à de la gomme. Enfin, il est des sels tout à fait insolubles dans l'eau; ils se séparent alors, dans les cas les plus ordinaires, à l'état neutre.

Certains sels ont la propriété de cristalliser avec un excès déterminé d'acide. La saveur de ces sels est aigre; ils réagissent comme des acides, et portent, pour cette raison, le nom de *sels acides* ou *sursels*. Les bases y sont ordinairement combinées avec une fois et demie, deux, trois ou quatre fois autant d'acide qu'il y en a dans le sel neutre; et d'après ce qu'on sait jusqu'à présent, il n'y a pas de degrés intermédiaires entre ces nombres. *Wollaston* a fait connaître une expérience fort simple, servant à constater ces multiples dans la composition des sursels. On pèse, par exemple, deux parties égales de suroxalate potassique, on réduit l'une en cendre, et l'on se sert de cette cendre pour saturer l'autre, qui s'en trouve parfaitement neutralisée. — Le sursulfate potassique et le surtartrate potassique sont des sels de ce genre.

D'autres sels ont la propriété de cristalliser ou de se précipiter avec un excès de base. On leur a donné le nom de *sels basiques*

(1) Je dois ici faire observer que le mot *saturer* est d'un emploi bien plus étendu que le mot *neutraliser*. On peut dire que l'eau est saturée d'un sel, mais on ne peut pas dire qu'elle en est neutralisée. Ce dernier terme ne sert que pour exprimer la saturation réciproque des bases et des acides.

ou *soussels*. Un tel soussel se compose du sel neutre, combiné avec un ou plusieurs atomes d'oxyde, de sulfure, de phosphure, de nitrure, d'amidure, ou, quoique rarement, d'arséniure du radical de la base; on l'appelle simplement *basique*, si le complément est un oxyde; dans tout autre cas, on le nomme *sulfobasique*, *phosphobasique*, *nitrobasique*, *amidobasique* ou *arséniobasique*.

Quelquefois deux sels se combinent l'un avec l'autre: il en résulte des *sels doubles*.

I. *Sels haloïdes*. J'ai déjà dit dans le tome I, page 256, qu'on doit les premières notions exactes sur la véritable nature de ces sels à un travail de *Gay-Lussac* et *Thenard*. Ces deux chimistes ont, en 1809, démontré, par des expériences, qu'on ne découvre pas d'oxygène dans le chlore ni dans l'acide chlorhydrique, et que, par conséquent, le chlore pourrait être considéré comme un corps simple; ils font observer que, d'après cette manière de voir, les combinaisons du chlore pourraient s'expliquer tout aussi bien que d'après la théorie jusqu'alors admise, qu'ils ne croyaient pas cependant devoir entièrement rejeter. A la fin de l'année 1810, *Humphry Davy* publia, sur le même objet, des expériences qui conduisirent au même résultat; mais il n'hésita pas à rejeter l'ancienne théorie, et donna le nom de *chlore* (en anglais *chlorine*) au corps qu'on avait jusqu'alors regardé comme une combinaison de l'oxygène avec l'acide muriatique, et qu'on avait pour cette raison appelé *gaz muriatique oxygéné*. Il devint donc évident que le chlore est un corps simple, que l'acide chlorhydrique (muriatique) est une combinaison de ce corps avec l'hydrogène, et que le sel marin est lui-même un composé de chlore et de sodium, résultant de ce que l'hydrogène de l'acide chlorhydrique s'est uni à l'oxygène de la soude pour former de l'eau. Le chlore était alors le seul corps connu qui eût la propriété de produire un sel par sa combinaison immédiate avec un métal. La nouvelle théorie offrait ainsi une exception à la règle ordinaire. Sans doute on connaissait déjà quelques fluorures, mais il n'était pas facile de décider si la nouvelle théorie y était aussi applicable. Cette nouvelle théorie ne fut pas d'abord généralement accueillie. *Lavoisier* avait établi en principe, d'une manière assez plausible, que l'oxygène est le seul générateur des acides. Si l'on ajoute à ce principe, qu'on n'avait pas eu jusqu'alors de motif de contester, la propriété de l'a-

cide chlorhydrique de jouer le rôle d'un des plus puissants acides, semblable, sous tant de rapports, aux acides sulfurique et nitrique; enfin, si l'on réfléchit à l'analogie qu'ont les sels formés par l'acide chlorhydrique avec les sulfates et les nitrates, on comprendra pourquoi on ne devait pas renoncer encore à trouver un jour le moyen de découvrir de l'oxygène dans le chlore ou dans l'acide muriatique, bien que les expériences ingénieuses entreprises à cet égard aient été sans succès. Il devait y avoir de l'oxygène, et la possibilité de l'y découvrir subsistait, tant que le principe établi par *Lavoisier* restait intact. Pour affermir la nouvelle théorie, il était donc indispensable de renverser ce principe de *Lavoisier*. C'est ce qui advint par suite de recherches ultérieures : il fut reconnu que les propriétés d'avoir une saveur aigre, de rougir le papier de tournesol, de saturer les bases salifiables, caractérisent d'une manière générale la tendance fortement électronégative d'un composé, sans que tel ou tel élément y ait nécessairement une part exclusive. Enfin, la découverte du cyanogène par *Gay-Lussac* dissipa toute espèce de doute : les combinaisons que ce corps forme avec les métaux avaient été autrefois regardées comme des oxyels, sous le nom de *prussiates*; mais il devint facile de démontrer, sans réplique, que ces sels ne renferment pas d'oxygène.

Cette théorie, quelque fondée qu'elle pût être, reçut cependant une nouvelle atteinte : il semblait irrationnel qu'il y eût des sels composés seulement de deux éléments, tandis que les sels ordinaires en avaient trois. En 1828, de *Bonsdorff* essaya de démontrer que les sels haloïdes simples des métaux électropositifs doivent être considérés non comme des sels, mais comme des bases; il se donna beaucoup de peine pour faire voir que les chlorures potassique et sodique ne sont pas des sels neutres, mais que, du moins après leur calcination, ils présentent une réaction alcaline avec le papier de tournesol rougi, pendant que les sels haloïdes des métaux moins électropositifs, et rougissant la teinture de tournesol, sont des acides. Ainsi, les chlorures potassique, sodique, ammonique, calcique, etc., seraient des bases; et les chlorures ferrique, niccolique, mercurique, aurique, etc., des acides, qui se combineraient avec les premiers pour former des sels. Il appliqua à ces sels une nomenclature particulière; exemples : chloroaurate chloropotassique, chloromercurate chlorosodique, chloroferrate chloroammonique. D'après cela, les corps halogènes devaient être re-

gardés comme des corps amphides, et les sels doubles comme des sels simples. Cette doctrine trouva des partisans, et elle en a encore. Mais on comprend sans peine que les chlorures potassique et sodique n'ont aucune analogie avec la potasse et la soude, pas plus qu'avec les sulfures potassique et sodique, mais qu'ils ont, au contraire, la plus grande analogie avec les nitrates potassique et sodique. On reconnaît de même que les chlorures ferreux et ferrique ressemblent complètement aux oxysels ferreux et ferrique. La théorie mentionnée a d'ailleurs contre elle le fait suivant : Les radicaux électronégatifs, tels que le soufre, le phosphore, l'arsenic, le sélénium, qui forment de préférence des acides puissants avec l'oxygène, ne présentent, dans leurs combinaisons correspondantes avec le chlore, aucune affinité pour les chlorures des alcalis et des terres alcalines ; et on n'est pas encore parvenu, au moins jusqu'à présent, à les faire combiner avec eux. D'un autre côté, dans la théorie établie par *de Bonsdorff*, il faut chercher les acides parmi les métaux électropositifs, dont les oxysels s'unissent de préférence aux sels alcalins, pour donner naissance à des sels doubles. Les combinaisons que forment entre eux deux chlorures sont aussi des sels doubles, ainsi qu'on le voit pour ceux que produisent les chlorures potassique et ammonique avec le chlorure magnésique, qui ne pourra guère être pris pour un acide chloromagnésique.

Les sels neutres haloïdes sont des combinaisons d'un métal avec le chlore ou avec un autre corps halogène ; mais ces combinaisons peuvent se faire en plusieurs proportions différentes, et elles sont toutes également neutres. D'ordinaire elles correspondent aux oxybases de chaque métal, de telle sorte que les métaux qui n'ont qu'un seul oxyde basique ne produisent de même qu'une seule combinaison avec les corps halogènes, tandis que les métaux qui ont deux oxydes forment aussi deux combinaisons analogues avec les corps halogènes. La nomenclature suit également cette analogie.

Les *sels haloïdes acides* se forment lorsqu'un sel haloïde neutre se combine avec l'hydracide du corps halogène qu'il contient, de manière à produire un sel susceptible de se séparer sous forme solide ; par exemple, lorsque le fluorure potassique se combine avec l'acide fluorhydrique, ou que le chlorure aurique produit un sel cristallisable avec l'acide chlorhydrique. Ces sels acides ne sont

cependant pas nombreux : nous les appelons, pour éviter des noms trop longs, fluorure potassique acide, chlorure aurique acide. On a trouvé dernièrement que l'acide chromique peut former, avec les chlorures, des sursels particuliers, qui sont décomposés par l'eau en acide chlorhydrique et en bichromates.

Les *sels haloïdes basiques* sont plus communs. Ils se forment toutes les fois qu'un sel haloïde neutre se combine avec l'oxyde du métal contenu dans le sel; par exemple, quand le chlorure plombique s'unit à l'oxyde plombique. Ces soussels offrent les mêmes multiples de la base salifiable, c'est-à-dire de l'oxyde, que les oxysels basiques; de sorte que l'oxyde peut contenir ou la même quantité, ou deux, trois, cinq fois autant de métal que le sel haloïde neutre avec lequel il est combiné. Ces soussels haloïdes sont appelés *semi-basiques* lorsque 2 atomes de sel neutre sont unis à 1 atome d'oxyde; on les nomme *monobasiques*, *bibasiques*, *tribasiques*, d'après les multiples de l'oxybase, quand ces multiples sont, par exemple, 1, 2, 3. On chercherait inutilement à distinguer, par le seul aspect, ces sels basiques des oxysels basiques. Ainsi, par exemple, le soussulfate ferrique, qui contient de l'eau, ressemble parfaitement à la combinaison de chlorure et d'oxyde ferrique hydratée. Ils peuvent se combiner d'une manière analogue, ainsi qu'on l'a déjà dit, avec le sulfure, le phosphore, etc., du métal.

Les *sels haloïdes doubles* se forment,

1° Par la réunion de deux sels haloïdes dans lesquels le corps halogène est le même, mais où les métaux jouissent de propriétés électriques opposées : par exemple, par la combinaison du chlorure potassique avec le chlorure aurique, du fluorure potassique avec le fluorure silicique, etc. La nomenclature de ces sels doubles présente des difficultés, quand on veut unir la brièveté à la clarté. On peut dire *chlorure double aurique et potassique*, *fluorure double silicique et potassique*, ou *chlorure aurico-potassique*, *fluorure silico-potassique*. Dans ce dernier cas, si les bases ne sont pas au même degré de combinaison, on dit, par exemple, *chlorure ferroso-potassique* et *chlorure ferrico-potassique*, pour désigner les combinaisons du chlorure potassique avec le chlorure ferreux ou ferrique. Les combinaisons des sels simples en plusieurs atomes inégaux ne sauraient, en attendant, être exprimées que par les formules ou par une périphrase.

2° Les sels haloïdes s'obtiennent encore par la combinaison de deux sels haloïdes, contenant le même métal avec des corps halo-gènes différents ; tels sont les sels doubles de fluorure et de chlorure barytiques, de fluorure et de chlorure plombiques, qu'on appelle *chloro-fluorure barytique*, *chloro-fluorure plombique*.

Mais il y a encore une espèce de sels doubles qui sont formés d'un sel haloïde et d'un oxysel. De ce genre sont, par exemple, la combinaison du chlorure plombique avec le carbonate plombique, celle du fluorure calcique avec le silicate calcique, du fluorure aluminique avec le silicate aluminique (topaze), les sels doubles découverts par *Woehler*, qui résultent de la combinaison du nitrate argentique, soit avec du cyanure argentique, soit avec du cyanure mercurique, la combinaison du cyanure mercurique avec le formiate potassique, découverte par *Winkler*, et les sels que le chlorure calcique forme soit avec l'oxalate, soit avec l'acétate calcique, et découverts par *Fritsche*.

Il y a aussi des *sels haloïdes triples*, mais leur nombre est encore très-limité. Ils se forment lorsque deux sels doubles ayant un sel commun, se réunissent en un seul, qu'on peut regarder comme composé de trois sels et appeler sel triple. Les seuls sels de cette espèce qu'on connaisse jusqu'ici, sont ceux qui résultent de la combinaison du cyanure ferrosopotassique avec d'autres cyanures ferrosométalliques, et qui ont été découverts par *Mosander*.

II. *Sels amphides*. Parmi ces sels, on n'en a examiné jusqu'à présent que deux espèces, les oxysels et les sulfosels. Quant aux deux autres, nous savons seulement qu'elles existent.

1. *Oxysels*. Cette classe renferme le plus grand nombre de corps sur lesquels la chimie s'exerce. Ils résultent de l'union d'une oxybase avec un oxacide. Dès le temps déjà où l'on commençait à s'apercevoir que les sels étaient des corps composés, on les a considérés comme formés d'une base et d'un acide. Cette manière de voir a été cependant contestée dans les derniers temps et taxée d'inexacte par plusieurs chimistes distingués.

Par opposition aux idées de *de Bonsdorff*, d'après lesquelles les sels haloïdes doubles doivent être regardés comme des sels amphides simples, d'autres chimistes ont essayé de convertir les oxysels ordinaires en sels haloïdes, en ajoutant à l'acide l'oxygène de la base ; il se formerait un corps halogène complexe, en

combinaison immédiate avec le radical métallique de la base. Ainsi, par exemple, le sulfate potassique ne se composerait pas de 1 atome de potasse et de 1 atome d'acide sulfurique, $\text{=K} + \ddot{\text{S}}$, mais de 1 atome de potassium et de 1 atome d'un corps halogène complexe, formé de 1 atome de soufre et de 4 atomes d'oxygène, $\text{=K} + \ddot{\text{S}}$. Cette manière d'envisager la composition des oxysels fut énoncée, il y a déjà trente ans, presque en même temps par *Humphry Davy* et *Dulong*. Elle ne trouva qu'un froid accueil; cependant, dans ces dernières années, elle a rencontré des défenseurs zélés, surtout parmi les chimistes qui se plaisent dans les vues spéculatives de la science.

La théorie émise se fonde principalement sur un fait qu'elle explique d'une manière plus large que l'ancienne théorie. Ce fait consiste en ce qu'un radical ayant plusieurs oxydes basiques, représentés, par exemple, par $\ddot{\text{R}}$, $\ddot{\text{R}}_2$, $\ddot{\text{R}}_3$, donne un sel neutre pour le premier oxyde avec 1 atome d'acide, pour le second avec 3 atomes, et pour le troisième avec 2 atomes; si l'acide est de l'acide sulfurique, nous aurons $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{S}} = \text{R} + \ddot{\text{S}}$, $\ddot{\text{R}}_2\ddot{\text{S}} = \text{R} + 3\ddot{\text{S}}$, et $\ddot{\text{R}}_3\ddot{\text{S}} = \text{R} + 2\ddot{\text{S}}$. L'ancienne théorie n'explique nullement pourquoi $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{S}}$ et $\ddot{\text{R}}_2\ddot{\text{S}}$ ne seraient pas tout aussi bien un sel neutre que $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{S}}$. La nouvelle théorie explique cela en accord avec la neutralité pour le chlorure et le chloride: le radical de la base doit toujours être combiné avec le corps halogène complexe $\ddot{\text{S}}$, ou avec des multiples de ce corps. Tous les acides forment, d'après cela, de semblables corps halogènes avec 1 atome d'oxygène; ainsi, avec l'acide nitrique on a $\ddot{\text{N}}$, avec l'acide carbonique $\ddot{\text{C}}$, etc. Les acides que nous appelons hydratés sont, comme l'acide chlorhydrique, des hydracides; ainsi, l'hydrate d'acide sulfurique devra être exprimé, non par $\ddot{\text{H}} + \ddot{\text{S}}$, mais par $\text{H} + \ddot{\text{S}}$; l'hydrate d'acide nitrique par $\text{H} + \ddot{\text{N}}$, etc. Au moment où un pareil acide se combine, par exemple avec la potasse, l'hydrogène de l'acide s'oxyde aux dépens de la potasse pour former de l'eau, pendant que le potassium s'unit au corps halogène.

Dans l'esprit de cette théorie, le zinc et le fer, au moment où ils se dissolvent dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène, ne décomposent pas l'eau, mais ils se combinent avec le corps halogène contenu dans l'acide chlorhydrique, de manière

à mettre en liberté l'hydrogène qui se dégage. Il serait, dit-on, absurde que ces métaux, qui, par eux-mêmes, ne décomposent pas l'eau, puissent le faire lorsque celle-ci est unie à un autre corps, et maintenue dans cette union avec une grande force. La simplicité de cette explication frappe tout le monde au premier coup d'œil, mais elle n'est pas applicable pour d'autres cas; ainsi, le zinc, qui se dissout dans une solution de potasse ou d'ammoniaque, s'oxyde avec dégagement de gaz hydrogène, pendant qu'il se produit une combinaison de l'oxyde zincique avec l'alcali. De quelque façon qu'on envisage cette combinaison, soit comme $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Zn}}$ ou comme $\text{K} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Zn}}$, et l'hydrate potassique comme $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ ou comme $\text{K} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, il n'en est pas moins certain que, dans ce cas, le zinc fait sortir l'hydrogène de sa combinaison avec l'oxygène, et que cette décomposition s'effectue par la présence d'un corps dont l'affinité pour le nouvel oxyde augmente encore celle du zinc pour l'oxygène; l'hydrogène est ainsi expulsé de sa combinaison. Et c'est là, comme nous savons, l'explication que l'ancienne théorie donnait de la décomposition de l'eau par la dissolution du zinc dans les acides étendus.

Ce qui caractérise la nouvelle théorie, c'est qu'elle n'admet aucune combinaison de deux atomes composés du premier ordre; mais elle admet qu'un corps simple peut être uni à un atome composé du premier ordre. C'est là un caractère qui implique de grandes difficultés dans les applications générales de la science; ces difficultés ne doivent pas être perdues de vue. Aucun de ces nouveaux corps halogènes complexes ne peut être obtenu à l'état isolé, si l'on admet comme exceptions que l'acide sulfurique anhydre constitue le corps halogène dans les sulfites, de même que 2 atomes d'acide carbonique constitueraient le corps halogène dans les oxalates. Mais l'acide sulfurique anhydre et l'acide carbonique ne donnent, avec les métaux, ni sulfites ni carbonates. Dans la nouvelle théorie, on suppose que, dans les combinaisons formées par deux oxydes métalliques, le métal le moins électropositif, qui a l'affinité la plus faible pour l'oxygène, soit combiné avec tout l'oxygène, tandis que le métal le plus électropositif serait uni au nouveau corps halogène. L'aurate potassique ne serait donc pas $= \overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Au}}$, mais $= \text{K} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Au}}$; le plombate argentique serait, non pas $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Pb}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ag}}$, mais $2\text{Pb} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ag}}$. Or, ceci ne s'accorde

guère avec ce que l'expérience enseigne relativement à la tendance de combinaison des corps pour l'oxygène; et c'est ce qui est encore plus évident pour les hydrates, qui, d'après l'ancienne théorie, étaient tout simplement des combinaisons d'oxydes métalliques avec l'eau. Les hydrates des alcalis et des terres alcalines seraient, d'après la nouvelle théorie, des combinaisons de 1 atome de métal avec 1 équivalent de suroxyde hydrique; ainsi, l'hydrate stanneux serait composé de 1 équivalent d'hydrogène et de 1 atome d'oxyde stannique, $=\text{H} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$, tandis que l'hydrate stannique serait $=\text{H} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$. D'après la nouvelle théorie, il faut encore supposer qu'il existe des corps halogènes composés de métaux électronégatifs et de soufre, qui, dans les sulfobases, s'unissent au métal électropositif; et dans les combinaisons de deux arsénates, tout l'arsenic devrait être considéré comme uni au métal électronégatif, pour donner naissance à un corps halogène complexe, qui se combinerait avec le métal électropositif. Dans cette nouvelle théorie, pour qu'elle fût conséquente avec elle-même, il ne devrait pas y avoir de sels doubles; il n'y aurait que des sels simples, dans lesquels le radical de la base plus forte se trouverait combiné avec les autres éléments du sel double, tout comme avec un corps halogène très-complexe. Certes, aucun des partisans de la nouvelle théorie n'est encore allé jusqu'à soutenir une pareille idée, et l'un des plus distingués a dit, sous forme d'apologie: « Chaque théorie sur la constitution d'un corps est vraie dans certains cas; mais elle est insuffisante dans d'autres (1). » Mais c'est précisément ces théories qu'il faut bannir de la science, car elles sont marquées au sceau de l'inexactitude. Les théories vraies se reconnaissent, en ce qu'elles expliquent d'une manière satisfaisante *tous* les cas de leur ressort.

Quant à l'opinion ancienne sur la constitution des sels (que je me propose de suivre ici, pour des raisons que j'exposerai plus bas), j'ai allégué à son appui que les sels se composent facilement des corps que la théorie y présuppose, et qu'ils se décomposent de même facilement en leurs parties constituantes. On regarde d'ordinaire l'accord de l'analyse et de la synthèse comme un argument irréfutable. Il est vrai qu'on pourrait objecter que le sel

(1) Annales de Chimie et de Physique, publiées par J. Liebig et F. Woehler, tome XXVI, page 177.

marin se forme aisément par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec la soude, et qu'il se décompose avec la même facilité en ces deux corps. Mais en examinant de plus près la synthèse, on remarque que, pour chaque atome de sel qui se forme, il se perd 1 atome d'eau; et en poursuivant l'analyse, on constate qu'on ne saurait en dégager l'acide chlorhydrique et la soude sans la présence de l'eau, qui cède son oxygène au sodium et son hydrogène au chlore. Les sulfates ferrique, antimonique, etc., se décomposent, au contraire, directement par la distillation sèche en acide sulfurique anhydre, qui distille, et en oxyde ferrique antimonique, etc., qui reste.

Pour nous guider dans notre appréciation et le choix des deux théories établies sur la composition des oxyseles, il faut nous adresser à la théorie des atomes. Là il nous faudra puiser nos idées sur la constitution des corps produits par l'union d'atomes composés du premier ordre, auxquels appartiennent les sels amphides. Il est vrai qu'il ne nous est pas donné d'y apercevoir la distribution des atomes simples, et que nous entrons ici dans un domaine où rien ne saurait se démontrer, et où nous ne pouvons avoir recours qu'à la faculté de déductions. Ce moyen est sans doute très-peu sûr; cependant, si l'on ne s'égaré pas trop dans les détails, on peut encore en tirer un certain degré de certitude. Or, nous savons, d'après les théories électrochimiques, que les atomes binaires, tout comme les atomes simples, tendent à s'unir entre eux; cette tendance repose sur un antagonisme électrochimique, qui, dans la combinaison, détermine l'ordre relatif dans lequel se groupent les atomes élémentaires. Comment cet ordre s'établit, c'est ce qu'aucun jugement sain ne saurait actuellement entreprendre de décider; tout ce qu'il pourrait être permis de conclure d'après l'antagonisme électrochimique, c'est que le nouvel atome du second ordre est doué d'un certain degré de polarité électrique, et que soit le radical de la base, soit celui de l'acide, en constitue chacun un pôle, ou bien que ces atomes réunis forment l'un des pôles, tandis que les atomes de l'oxygène forment l'autre. Quoi qu'il en soit, le radical de la base se trouve en contact avec un plus grand nombre d'atomes d'oxygène qu'il n'y en avait primitivement en combinaison; peut-être, dans beaucoup de cas, se trouve-t-il en contact avec tous les atomes, ainsi que cela doit arriver au radical de l'acide. On peut se représenter figurativement

cette disposition au moyen de boules d'égal diamètre et marquées de couleurs différentes, pour chacun des trois éléments en présence ; on essaye ainsi de figurer, suivant le nombre connu d'atomes, l'atome composé d'un sel. De quelque manière qu'on fasse cette construction, il n'est pas moins manifestement visible que les principes binaires ne sauraient être distingués l'un de l'autre, et que le nouveau corps, ainsi envisagé, n'offre d'autres principes constitutifs que les éléments simples dont il se compose. C'est un seul tout où il n'y a ni acide, ni alcali, ni aucun corps halogène complexe ; ces corps n'existent que dans l'idée, fruit d'une opinion préconçue. Il est évident que le sel, tant qu'il est sel, n'a pas d'élément complexe ; il mérite le nom de neutre, dans l'acception propre de ce mot : il ne renferme plus aucun des deux (*neuter*) éléments complexes employés à le produire, ou dans lesquels il pourrait être chimiquement divisé ; les éléments y sont coordonnés en un seul tout.

Mais le corps ainsi formé, nous pouvons le décomposer par des moyens chimiques, soit exactement en les mêmes principes binaires dont il était formé, savoir, en base et en acide, soit en d'autres corps, en variant les circonstances qui agissent. Nous pouvons en soustraire un ou plusieurs atomes d'oxygène, sans que le reste se décompose ; l'élément électropositif peut se séparer avec une plus forte proportion d'oxygène, et laisser l'élément électronégatif en combinaison avec moins d'oxygène. Mais ceci ne nous autorise pas à dire que le sel soit composé de ces éléments. Si, pour démontrer que le sel consiste en un corps électropositif simple, uni à un corps halogène composé, on veut s'appuyer sur ce que l'élément électropositif peut être expulsé par un autre élément encore plus électropositif, on pourra aussi démontrer que le sel est formé d'un élément électronégatif, uni à un oxyde combiné avec tout l'oxygène et l'élément électropositif, en s'appuyant sur ce que l'élément électronégatif peut être quelquefois remplacé par un autre encore plus électronégatif.

La définition la plus exacte est donc celle d'après laquelle *tout sel amphide est un seul, tout, composé de trois éléments (ou d'un plus grand nombre, si l'acide est un radical complexe), et qui, par des influences chimiques, peut se partager de plusieurs manières différentes*. En effet, le sel peut se partager en base et en acide,

ce qui est le mode le plus ordinaire et le plus connu; en le radical de la base ou en celui de l'acide: il est déplacé par un autre radical plus puissant de même espèce, qui s'unit au reste du sel; il peut se partager en un corps simple, qui est séparé, et en un autre sel, qui reste; par exemple, lorsqu'un sel au minimum, en séparant du métal, forme un sel au maximum, ou lorsqu'il se dégage de l'oxygène pendant que la base ou l'acide restent à un degré d'oxydation inférieur, etc.

Si l'on compare maintenant les deux théories indiquées (d'après lesquelles les sels sont formés, soit d'une base et d'un acide, soit d'un élément électropositif et d'un corps halogène résultant de l'union des éléments électronégatifs), avec les considérations que nous venons d'établir sur la nature des sels, on verra clairement que les deux premières théories ne conduisent réellement qu'à des modes de représentation fondés sur les différentes manières d'après lesquelles les sels amphides sont susceptibles de se diviser chimiquement, et dont chacune donne une explication exacte pour les cas spéciaux.

On demandera ici auquel de ces modes de représentation il faudra donner la préférence. Nous répondrons qu'il faut préférer le mode de représentation qui fait le mieux comprendre la manière la plus ordinaire dont les sels se composent et se décomposent; c'est là incontestablement la manière ancienne, d'après laquelle on désigne les sels suivant les acides et les bases qui les forment, et dans lesquels on les décompose. Ce mode de représentation a, en outre, l'avantage d'être partout conséquent avec lui-même pour la formation des sels tant doubles que basiques; enfin, il a été universellement adopté depuis que la science a été coordonnée.

Nous allons passer maintenant à la considération des rapports généraux des oxysels. Ceux-ci sont *acides*, *neutres* ou *basiques*. Les oxysels acides sont désignés par les multiples de l'acide. Quand la base est combinée avec $1 \frac{1}{2}$, 2 et 4 fois autant d'acide qu'il y en a dans le sel neutre, on les appelle, par exemple, *sesquicarbonate*, *bisulfate*, *quadroxalate*. Lorsqu'au contraire ils contiennent un excès de base, le multiple de cette base, qui peut être $1 \frac{1}{2}$, 2, 3, 4 et 6, est également indiqué dans le nom; ainsi on dit *acétate sesquicuvrique*,

bicuvrique, tricuvrique; nitrite quadriplombique, sulfate séferrique (1).

En comparant la capacité de saturation de l'acide à la quantité d'oxygène qu'il contient, on peut calculer les proportions dans lesquelles il peut, ou non, être sursaturé de base. Par exemple, l'acide sulfurique, et en général tous les acides qui, dans leurs combinaisons neutres, contiennent trois fois autant d'oxygène que la base, prennent rarement deux fois, et ne prennent jamais quatre fois autant de base qu'il y en a dans le sel neutre; mais ils en prennent une fois et demie, trois, six et douze fois autant. Au contraire, les acides qui contiennent deux ou quatre fois autant d'oxygène que la base qui les neutralise, ne se combinent pas, dans les sels basiques, avec une fois et demie ou trois fois autant de base que le sel neutre, mais toujours avec deux, quatre ou huit fois autant.

Quelquefois un acide se combine avec deux bases, parfois aussi une base avec deux acides. Les sels qui résultent de ces combinaisons sont appelés *doubles*. On les nommait autrefois *sels triples*, parce qu'ils sont formés de trois corps oxydés. De ce nombre sont l'alun, composé de sulfate potassique et de sulfate aluminique; le sel de Seignette, composé de tartrate potassique et de tartrate sodique, etc. Les sels doubles produits par deux bases et un acide sont les plus ordinaires; on peut les appeler *sels doubles à un seul acide*. Ceux qui contiennent une base avec deux acides sont appelés *sels doubles à une seule base ou à deux acides*. La nomenclature des oxyseles doubles peut être calquée sur celle des *sels haloïdes doubles*. Ainsi, l'alun peut être appelé *sulfate double aluminique et potassique*, ou *sulfate aluminico-potassique*; on peut dire *sulfate double ferreux et potassique*, ou *sulfate ferroso-potassique*, *sulfate double ferrique et potassique*, ou *sulfate ferrico-*

(1) Ces noms sont équivalents aux suivants : *soussesquiacétate cuivrique, sousbiacétate cuivrique, soustriacétate cuivrique, sousquadrinitrite plombique, soussésulfate ferrique*. Quelques chimistes, considérant les sels amphides comme des sels haloïdes, ont proposé une nomenclature, dont je vais citer l'exemple des sulfates. Le corps halogène complexe hypothétique "S," Graham l'appelle *sulphat-oxygen*, Daniell le nomme *oxysulphion*, et Otto *sulphan*. L'acide sulfurique hydraté est appelé *acide sulfatoxygènehydrique, acide oxysulphionhydrique, acide sulphanhydrique*. Le sulfate potassique a reçu le nom de *sulphatoxygène de potassium, oxysulphion de potassium, et sulphan de potassium*. Cependant *Graham*, tout en adoptant cette théorie, fait remarquer que l'application de sa nomenclature est un élément de confusion plutôt qu'utile à la science.

potassique. Du reste, quand un sel double a un nom spécial généralement connu, on emploie ce dernier pour abrégé. Ainsi on dit *alun*, de préférence à sulfate aluminico-potassique.

Il existe des sels doubles où ni la base ni l'acide ne sont en commun; mais le nombre en est fort restreint. Nous connaissons encore des sels qui renferment plus de deux bases; quelques-uns d'entre eux sont de véritables sels doubles doublés, c'est-à-dire des combinaisons de deux sels doubles, ayant une base commune. D'autres sels ne sont que des mélanges cristallins de plusieurs sels isomorphes, sans que les bases ne s'y trouvent en aucune proportion définie.

La quantité de base, nécessaire pour saturer un acide, est toujours dans un rapport déterminé avec la quantité de la même base qu'il faut pour saturer un autre acide; de manière qu'en connaissant la proportion des éléments de quelques sels, on peut en déduire avec assez de certitude leurs proportions dans d'autres sels, dont on ignore la composition quantitative. Ainsi, la quantité de potasse qui sature 100 parties d'acide sulfurique est à la quantité de soude qui sature la même quantité de cet acide, comme la quantité de potasse est à celle de soude qu'il faut pour neutraliser 100 parties d'acide nitrique. La cause de cette proportionnalité est que les acides ont pour toutes les bases la même capacité de saturation, ou, en d'autres termes, que *les quantités de différentes bases, qui saturent un poids donné du même acide, doivent toujours contenir la même quantité d'oxygène*. Par exemple, la capacité de saturation de l'acide sulfurique étant de 19,96, et celle de l'acide nitrique de 14,76, il s'ensuit que la quantité de potasse qui renferme 19,96 d'oxygène est à une quantité de soude ou de baryte, ou de base quelconque contenant 19,96 d'oxygène, comme une quantité de potasse qui contient 14,76 d'oxygène est à une quantité de soude ou de toute autre base renfermant 14,76 d'oxygène. De là vient que deux sels neutres dissous dans l'eau, et qu'on mêle ensemble, conservent leur neutralité, même quand ils se décomposent.

Il est évident que quand on connaît la capacité de saturation d'un acide, il est facile de calculer combien cet acide exige de chaque corps oxydé, dont la quantité d'oxygène est connue, pour former avec lui une combinaison neutre; et le résultat de ce calcul est toujours plus certain que celui d'une analyse immédiate,

parce que le calcul est basé sur des analyses qui conduisent au résultat le plus certain par les moyens les plus faciles. Réciproquement, la capacité de saturation d'un acide étant connue, on peut calculer, d'après la quantité de base qu'il faut pour neutraliser cet acide, quelle est la proportion d'oxygène qui entre dans la composition de cette base. C'est par ce moyen qu'on est parvenu à connaître exactement la quantité d'oxygène contenue dans plusieurs oxydes qui ne pouvaient pas être analysés immédiatement. La seule chose qu'on ne puisse pas calculer dans un sel, c'est la proportion d'eau de cristallisation qu'il contient; on est obligé de la constater par des expériences, et quoique la quantité d'oxygène qui entre dans la composition de cette eau soit toujours un multiple, et rarement un sous-multiple de la quantité d'oxygène de la base, cependant ce multiple est très-variable dans les différents sels qu'une même base peut produire.

Au reste, je dois faire observer que l'idée d'après laquelle chaque atome d'un acide est saturé par 1 atome d'un oxyde contenant 1 atome d'oxygène, admet plusieurs exceptions. Les acides du phosphore et de l'arsenic, s'unissant à 1 atome d'une pareille base, donnent évidemment des sels acides. En prenant 2 atomes de base, ils forment avec les alcalis des sels qui ont, il est vrai, une réaction manifestement alcaline, mais qui, sous tous les autres rapports, se rapprochent des sels neutres à base alcaline. En mêlant ensemble les solutions du sel à réaction acide et du sel à réaction alcaline, on peut sans doute produire une liqueur à réaction parfaitement neutre, mais cet état neutre n'appartient qu'à la liqueur : il provient de ce que l'un des sels s'y trouve en quantité exactement suffisante pour suspendre la réaction de l'autre. Abandonnés à la cristallisation, les deux sels se déposent successivement, l'un à réaction alcaline, l'autre à réaction acide. On ignore encore sur quoi ce phénomène repose. Les hypothèses établies à cet égard ne méritent pas qu'on s'y arrête.

Cette manière d'être exceptionnelle, propre à un nombre très-limité d'acides, a fait admettre une classe particulière de corps, désignés par le nom d'acides *pluribasiques* (acides *polybasiques*); on suppose ici que 1 atome d'acide exige, pour sa neutralisation, plus que 1 atome de ces bases qui contiennent 1 atome d'oxygène. On a ainsi des acides *bibasiques*, *tribasiques*, *quadribasiques* et *quinquibasiques*. *Graham* admettait que l'acide phosphorique dif-

fère de l'acide phosphorique, en ce que le premier est saturé par trois atomes, et le dernier par deux atomes de base. J'ai fait voir que cette idée (due primitivement à la propriété qu'a l'acide phosphorique de former, avec 3 atomes de base, un sel basique défini, et de retenir puissamment, dans les sels neutres, 1 atome d'eau de cristallisation, comme cela arrive pour beaucoup d'autres sels) ne saurait être admise comme exacte; car les sels formés de 1 atome d'acide phosphorique et de 3 atomes de potasse ou de soude sont tellement basiques, qu'ils ont une saveur alcaline caustique. *Graham* appliqua son observation à d'autres acides; ainsi l'acide nitrique de 1,42 densité, qui ne peut être concentré davantage par la distillation, renferme 4 atomes d'eau; le nitrate cuivrique, qui cristallise avec 6 atomes d'eau, en perd 3 atomes à une douce chaleur; les trois autres, unis à un atome de base, forment ensemble 4 atomes; on aura ainsi un soussel cuivrique dans lequel 1 atome d'acide se trouve combiné avec 1 atome d'oxyde cuivrique et trois atomes d'eau, qui forment ensemble 4 atomes; l'acide nitrique serait donc un acide quadribasique. L'acide oxalique cristallisé renferme 3 atomes d'eau; or, l'oxalate magnésique, zincique, etc., cristallisé, contient 2 atomes d'eau, qui, additionnés à 1 atome de la base, donnent également le nombre 3; l'acide oxalique serait donc un acide tribasique. Mais cette manière d'être n'est pas générale; ainsi, les nitrates potassique et sodique cristallisent sans eau; l'oxalate potassique ne renferme que 1 atome d'eau de cristallisation, et l'oxalate sodique est tout à fait anhydre; ceci démontre sans réplique que ces acides doivent être considérés comme ne formant un sel neutre qu'avec 1 atome d'une base qui renferme 1 atome d'oxygène. Mais les expériences intéressantes de *Graham* sont bien propres à faire connaître le rapport dans lequel les sels de certains acides deviennent particulièrement basiques; car c'est ce rapport que semble suivre de préférence, sinon exclusivement, l'eau de cristallisation fixée dans ces sels. Plus tard, *Liebig* a cherché à donner plus d'extension à la théorie des acides pluribasiques; il l'a particulièrement appliquée à plusieurs acides à radical composé. Il s'appuya principalement sur la manière dont se comporte l'acide citrique combiné avec des bases, et soumis à une certaine température: des citrates, de même que les sels doubles que l'acide tartrique forme avec l'oxyde antimonique, donnent, chauffés entre $+ 190^{\circ}$ et $+ 200^{\circ}$, pour 3 atomes de sel neutre anhydre, 1 atome

d'eau formée aux dépens des éléments de l'acide; mais Liebig ne considère cette eau que comme le dernier atome d'eau de cristallisation, de sorte que ce qui reste du sel serait une combinaison de 1 atome d'acide avec 3 atomes de base. Mais, ainsi que je le ferai voir à la description de l'acide citrique dans la chimie organique, il a été parfaitement démontré que 1 atome d'acide citrique se change, dans ce cas, en acide aconitique, qui forme un sel double stable avec 2 atomes de citrate restés intacts; l'acide aconitique peut être séparé de cette combinaison. Pour multiplier ensuite le nombre des acides pluribasiqnes, on a entrepris de doubler ou de tripler le poids atomique de certains acides, qui ont ainsi l'apparence d'exiger, pour leur saturation, deux ou trois atomes de base. On peut donc admettre comme certain que, sauf les cas premièrement cités concernant les acides du phosphore et de l'arsenic, ainsi que quelques cas analogues pour des composés organiques, la question des acides pluribasiqnes est prématurée, et que les connaissances acquises à ce sujet doivent être considérées comme insuffisantes.

Chaque acide peut former un sel avec chaque base. Cependant cette règle souffre quelques exceptions; ainsi, l'alumine ne se combine pas avec l'acide carbonique. On trouve donc le nombre des oxysels simples en multipliant le nombre des acides par celui des bases; mais ce nombre peut s'accroître à l'infini, en y joignant les sels doubles. On le porte à plus de deux mille; il n'y a qu'un petit nombre de ces sels qui aient été étudiés, et beaucoup de sels qui pourraient exister n'ont peut-être jamais été préparés. Un très-grand nombre d'entre eux n'offrent aucun intérêt, et ne méritent pas une description particulière.

Plusieurs auteurs ont classé les sels d'après les acides, d'autres d'après les bases. Peu importe dans quel ordre on étudie les sels alcalins; les sels terreux, au contraire, et surtout les sels à oxydes métalliques proprement dits, sont plutôt caractérisés par la base que par l'acide; je les rangerai donc d'après les bases.

En outre, on avait partagé les oxysels en sels *neutres*, dans lesquels l'acide et la base se sont complètement saturés l'un l'autre: les sels alcalins et une partie des sels terreux sont dans ce cas; et en sels qu'on nommait *sels moyens*, dans lesquels l'acide n'est pas assez saturé de base pour qu'il cesse de réagir comme un acide; plusieurs sels terreux et la plupart des sels métalliques apparte-

naient à cette classe. Aujourd'hui cette division n'est plus suivie, et on range ordinairement parmi les sels neutres tous ceux dans lesquels l'oxygène de l'acide est à celui de la base dans la même proportion que celle qui existe dans les combinaisons les plus neutres qu'un acide puisse former avec les alcalis ou les terres alcalines. Ainsi, nous regardons l'alun comme un sel neutre, quoiqu'il rougisser fortement le papier de tournesol, parce que l'oxygène de l'acide sulfurique y est, comme dans le sulfate potassique ou sodique neutre, triple de celui des deux bases prises ensemble; l'alumine, qui appartient au nombre des bases faibles, ne neutralise pas toutes les propriétés de l'acide, ce qui fait que l'alun a une saveur acide et rougit le papier de tournesol.

Les oxydes ont la même tendance à se combiner entre eux que les métaux et les métalloïdes; ordinairement on trouve que les oxydes se combinent surtout dans les proportions dans lesquelles leurs radicaux s'unissent de préférence. C'est pour cette raison que les sulfures, les séléniures et les arséniures correspondent d'ordinaire aux sulfates, aux séléniates et aux arséniates neutres; généralement, la tendance qu'ont les oxydes à se combiner ensemble dépend de celle des radicaux; de sorte que l'intervention de l'oxygène ne fait qu'augmenter cette tendance, et la rendre plus active par la solubilité plus grande des oxydes, qui agissent mieux les uns sur les autres quand ils sont à l'état liquide.

En général, quand un métal a plusieurs oxydes jouant le rôle de base, celui qui est au moindre degré d'oxydation constitue la base la plus forte: c'est le cas du fer et du manganèse. Mais quelques-uns de ces oxydes sont placés sur la limite entre les bases salifiables et les sousoxydes, et, dans tous les métaux de cette classe, l'oxyde en *ique* a plus d'énergie, comme base, que l'oxyde en *eux*; le mercure, le cuivre et le platine sont de ce nombre. Cette circonstance paraît être liée avec les proportions qui existent dans la composition de ces oxydes. Il est encore à remarquer que les bases, composées de 1 atome de radical et de 1 atome d'oxygène, sont plus fortes, c'est-à-dire qu'elles ont une plus grande tendance de combinaison que les bases de même radical, dans lesquelles 2 atomes de radical sont unis à 1 ou à 3 atomes d'oxygène.

Quand on introduit dans la dissolution d'un sel métallique neutre un métal dont l'affinité pour l'oxygène est plus grande que

celle du métal dissous, celui-ci se précipite sous forme métallique, tandis que l'autre se dissout. La dissolution reste neutre, aucune portion d'acide n'est mise en liberté, et il ne s'oxyde du métal ajouté que la quantité nécessaire à la saturation de l'acide (1). Cette circonstance tient, comme je l'ai déjà dit, à ce que chaque acide exige la même quantité d'oxygène dans la quantité de chaque base qui est nécessaire à sa neutralisation; de sorte que dans le sel métallique, qui est décomposé, l'acide et l'oxygène de la base restent les mêmes, tandis que le radical métallique de la base cède sa place à un autre. En admettant la théorie de *Dulong* sur la composition des sels, le fait observé s'en déduit immédiatement.

2. *Sulfosels*. Les degrés de sulfuration des métaux électropositifs qui correspondent aux oxybases (c'est-à-dire, ceux qui résultent de la décomposition mutuelle de l'oxybase et du gaz sulfure hydrique), jouent le rôle de base dans les sulfosels. Les degrés supérieurs de sulfuration des métaux électropositifs ne possèdent pas cette propriété, et se comportent, sous ce rapport, comme les suroxydes; ils ne se combinent avec aucun autre sulfure, mais peuvent céder leur excès de soufre à d'autres métaux. Les degrés de sulfuration des métaux électronégatifs, dont la composition est proportionnelle à celle des acides métalliques, se combinent, à la manière des acides, avec les sulfures électropositifs, de telle sorte et dans des proportions telles, que si le soufre était échangé contre un pareil nombre d'atomes d'oxygène, on obtiendrait un des sels que les mêmes radicaux produisent à l'état oxydé.

De même que les oxydes électropositifs se combinent quelquefois les uns avec les autres, de même aussi certains sulfures électropositifs se combinent ensemble. Ainsi, le sulfure de fer s'unit au sulfure de cuivre. La nature nous offre un assez grand nombre de ces combinaisons sous forme cristalline. La composition de la plupart de ces corps est telle, qu'ils se transforment, par l'oxydation, en un sulfate double. Ils correspondent aux sels doubles de deux bases avec un acide. Très-rarement on trouve trois de

(1) On doit cependant ne pas perdre de vue que, quand on continue l'expérience jusqu'à ce que la totalité du métal dissous soit précipitée, il s'établit, entre le métal précipité et celui qui opère la précipitation, une action électrique en vertu de laquelle ce dernier s'oxyde aux dépens de l'eau, sans que la liqueur renferme l'acide nécessaire à la dissolution de l'oxyde formé.

ces sulfures réunis, de manière à ce que le tout puisse être considéré comme une véritable combinaison chimique.

La nomenclature des sulfosels se modèle tout à fait sur celle des oxysels.

On prépare les sulfosels de plusieurs manières :

1° On dissout un oxysel dans une très-petite quantité d'eau, et on fait arriver dans la dissolution un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce que tout l'oxysel soit décomposé; ou bien on mêle cet oxysel avec du sulfhydrate ammoniac, et l'on chasse par la distillation l'ammoniac mise en liberté et le sulfhydrate en excès. Dans cette opération, l'oxysel est transformé en sulfosel, l'hydrogène du sulfide hydrique produisant de l'eau avec l'oxygène du sel. Mais elle n'est applicable qu'aux sels des acides métalliques, et elle ne réussit pas avec les nitrates, les carbonates ou les phosphates.

2° On prend, par exemple, une dissolution aqueuse de sulfure de potassium, et on y ajoute un sulfure métallique électronégatif, qui se dissout dans la liqueur, jusqu'à ce que le sulfure de potassium soit saturé; on se sert ensuite de ce sel pour opérer de doubles décompositions avec des oxysels, c'est-à-dire, pour convertir en sulfosel le radical d'une autre base combinée avec un oxacide.

3° On mêle du sulfhydrate potassique dissous dans l'eau, avec le sulfure électronégatif métallique en poudre; celui-ci se dissout, chasse le gaz sulfide hydrique avec effervescence, absolument de même que quand le gaz acide carbonique est déplacé par un oxacide plus fort.

4° On fait dissoudre le sulfure métallique dans de la potasse caustique; le métal du sulfure s'oxyde aux dépens de l'alcali, et se convertit en acide, dont la combinaison avec une autre partie de la potasse donne naissance à un oxysel. Le potassium réduit s'unit au soufre, qui s'est séparé du métal électronégatif, et produit du sulfure de potassium, lequel entre en combinaison avec la portion non décomposée du sulfure électronégatif, et forme avec lui un sulfosel. Ainsi, le sulfide arsénieux se dissout très-facilement dans la potasse caustique. Une partie du sulfide se décompose, son arsenic s'oxyde aux dépens de la potasse, et produit de l'acide arsénieux; et le soufre, que l'arsenic abandonne, se combine avec le métal de la potasse, pour former du sulfure de potassium: celui-ci sature une autre partie du sulfide arsénieux,

d'où résulte du sulfarsénite potassique. La dissolution que l'on obtient ainsi renferme toujours un oxysel mêlé avec un sulfosel. Dans l'exemple que nous venons de citer, l'oxysel est de l'arsénite potassique; il est à remarquer que c'est toujours le métal électronégatif, et non le soufre, qui, dans cette circonstance, sert de radical à l'acide de l'oxysel (1).

5° Quand on mêle du sulfhydrate potassique dissous dans l'eau avec un acide métallique, ce dernier se transforme, aux dépens du gaz sulfure hydrique, en un sulfure métallique, qui se combine avec le sulfure de potassium. Mais, comme le sulfure hydrique ne peut pas produire, par l'oxydation de son hydrogène, aux dépens de l'acide métallique, une quantité de sulfure électro-négatif suffisante pour saturer le sulfure de potassium, une partie de ce dernier est décomposée; son potassium passe à l'état de potasse, aux dépens de l'acide métallique, tandis que le métal électronégatif échange son oxygène contre le soufre du potassium. La potasse ainsi formée se combine avec une partie de l'acide métallique, et donne naissance à un sel; de sorte qu'il est très-rare de la rencontrer à l'état de liberté dans la liqueur. Ainsi, dans ce cas, il se forme également un oxysel en même temps qu'un sulfosel. Si l'on fait l'expérience avec du sulfhydrate ammoniacal et avec de l'acide arsénieux ou de l'hydrate stannique, on s'aperçoit de la mise en liberté de l'alcali, car l'affinité de l'ammoniacal pour l'oxyde stannique ou pour l'acide arsénieux est trop faible pour qu'il en résulte un sel; aussi la liqueur exhale-t-elle une forte odeur ammoniacale.

Dans les analyses, on se sert très-souvent des sulfhydrates alcalins pour séparer les oxydes métalliques électronégatifs, qui s'y dissolvent pour la plupart, des oxydes électropositifs, lesquels se convertissent bien en sulfures, mais ne sont pas dissous par les sulfhydrates.

6° Enfin, on peut encore obtenir ces combinaisons par la voie sèche, en mêlant, par exemple, le sulfure métallique électronégatif, en proportion convenable, avec du carbonate potassique, et chauffant le mélange dans un creuset couvert. L'acide carbonique est chassé, et l'alcali réagit sur le sulfure comme par la voie humide, c'est-à-dire qu'il échange une partie de son oxygène contre

(1) Les sulfures aurique, platinique et iridique font exception à cette règle.

du soufre, et produit un mélange fondu d'un oxysel de potassé et d'acide métallique avec un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de potassium avec le sulfure métallique. Dans la plupart des cas, on peut séparer ces deux sels l'un de l'autre par voie de dissolution et de cristallisation.

Les sulfosels préparés par le deuxième et le troisième procédé donnent, par le mélange de leurs dissolutions aqueuses avec un acide, du gaz sulfide hydrique, qui se dégage avec effervescence, et du sulfure métallique, qui se précipite. Il est probable que, dans un grand nombre de cas, cette décomposition peut s'opérer de telle manière que le sulfide hydrique et le sulfure métallique restent combinés au moins pendant quelque temps, et forment un acide double, semblable à celui qui résulte de la combinaison du sulfide carbonique avec le sulfide hydrique; mais c'est un point qui n'a pas encore été suffisamment examiné.

Les sulfosels préparés d'après la quatrième, la cinquième et la sixième méthode, sont décomposés par les acides, de telle manière que le sulfure métallique électro-négatif se précipite sans dégagement de gaz sulfide hydrique, absolument comme s'il avait été dissous dans l'alcali sans décomposition, et qu'il n'eût été précipité que par la saturation de l'alcali. Cela tient à ce que le sulfide hydrique, qui devrait se former par l'oxydation du sulfure de potassium aux dépens de l'eau, ou ne prend pas naissance, ou est décomposé au moment même de sa formation, parce que le potassium s'empare de l'oxygène de l'acide métallique, et rend le soufre à son radical. Cependant il est souvent facile de constater la présence du sel à acide métallique, dans la liqueur, en mêlant la dissolution, par exemple, avec de l'hydrate cuivrique: le potassium du sulfosel s'oxyde aux dépens de l'oxyde cuivrique, et il se précipite un sulfosel ayant du sulfure cuivrique pour base. On trouve alors l'acide métallique en dissolution dans la liqueur alcaline, que l'on peut séparer, par la filtration, du sulfosel cuivrique insoluble.

En traitant, dans le t. I, p. 404-417, de la solution des corps solides dans l'eau et dans les liquides en général, j'ai déjà parlé de la dissolution aqueuse des sels, de l'eau de cristallisation, de l'évaporation, de la cristallisation, etc.; j'y renvoie donc pour les notions générales. Je n'ajouterai ici que quelques points particuliers concernant les sels.

Nous ignorons complètement pourquoi certains sels sont solubles dans l'eau, tandis que d'autres y sont insolubles. Nous ne pouvons donc pas dire, *à priori*, d'après la composition connue d'un sel, si celui-ci est soluble ou insoluble, s'il est facile ou difficile à dissoudre. La solubilité doit être déterminée par la voie de l'expérience. Nous avons constaté expérimentalement que l'eau dissout quelquefois simultanément une plus grande quantité de deux sels que celle de chaque sel isolément. Si les sels renferment des bases et des acides différents, ils échangent leurs éléments, et il se produit quatre sels, dont deux pourront être beaucoup plus solubles que les sels primitivement employés ; la raison est alors facile à comprendre. Mais lorsque les sels dissous contiennent soit la même base et des acides différents, soit le même acide et des bases différentes, il ne peut plus être question d'un semblable échange ; dans ce cas, il peut se former des sels doubles, dont la solubilité est plus ou moins grande que celle des sels simples : c'est ce qui amène de grandes différences dans la solubilité commune, qui ne saurait être ainsi soumise à des règles fixes. *Kopp* a en vain tenté des recherches pour établir de semblables règles. Il trouva que, lorsqu'on dissout à la fois dans l'eau deux sels qui renferment le même acide, le sel contenant la base la plus puissante se dissout dans la même proportion que s'il y était seul, tandis que le sel qui renferme la base la plus faible ne se dissout pas dans la même proportion, mais en quantité variable pour chaque sel ; et il n'a pu établir à cet égard aucune loi générale. Il est cependant hors de doute qu'une telle loi existe ; mais elle tient peut-être à des circonstances inaccessibles à nos investigations.

Nous savons que l'eau dissout, dans la plupart des cas, plus de sel à chaud qu'à froid ; on a essayé de comparer l'augmentation de la solubilité de différents sels avec l'élévation de la température. Il y a rarement à cet égard de la proportionnalité ; la solubilité augmente souvent en plus forte proportion que la température, plus souvent encore elle est en proportion plus faible ; quelquefois elle s'accroît irrégulièrement, atteint, avant d'arriver au point d'ébullition, un certain maximum, et diminue ensuite à mesure que la température augmente. Il y a des sels qui se dissolvent facilement dans l'eau froide, et qui sont insolubles dans l'eau bouillante. Ici aussi on n'a pas encore découvert de lois certaines.

Pour plusieurs sels, il est évident que ces différences dépen-

dent des combinaisons que le sel forme avec l'eau considérée comme eau de cristallisation. En décrivant les sels, j'aurai occasion de montrer que plusieurs d'entre eux fixent, à une certaine température peu élevée, une plus grande quantité d'eau de cristallisation qu'ils n'en peuvent retenir à quelques degrés au-dessus, et que d'autres sels perdent toute leur eau à des températures situées bien au-dessous du point d'ébullition de l'eau. Toutes ces quantités variables d'eau, suivant les températures différentes, se présentent aussi pour le sel en dissolution : selon que chacun de ces composés est chimiquement uni à l'eau, ou selon que le sel anhydre est plus ou moins soluble, la température de la liqueur augmente ou diminue la solubilité du sel ; de là proviennent les principales irrégularités dans la solubilité des sels, suivant la température plus ou moins élevée de la liqueur. Ainsi, par exemple, le sulfate sodique hydraté est beaucoup plus soluble dans l'eau que le même sel anhydre. Si, par conséquent, on chauffe une solution aqueuse saturée à froid de sel hydraté, de manière à dépasser la température à laquelle le sel se déshydrate, il se précipite du sel anhydre dans la liqueur ainsi chauffée ; celle-ci, tant qu'elle reste chaude, ne tient en dissolution que du sulfate sodique anhydre ; elle ne laisse rien déposer par le refroidissement, parce que le sel reprend son eau, et devient par là plus soluble. Dans la description des sels, je citerai beaucoup de cas identiques ou analogues. Plusieurs soussels, dont la base est formée de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxygène, $=\ddot{H}$, tels que l'alumine, la glucyne, l'oxyde ferrique, etc., présentent en apparence un phénomène semblable : ils se dissolvent à froid dans une certaine quantité d'eau ; mais la dissolution, dès qu'elle vient à être chauffée, se trouble, et laisse déposer une partie du sel qui était dissous. Cependant il y a ici une différence : le soussel qui se dépose est devenu encore plus basique qu'il n'était, tandis qu'il reste en dissolution un sel moins basique. Il arrive d'ordinaire, pour les soussels ferriques, qu'étant bouillis dans une liqueur très-étendue, ils laissent l'acide en dissolution avec une très-petite quantité de base.

Plusieurs sels neutres à bases faibles, qui cristallisent dans une eau-mère acide, ne peuvent se maintenir en dissolution sans acide libre. Ils sont décomposés par l'eau, qui dissout l'acide libre, ainsi qu'une portion de sel, et laisse un soussel insoluble, qui devient quelquefois plus basique encore par l'addition d'une nouvelle

quantité d'eau. Souvent les sels doubles se comportent à peu près de même, lorsque l'un des sels simples dont ils se composent est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'autre. Dans une liqueur qui renferme un certain excès du sel le plus soluble, le sel double cristallise dans des proportions déterminées. Lorsqu'on traite ensuite les cristaux du sel double par l'eau pure, le sel, s'il est insoluble, se sépare en grande partie; ou, s'il est soluble, l'un et l'autre sel dont il se compose se dissolvent; mais, par l'évaporation, une partie du sel moins soluble cristallise d'abord; puis vient le sel double, et enfin une partie du sel plus soluble. Cependant ceci n'a pas lieu pour tous les sels doubles, dont la plupart ne se décomposent pas par leur dissolution dans l'eau.

Il est d'une haute importance pratique de connaître exactement la différence de solubilité d'un sel à des températures déterminées. Pour quelques-uns des sels les plus usités, cette solubilité a été trouvée expérimentalement; mais on l'ignore encore pour beaucoup d'autres; il n'est même guère probable qu'on donnera de pareilles indications pour tous les sels connus. Ces recherches sont difficilement conduites de manière à fournir des résultats exacts. La première difficulté réside dans la manière de s'assurer si une solution est saturée à une température donnée. On réduit le sel en une poudre extrêmement fine, et on l'agite, pendant quelques heures, avec une solution imparfaitement saturée à une certaine température. Mais, outre qu'il est difficile de maintenir la température constante, on n'a pas la certitude qu'après l'achèvement de cette opération délicate la solution ait été complètement saturée. Tout ce que l'on peut faire, c'est de déterminer que la solution ne peut guère être que saturée. On reconnaît qu'elle n'est pas suffisamment saturée, lorsqu'on agite de l'eau avec un sel moins soluble, employé en quantité assez convenable pour qu'il puisse se dissoudre dans l'eau; on doit plutôt se tenir au-dessous qu'au-dessus de cette quantité, et ne pas élever la température de la liqueur. On ne tarde pas à s'apercevoir s'il a fallu un temps beaucoup trop long pour que tout fût complètement dissous. On cherche à y remédier en employant beaucoup plus de sel que l'eau n'en peut dissoudre: on produit ainsi un plus grand nombre de points de contact entre le sel et l'eau. Mais, malgré tout cela, on n'est pas encore parfaitement sûr que la liqueur tienne en dissolution la dernière trace de sel qu'elle puisse dissoudre. Pour s'en

assurer, on a saturé la solution à une température un peu plus élevée, puis on a laissé l'excès de sel se déposer à la température dont il s'agissait d'apprécier l'influence. Mais ici on se demande : A quel moment cela arrive-t-il ? Cela arrive assez promptement pour certains sels, mais non pas pour tous les autres. Quelques sels se dissolvent rapidement lorsqu'on les réduit en poudre fine et qu'on les agite ainsi avec l'eau ; au bout de quelque temps ils cristallisent dans la liqueur, sans qu'il y en ait d'autre cause que la tendance du sel à prendre une forme géométrique régulière. Quelques dissolutions, qui dans les premiers jours ne déposent rien, commencent à laisser déposer le sel, dès qu'on plonge dans la liqueur un cristal du même sel. Si l'on y ajoute encore la difficulté qu'on a d'obtenir une température constante et uniforme dans tous les points de la liqueur, on comprendra aisément qu'il est presque impossible d'arriver, sous ce rapport, à des données d'une exactitude absolue. C'est pourquoi aussi les résultats fournis par différents observateurs présentent des différences souvent notables.

Supposé qu'on ait tout fait pour arriver à des résultats précis, on prépare une solution saturée, autant que possible, à une température déterminée, et on y plonge un cristal pesé du sel dessous, de façon qu'une portion de ce cristal reste au-dessus de la liqueur. Au bout d'une à deux heures, on retire le cristal, on le dessèche bien, et on le pèse de nouveau. Si, en répétant cette expérience, on trouve que le cristal ne perd plus rien de son poids, on pourra considérer la solution comme saturée; car ce qui s'en dissout se dépose, et la dissolution acquiert enfin, à la surface, son plus haut degré de saturation. Ce moyen, autant que je sache, n'a pas encore été mis en usage pour s'assurer si une solution est complètement saturée.

En général, il nous manque, dans nos laboratoires, un instrument bien commode et propre à former des solutions saturées; cet instrument pourrait être fondé sur la construction d'une horloge grossière : à la place de l'aiguille on aurait un mécanisme particulier pour fixer, dans une position verticale ou horizontale, un flacon ou cornue de verre, contenant tout à la fois le corps à dissoudre et le dissolvant ; par le mouvement de l'axe, on aurait une rotation lente, dont la vitesse pourrait être réglée suivant le changement dans la longueur du pendule. Ce mécanisme épargnerait

du temps et de la peine ; travaillant sans le secours de personne, il ne laisserait pas la patience de l'opérateur.

Il est très-facile de déterminer la quantité de la matière dissoute. On pèse, dans un creuset de platine couvert, une quantité déterminée de la solution, on l'évapore à siccité, on calcine le résidu, si la chose est possible, et on pèse de nouveau. Si, en renouvelant cette opération sur d'autres parties de la solution, on obtient des résultats constants, on pourra être sûr de l'exactitude de la donnée. Il est de même indispensable de déterminer le point d'ébullition de la solution saturée à chaud ; ce point est ordinairement au-dessus de $+ 100^{\circ}$. Si la solution laisse déposer du sel pendant l'ébullition, c'est un indice certain qu'elle est saturée. On s'assure de la solubilité d'un sel à $+ 100^{\circ}$, lorsqu'on maintient le vase contenant la solution bouillante, pendant quelques heures, dans un bain d'eau, soumis à une ébullition prolongée. Le mieux est de déterminer, d'heure en heure, la quantité du sel tenu en dissolution, et de noter le résultat, lorsque cette quantité ne diminue plus. Il est malaisé d'exécuter cette opération avec exactitude, car on ne peut pas empêcher l'eau de s'évaporer pendant qu'on verse la solution pour la mettre sur la balance, et pendant le refroidissement du creuset couvert.

Quelques sels, dissous dans l'eau, cristallisent sans eau de cristallisation. Certaines bases donnent ainsi, plus souvent que d'autres, des sels anhydres ; tel est le cas de la potasse et de l'oxyde argentique. Quelques autres sels, au contraire, fixent en général beaucoup d'eau pendant qu'ils cristallisent, par exemple les sels de soude et de magnésie. Cependant on n'a encore découvert aucune loi qui permettrait de calculer d'avance la proportion d'eau contenue dans un sel. Ainsi, par exemple, quelques sels de potasse s'obtiennent hydratés, et quelques sels de soude anhydres.

Les rapports atomiques dans lesquels les sels et l'eau se trouvent combinés, suivent naturellement les lois des proportions chimiques. Rarement 2 atomes de sel se combinent avec 1 atome d'eau, ou 3 atomes de sel avec 2 atomes d'eau, ou 2 atomes de sel avec 5 atomes d'eau ; cependant on rencontre des exemples de ces proportions. Les rapports les plus ordinaires sont de 1 à 7 atomes d'eau pour 1 atome de sel. Le phosphate sodique renferme même 25 atomes d'eau. Dans plusieurs sels doubles, le nombre des atomes d'eau est encore plus considérable ; ce nombre représente

alors la somme des atomes d'eau de chaque sel entrant dans la composition du sel double. Un seul et même sel peut, suivant les circonstances, prendre des nombres variables d'atomes d'eau, ainsi qu'une forme cristalline différente pour chacun de ces nombres. Dans ces cas, il arrive que quelques atomes sont retenus avec plus de force que les autres ; ainsi, à une température déterminée, un certain nombre seulement d'atomes s'en va ; à une température plus élevée, il s'en va d'autres ; enfin, le dernier, ou, ce qui est plus rare, les deux derniers, ne peuvent être éliminés qu'à la température la plus élevée ; après quoi le sel reste anhydre. Parmi les sels qui, à une température basse, fixent plus d'atomes d'eau qu'ils n'en peuvent conserver à une température de quelques degrés plus élevée, il y en a qui se liquéfient par la chaleur, c'est-à-dire qui se dissolvent dans l'eau séparée, avec ou sans dépôt de sel non dissous dans la partie fondue. Dans les cas où il ne se dépose pas de sel, la masse fondue redevient solide par le refroidissement ; dans le cas contraire, le sel reste liquide, constituant une solution saturée à cette température. D'autres sels enfin, si l'eau qu'ils perdent à une température peu élevée n'est qu'en petite quantité, deviennent opaques, tout en conservant leur forme extérieure, et peuvent être aisément broyés en une poudre grossière ; cette poudre est composée de petits cristaux appartenant à la même forme cristalline que le sel prend lorsqu'il se trouve combiné avec la petite quantité d'eau indiquée. Les sulfates magnésique, niccolique, et l'acétate cuivrique, sont les plus beaux exemples de ce genre.

Sans doute, d'après le mode décrit page 20, suivant *Graham*, on peut arriver à déterminer *à priori* le nombre des atomes d'eau qu'un acide donné prend avec quelques bases isomorphes ; mais l'expérience montre tant d'exceptions, qu'une conclusion arrêtée d'avance ne saurait être regardée comme certaine.

Relativement à la force avec laquelle les atomes d'eau sont fixés, on ne peut pas non plus établir de lois fixes. En général, cependant, les sels à base forte perdent plus facilement leur eau que les sels à base faible ; mais ceci n'est pas de règle. Quelquefois un sel perd toute son eau par l'efflorescence à l'air libre ; d'autres fois, il n'en perd qu'une partie déterminée, et le reste ne peut être éliminé qu'à une température élevée. La plupart des sels deviennent anhydres à $+ 100^{\circ}$; quelques-uns retiennent, à cette température,

1 ou 2 atomes d'eau, qui ne s'en vont qu'à $+ 120^{\circ}$, $+ 150^{\circ}$, $+ 200^{\circ}$, et au delà. Dans les sels ayant un acide à radical composé, il arrive que le dernier atome d'eau ne s'en va que lorsque l'acide commence à être décomposé par la chaleur ; dans quelques cas, comme, par exemple, dans les tartrates, les citrates, et peut-être dans plusieurs autres sels à acides organiques, l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau, sans que le reste soit décomposé ; il se produit alors un nouvel acide, qui renferme 1 équivalent d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de moins que l'acide primitif ; il est ainsi difficile de distinguer l'eau de cristallisation qui existait déjà, de l'eau qui vient de se former. Dans les hypophosphites, l'eau ne se dégage que lorsque le sel a atteint la température à laquelle le phosphore se suroxyde aux dépens de l'eau, qui se décompose ainsi.

Le sel qui cristallise dans sa dissolution aqueuse emprisonne très-souvent dans ses cristaux de petites quantités d'eau-mère, qu'on ne saurait enlever par la dessiccation, à moins d'avoir préalablement réduit le sel en une poudre très-fine ; on brise ainsi les cavités dans lesquelles le liquide se trouve emprisonné. Pour débarrasser le sel des corps étrangers que renferme l'eau-mère ainsi emprisonnée, on le fait cristalliser à différentes reprises. Si la cristallisation se fait très-lentement et d'une manière régulière, les cristaux renfermeront, proportion gardée, moins d'eau-mère que si la cristallisation a été rapide. Dans une cristallisation grenue et prompte, même chez un sel qui se précipite d'abord en flocons (lesquels se réunissent ensuite en une poudre granuleuse), l'eau-mère se trouve renfermée dans les granules. L'eau ainsi emprisonnée mécaniquement ne s'en va que par la chaleur, en même temps que l'eau de cristallisation, lorsque celle-ci se dégage à $+ 100^{\circ}$. Mais lorsque le sel est anhydre, ou qu'il ne perd son eau qu'à une température supérieure au point d'ébullition de l'eau, les cristaux sont brisés par l'eau mécaniquement renfermée ; en d'autres termes, ils décrépitent (*voir* tome I, page 414). Des précipités grenus peuvent être ainsi réduits violemment en une poudre tellement fine, qu'une partie est entraînée par le gaz aqueux qui se dégage, tandis qu'une autre partie est projetée contre les parois du vase où se fait la décrépitation. Celle-ci, souvent, n'a lieu qu'à une température si élevée, qu'on ne s'explique guère comment la force de cohésion a pu tant résister à la tension de l'eau. Souvent les

cristaux sont réduits, par la décrépitation, en petits fragments, qui ne décrépitent de nouveau que par une chaleur plus forte; c'est ce qui fait voir que la force de tension rencontre, dans quelques parties, une résistance moindre que dans d'autres. Ceci a surtout lieu pour les cristaux qui se brisent dans le sens de leurs axes.

Les sels qui perdent à chaud leur eau de cristallisation sans fondre, sont très-hygroscopiques : ils condensent du gaz aqueux dans les interstices laissés par l'eau de cristallisation. Ce gaz aqueux, qui ne s'y trouve d'abord que sous la forme avec laquelle il se condense dans les corps poreux exposés à l'air, s'unit quelquefois de nouveau au sel, soit dans la même proportion que précédemment, soit dans une proportion moindre.

Les sels haloïdes, aussi bien que les oxysels et les sulfosels, fixent de l'eau de cristallisation : ce qui vient d'être dit s'applique également à toutes les classes de sels, avec la différence que les sulfosels exercent souvent une action décomposante sur l'eau qui s'élimine à une température élevée, et donne en partie naissance à un dégagement de *sulfide* hydrique. ~

On peut diviser les sels soit d'après leur élément électronégatif, de manière, par exemple, à décrire ensemble tous les sulfates, soit d'après leur élément électropositif, en réunissant tous les sels qu'une base forme avec les divers acides. J'ai choisi de préférence cette dernière méthode, parce que, dans la plupart des cas, la base du sel offre plus d'intérêt que son acide, sous le rapport scientifique, pharmaceutique et technologique. Les sels ont certains caractères généraux qui dépendent de leurs principes constituants, de telle sorte que tous les sulfates, par exemple, ont des caractères qui dépendent, soit de l'acide sulfurique, soit de son radical, le soufre, et que, par exemple, tous les sels de potasse ont des caractères qui proviennent de la potasse, avec quelque acide qu'elle soit combinée. La connaissance de ces caractères est très-importante, et intéresse surtout le chimiste praticien, qui, par là, distingue facilement à quelle espèce de sel il a affaire. Je dirai donc d'abord quelques mots des propriétés dont les sels sont redevables à leurs acides; puis, en examinant les sels de chaque métal, j'indiquerai les caractères qu'ils tiennent de leurs bases.

La composition des sels s'exprime par des formules particulières, composées des symboles rapportés plus haut. Ces formules offrent le moyen le plus facile de représenter la nature d'un sel.

Voilà pourquoi, en décrivant les différents sels, je placerai immédiatement après le nom de chaque sel la formule qui indique le rapport entre l'acide et la base dont il est formé, et je ne m'écarte de cette règle que dans le cas où des circonstances particulières exigent que la formule se trouve plus bas dans le texte. L'absence de la formule, dans l'histoire d'un sel, indique que la composition de ce sel est encore inconnue. Voici quelques exemples de formules pareilles :

K Cl , chlorure de potassium.

$\text{NH}^4 \text{Cl}$, chlorure d'ammonium.

$\text{Pb} \ddot{\text{N}} + 3\text{Pb} = \text{Pb}^4 \ddot{\text{N}}$, sousnitrate triplombique.

$\text{K Cl} + \text{Pt Cl}^2$, chlorure platinico-potassique.

$\text{K} \ddot{\text{S}} + \text{Al} \ddot{\text{S}}^3$, sulfate potassico-aluminique.

$\text{K} \ddot{\text{M}}\text{o}$, sulfomolybdate potassique.

$\text{K} \ddot{\text{S}}$, sulfate potassique.

$\text{K} \ddot{\text{S}}^2$, bisulfate potassique.

$\text{Cu} \ddot{\text{S}} + 2\text{Cu} = \text{Cu}^3 \ddot{\text{S}}$, sousbisulfate cuivrique.

$\text{N} \text{H}^4 \ddot{\text{W}}$, sulfotungstate ammonique.

$\text{K F} + \text{H F}$, surfluorure potassique.

$\text{Pb Cl} + 3\text{Pb}$, sous-trichloroplombate d'oxyde plombique.

A. Sels haloïdes.

Chlorures. Par la voie humide, on les reconnaît à ce qu'ils forment, avec le nitrate argenteux, un précipité blanc, insoluble dans tous les acides. Mais ceci a aussi lieu pour les bromures et les cyanures. Il faut déterminer, par d'autres moyens, si la précipitation du sel d'argent est réellement due à un chlorure, et non pas à un bromure ou cyanure. Avec l'acide sulfurique concentré et le suroxyde de manganèse, les chlorures dégagent du chlore. On les reconnaît au chalumeau en faisant fondre, dans du phosphate ammonico-sodique, d'abord de l'oxyde cuivrique, de manière à saturer presque tout l'acide phosphorique libre, puis un peu du sel qu'on veut essayer : il se forme du chlorure cuivrique, et la flamme se colore un instant en bleu autour de la perle vitreuse. On peut reconnaître un chlorure soluble à ce que, lorsqu'on mêle une goutte de sa dissolution, sur une pièce d'argent polie, avec du sulfate cuivrique, l'argent noircit au bout de quelque temps.

Les chlorures acides sont très-rares ; mais il existe des chlorures basiques dans lesquels les chlorures sont combinés avec une quantité d'oxyde du même métal, contenant 1, 2, 3 et 7 fois autant de métal que le chlorure.

Bromures. Ils ressemblent beaucoup aux chlorures, avec lesquels ils sont isomorphes. Pour les en distinguer, on fait fondre un bromure solide dans un tube de verre fermé par un bout, avec un peu de bisulfate potassique anhydre : il se dégage un mélange de gaz acide sulfureux et de vapeurs de brôme, dans lequel ce dernier corps est facile à reconnaître, en raison de sa couleur rutilante. On découvre la présence d'un bromure dissous, en faisant arriver un peu de gaz chlore dans la dissolution, qu'on agite ensuite avec de l'éther : celui-ci devient alors d'un rouge orange. Avec les dissolutions d'argent, les bromures donnent un précipité jaune pâle presque blanc, qui est du bromure argentique. Traités avec l'oxyde cuivrique au chalumeau, et sur l'argent, ces sels produisent la même réaction que les chlorures.

Iodures. On les reconnaît sous forme liquide, en y versant de l'acide nitrique ou du chlore dissous dans l'eau ; ils laissent déposer de l'iode, facile à distinguer par son odeur et par la couleur brune qu'il communique à la liqueur. Lorsqu'on n'en a que de petites portions, on reconnaît l'iode à la couleur qu'il fait prendre à l'amidon, lequel, suivant la quantité d'iode, devient rouge, brun, noir, ou bleu. Quand les iodures sont mêlés avec des chlorures, il est difficile de produire la réaction sur l'amidon, surtout lorsque la quantité d'iode est faible, parce qu'en ajoutant au mélange de l'acide nitrique, il se forme de l'acide chloroiodique, qui ne colore pas l'amidon. On dissout alors l'amidon dans un peu d'acide sulfurique étendu et bouillant, on mêle la dissolution avec la liqueur qu'on veut essayer, puis on y verse une ou deux gouttes d'eau de chlore, et on remue bien la liqueur. Il est évident que si la liqueur était trop étendue, la réaction sur l'amidon deviendrait trop faible pour qu'on pût l'apercevoir d'une manière distincte. Au reste, je renvoie à ce que j'ai dit t. I, p. 250, sur les moyens de découvrir l'iode.

Au chalumeau, on reconnaît les iodures comme les chlorures ; au moment où on les fait fondre dans le phosphate, la flamme prend une belle couleur verte.

Quand on fait fondre un iodure, à l'état solide, avec du bisul-

fate potassique, il se dégage du gaz acide sulfureux et de la vapeur d'iode : cette dernière est facile à reconnaître à sa couleur.

Fluorures. La propriété que possèdent ces sels d'attaquer le verre, quand on le mêle avec de l'acide sulfurique, fournit le meilleur moyen pour les reconnaître. S'ils sont dissous, on les mêle avec de l'acide sulfurique; on verse la liqueur acide sur un morceau de verre enduit d'une couche de cire, sur laquelle on a tracé quelque dessin, ou dont on a dénudé çà et là la surface, et on la laisse s'évaporer. Si l'on n'a que de très-petites quantités de ce sel à essayer, ou que la substance qu'on veut examiner n'en contienne que de très-petites portions, ou qu'elle renferme en même temps de l'acide silicique, on évapore la liqueur dans un verre de montre (fait en verre inattaquable par les autres acides); en dissolvant ensuite le sel dans l'eau, on aperçoit des traces bien sensibles sur le verre, à l'endroit où la masse saline s'est desséchée. Cependant il vaut toujours mieux opérer par la voie sèche, d'après la méthode que j'ai décrite dans le tome I, page 760. — On découvre aussi la présence des fluorures en chauffant un échantillon dans l'extrémité d'un tube de verre ouvert, dans lequel on fait pénétrer la flamme du chalumeau. Des vapeurs aqueuses qui contiennent de l'acide fluorhydrique se condensent alors dans le tube, et laissent des taches visibles quand on les évapore. *Smithson* tient l'échantillon avec des pinces en platine, immédiatement devant l'ouverture du tube; ou bien il prolonge celui-ci avec un demi-cylindre en platine, sur lequel on pose le morceau; et dans les deux cas, il dirige la flamme du chalumeau dans l'intérieur du tube. De cette manière on découvre dans les minéraux des quantités très-petites de fluor. Les fluorures qui sont incolores ont la propriété, quand on les plonge dans l'eau, de réfracter la lumière à peu près autant que ce liquide, de sorte qu'ils y disparaissent, pour ainsi dire. Leurs dissolutions neutres, celles même des fluorures de potassium et de sodium, ne peuvent pas être évaporées, ni même conservées dans des vases de verre, sans que ceux-ci soient attaqués.

Quelques fluorures se combinent avec de l'acide fluorhydrique, pour donner naissance à des sels acides; d'autres fluorures forment des sels basiques, en s'unissant à une quantité d'oxyde de leur métal, qui contient 1, 2 et 3 fois autant de métal que le fluorure.

Borofluorures. Ils donnent, par la distillation sèche, du gaz fluorure borique, et laissent un fluorure. Quand on les distille avec

de l'acide sulfurique, ils donnent, indépendamment du gaz précédent, une certaine quantité d'acide hydrofluoborique liquide. Ils sont composés de telle manière que le métal électropositif s'y trouve combiné avec quatre fois autant de fluor que dans le fluorure, et avec moitié autant de bore que dans l'oxysel neutre, ce qui fait 1 atome de fluorure métallique et 1 atome de floride borique, pour les combinaisons qui contiennent 1 atome de radical et 2 atomes de fluor. C'est ainsi que la composition du sel potassique peut être exprimée par la formule $KF + Bo F^3$.

Silicofluorures. Soumis à la distillation sèche, ils donnent du gaz fluoride silicique et laissent un fluorure. Traités par l'acide sulfurique, ils dégagent du gaz fluoride silicique en grande quantité. Les alcalis séparent de leurs dissolutions tantôt de l'acide silicique seulement (sels à base alcaline), tantôt un fluorure combiné avec de l'acide silicique (sels des terres alcalines), tantôt enfin un silicate (sels des terres et des oxydes métalliques). Leur composition est telle, que le métal électropositif y est combiné avec trois fois autant de fluor que dans le fluorure, et avec la quantité de silicium nécessaire pour produire un oxysel, dans lequel l'acide silicique contient deux fois autant d'oxygène que la base. Ils contiennent 3 atomes de fluorure métallique et 2 atomes de fluoride silicique, de sorte que la formule du sel potassique, par exemple, est $3KF + 2Si F^3$.

Cyanures. On les reconnaît à leur propriété de former, avec les sels de fer, un précipité bleu foncé (bleu de Prusse), ou un précipité blanc, qui bleuit à l'air, même quand la liqueur contient un grand excès d'acide.

Rhodanures (sulfocyanures). Il est tout aussi facile de les reconnaître que les précédents, en ce qu'ils communiquent aux dissolutions des sels ferriques une couleur rouge, qui est détruite par un excès d'acide. Ajoutons, toutefois, que cette couleur rouge est aussi produite par quelques acides végétaux (par exemple, par l'acide méconique), de même que par quelques combinaisons encore peu connues du chlore et de l'iode avec l'acide fulminique. Mais lorsqu'on ajoute du chlore ou du brome à la dissolution d'un rhodanure métallique, le métal s'y combine, et le sulfide cyanique (sulfure de cyanogène) est précipité sous la forme d'une poudre couleur de soufre.

Xanthanures (hypersulfocyanures). Traités par l'acide chlorhy-

drique, ces sels donnent de l'acide xanthanhydrique pulvérulent d'un beau jaune pâle, peu soluble dans l'eau, et rougissant le papier de tournesol; cet acide est un peu plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; mais il y a encore des caractères propres à le constater (tome I, page 793). Ils sont décomposés par la calcination, et laissent un sulfure ou un sulfate.

Mellanures. On les reconnaît à la propriété qu'ils ont de se décomposer par l'acide chlorhydrique à chaud: pendant que le chlorure ainsi produit se dissout, l'acide mellanhydrique reste sous forme d'une matière blanche, demi-transparente, assez semblable à de l'hydrate aluminique précipité. Ils sont détruits par la calcination à l'air libre.

B. *Oxysels.*

Sulfates. Leurs caractères sont composés de ceux qui appartiennent au radical, et de ceux qui tiennent à l'acide. Les premiers se retrouvent dans tous les sels à acides de soufre; les derniers sont caractéristiques pour l'acide sulfurique.

Les caractères qui proviennent de la *présence du soufre* sont les suivants: Le sel mêlé avec la poudre de charbon, et chauffé dans un vase fermé, se transforme en sulfure; c'est ce qui arrive avec les sulfates des alcalis, des terres alcalines, et avec un grand nombre de sulfates métalliques: ou bien le sel dégage de l'acide sulfureux qui s'échappe, et la base reste à l'état d'oxyde; c'est ce qui arrive pour le sulfate de magnésie, les sulfates des terres, et de quelques oxydes métalliques. Quand on opère sur un sulfate dont la base peut former un oxyde salifiable, moins oxygéné, on obtient à la fois de l'acide sulfureux et un sulfure. Pour reconnaître la présence du soufre d'une manière positive, on fait les essais suivants: On mêle la matière que l'on veut examiner avec du carbonate sodique, et on chauffe le mélange sur un charbon par le moyen du chalumeau, au feu de réduction. Il se forme alors une certaine quantité de sulfure de sodium, dans lequel on reconnaît la présence du soufre, en enlevant l'endroit du charbon où se trouve la masse fondue, posant celle-ci sur un morceau d'argent poli, et versant dessus quelques gouttes d'eau. Le soufre noircit de suite l'argent, ou si la quantité de soufre est très-petite, le métal brunit au bout de quelques instants. On peut aussi ajouter

quelques gouttes d'acide à la masse fondue qui se trouve sur le charbon ; il se développe alors une odeur très-sensible de gaz sulfure hydrique. Cette méthode, à la fois simple et délicate, a été indiquée par *Smithson*. Une autre méthode, trouvée par *Gahn*, convient pour reconnaître de très-petites quantités d'acide sulfurique, surtout dans des minéraux exempts de métaux. Elle consiste à fondre, au feu de réduction, la matière à essayer avec du carbonate sodique et avec un petit morceau de verre ou un peu de silice, qu'il est avantageux de faire fondre préalablement avec la soude. On obtient alors du sulfure de sodium dissous dans le verre, qui est incolore tant qu'il est chaud, mais qui devient jaune ou rouge pendant le refroidissement. Si la quantité d'acide sulfurique contenu dans la substance examinée est peu considérable, le verre reste transparent ; dans le cas contraire, il devient opaque. A ces propriétés on peut encore ajouter que si l'on mêle un sulfate, en dissolution étendue, avec une substance organique, et qu'on laisse reposer le tout pendant quelque temps à l'abri du contact de l'air, la substance organique s'oxydera aux dépens de l'acide et de la base, et le sulfate passera à l'état de sulfure.

Les caractères dus à la présence de l'acide sulfurique sont les suivants : Le sel dissous, mêlé avec la dissolution d'un sel barytique, donne un précipité de sulfate barytique, totalement insoluble dans l'eau et dans les acides. Les soussulfates insolubles dans l'eau sont dissous par l'acide chlorhydrique, et précipités par une dissolution de chlorure barytique. Les sulfates neutres ou basiques qui ne sont pas dissous par l'acide chlorhydrique, se décomposent par la calcination avec le carbonate potassique exempt d'acide sulfurique ; le sel est ensuite enlevé par l'eau, la solution est sursaturée d'acide chlorhydrique, et précipitée par le chlorure barytique. Il ne faut pas oublier ici que ce dernier sel est précipité par toutes les liqueurs fortement acides, et que, par conséquent, la dissolution acide doit être beaucoup étendue avant qu'on y ajoute le chlorure barytique. L'insolubilité du précipité, dans les acides, doit être constatée à part ; d'ailleurs on peut, pour plus de sûreté, chauffer ce précipité au chalumeau, afin de reconnaître la présence du soufre.

L'acide sulfurique forme, avec un petit nombre de bases, des sels acides, dans lesquels la quantité d'acide est doublée (bisulfates). Il forme, avec un très-grand nombre de bases, des soussels,

dans lesquels il y a trois fois, six fois, et rarement deux fois, autant de base que dans les sels neutres.

Sels à acides de soufre copulés. Dans le tome I, j'ai indiqué diverses espèces d'acides de soufre copulés. Il est impossible de faire connaître, par de simples analyses, quel est l'acide copulé qui se trouve dans ces sels, bien qu'il soit très-aisé de constater si un sel renferme un acide de soufre copulé, lorsque la copule contient, comme d'ordinaire; du carbone. On chauffe le sel sec jusqu'au rouge dans un tube de verre soufflé à un bout : il se carbonise, avec ou sans dégagement de produits volatils et sulfureux. Le résidu contient la base unie au soufre. Le mieux est cependant, lorsque la base n'est pas un alcali, de mêler le sel d'abord avec du carbonate potassique ou sodique anhydre : on obtient un sulfure alcalin qui, dissous dans l'eau, est facile à reconnaître. Lorsqu'on chauffe le sel avec de l'hydrate potassique exactement jusqu'au point où il commence à se carboniser, et qu'on a soin de ne pas le chauffer jusqu'à l'incandescence, on obtient souvent un sulfite alcalin qui, traité par l'acide chlorhydrique, fait dégager de l'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur. Après s'être ainsi assuré qu'on a affaire à un sel à acide de soufre copulé, il reste, la base ayant été déterminée, à comparer les propriétés de ce sel avec celles des sels décrits à même base, et à d'autres acides de soufre copulés, puis à transporter, par voie de double décomposition, l'acide à une autre base, susceptible de former un sel caractéristique.

Sulfites. Ils ont une saveur particulière, propre à l'acide sulfureux, qui est sensible même quand ces sels sont mêlés avec un excès de base. L'acide sulfurique qu'on y ajoute fait naître l'odeur de l'acide sulfureux sans le concours de la chaleur, et sans que la liqueur se trouble. Dissous dans l'eau, ils absorbent de l'oxygène, et se convertissent en sulfates. Chauffés à l'état solide dans des vases distillatoires, ils se décomposent de telle sorte que les trois quarts du sel passent à l'état de sulfate, tandis qu'un quart se convertit en sulfure métallique. C'est pour cette raison que ces sels détonent légèrement avec le nitre.

L'acide sulfureux paraît former, avec les alcalis, des sels neutres, qui renferment deux fois autant d'acide que ses combinaisons neutres avec les terres alcalines; il ressemble en cela à plusieurs autres acides faibles, par exemple, aux acides carbonique,

molybdique et tungstique. — Suivant *Muspratt*, les sulfites sont isomorphes avec les carbonates correspondants.

Parmi les acides de soufre copulés précédemment indiqués, il y en a un dans lequel la copule n'est pas l'oxyde d'un radical composé. C'est la combinaison indiquée dans le tome I, page 506; elle est formée de 1 atome d'acide sulfureux et de 1 équivalent d'oxyde nitrique, $= \ddot{\text{N}} + \ddot{\text{S}}$. J'ai déjà fait observer qu'on pourrait peut-être la représenter par $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{S}}$. Mais si l'on considère, d'un côté, que la combinaison de l'acide copulé avec la potasse donne par la distillation sèche, à une chaleur très-modérée, du gaz oxyde nitrique et un résidu de sulfite potassique, et que, d'un autre côté, l'acide ne se laisse pas, par voie de double décomposition, transporter à une autre base alcaline, et qu'il ne supporte pas non plus l'action de la force catalytique du platine en éponge sur ses composés avec les alcalis, sans donner naissance à un sulfate qui donne du gaz nitreux; enfin, si l'on ajoute que cette décomposition s'effectue spontanément dans une solution aqueuse du sel ammonique, on ne saurait s'empêcher de croire que la destruction de l'acide copulé est une suite de la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, aux dépens de l'oxyde nitrique; il s'ensuit nécessairement que l'acide en question est de l'acide sulfureux copulé avec l'oxyde nitrique. Les sels de ce genre sont d'ailleurs facilement reconnus par le dégagement d'oxyde nitreux auquel ils donnent lieu, quand on les mêle avec un sel terreux ou métallique. Assez récemment *Frémy* a découvert une nouvelle classe de sels analogues, en faisant arriver un mélange d'acide sulfureux et d'acide nitreux dans une solution concentrée d'alcali caustique: il ne tarde pas à se former des cristaux de sels alcalins, dont l'acide est composé de soufre, de nitrogène et d'oxygène. Ils ne sont pas identiques avec les sels précédents, mais on ignore encore leurs rapports de composition.

Dithionates (hyposulfates). A l'état solide, on reconnaît ces sels à ce qu'ils donnent de l'acide sulfureux quand on les calcine, et laissent un résidu de sulfate neutre. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution des hyposulfates avec de l'acide sulfurique, ils dégagent de l'acide sulfureux sans laisser déposer du soufre et sans que la liqueur se trouble. On ne connaît point avec certitude les proportions dans lesquelles l'acide hyposulfurique s'unit aux bases, pour donner naissance aux sous-sels et aux sels acides: cependant, d'a-

près *Heeren*, cet acide paraît suivre sous ce rapport les mêmes lois que l'acide nitrique.

Dithionites (hyposulfites). Sous forme solide, ils présentent les mêmes caractères que les sulfites ; mais lorsqu'on les calcine dans des vaisseaux fermés, une moitié de ces sels passe à l'état de sulfate, tandis que l'autre moitié est transformée en sulfure métallique. Mêlés, sous forme de dissolution, avec de l'acide chlorhydrique, ils dégagent de l'acide sulfureux sensible à l'odeur, et donnent de suite, ou au bout de quelque temps, un dépôt de soufre ; en chauffant la liqueur, le précipité se forme très-promp-tement. On peut aussi les reconnaître à ce qu'ils dissolvent du chlorure argentique récemment précipité, en prenant une saveur sucrée. Une liqueur qui ne contient point de sulfate, mais qui contient un hyposulfite, donne, lorsqu'on la mêle avec une dissolution de nitrate argentique neutre, un précipité blanc, qui devient en peu de temps brun, et à la fin noir. — *Pfaff* regarde le nitrate argentique comme un réactif très-sensible pour découvrir les hyposulfites. Quand ces sels se trouvent, dans une dissolution, mêlés avec des sulfosels ou avec un sulfure métallique soluble (foie de soufre), il n'est pas très-facile de reconnaître leur présence. Il faut alors précipiter le soufre non oxydé par un sel plombique ou cuivrique ; car ces bases forment, avec l'acide hyposulfureux, des sels solubles, que l'on traite ensuite, comme je viens de le dire, par l'acide chlorhydrique. — On ignore dans quelle proportion les hyposulfites deviennent acides ou basiques.

Les *trithionates* (hyposulfites sulfurés) et les *tétrathionates* (hyposulfites bisulfurés) sont, en général, encore trop peu connus pour qu'on en puisse donner les caractères distinctifs. Ils ressemblent aux dithionites, en ce que leurs solutions, traitées par l'acide chlorhydrique, donnent un précipité de soufre et dégagent de l'acide sulfureux ; mais ils en diffèrent en ce que, dans cette même circonstance, il se produit de l'acide sulfurique, reconnaissable par le chlorure barytique. S'il se précipite en même temps du sulfite barytique, ce dernier se dissoudra facilement dans l'acide chlorhydrique étendu, après que la solution saline aura été décantée du précipité. Ces sels ne sauraient guère être distingués entre eux au moyen des réactifs. Cependant, lorsqu'on a affaire à un sel sec, on peut le reconnaître par la distillation sèche : le trithionate alcalin donne 1 atome d'acide sulfureux et 1 atome de

soufre sublimé, tandis que le tétrathionate donne 1 atome d'acide sulfureux et 2 atomes de soufre.

Nitrates. Mêlés avec la poudre de charbon ou avec un autre corps combustible, ils détonent quand on les chauffe. Lorsqu'ils sont à l'état de dissolution, on reconnaît leur présence en mêlant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, en y ajoutant un peu d'or battu, et chauffant le tout : l'or se dissout, et la liqueur se colore en jaune. Mais comme cette réaction peut aussi avoir lieu avec les séléniates, les chromates, les bromates et les chlorates, il faut s'assurer si le radical contenu dans l'acide ainsi désoxydé est réellement du nitrogène; pour cela on a deux méthodes très-sûres, qui donnent des résultats exacts, même quand on a affaire à des quantités très-petites d'un nitrate, mêlé d'autres sels. L'une est la méthode de *Desbassayns*, par l'acide sulfurique et l'oxyde ferreux, dont j'ai déjà parlé dans le tome I, p. 507; l'autre est tout aussi sensible, mais s'il s'y trouve un sel ammonique, elle n'est applicable qu'après que celui-ci aura été éloigné par une addition de soude et l'évaporation à siccité. On mêle alors le sel avec le double de son poids d'hydrate sodique solide et avec un peu de poudre de charbon, et on chauffe le mélange dans un vase distillatoire lentement jusqu'à la fusion, et à la fin jusqu'au rouge : le charbon s'oxyde aux dépens tant de l'acide nitrique que de l'eau, pour former de l'acide carbonique qui s'unit à l'alcali, pendant que le nitrogène forme, avec l'hydrogène, de l'ammoniaque, qui est entraînée par l'eau qui distille; c'est pourquoi celle-ci est alcaline, et présente une odeur ammoniacale. Cette méthode peut, en outre, être exécutée de manière à recueillir l'ammoniaque dans un récipient contenant de l'acide chlorhydrique étendu, et à peser le chlorure ammonique qui se forme. D'après ce sel, on peut ensuite calculer avec certitude la quantité de l'acide nitrique.

L'acide nitrique ne forme point de sels acides; mais il produit des sels avec l'excès de base, qui contiennent deux, trois et six fois autant de base que le sel neutre.

Nitrites. Ils donnent les mêmes réactions que les nitrates, mais leur mélange avec l'acide chlorhydrique ne dissout point l'or. Quelques nitrites sont jaunes, même à l'état neutre, tandis que d'autres sont incolores. Ces sels ont été encore trop peu examinés pour qu'on puisse en parler avec certitude. Cependant il est probable que cette différence de coloration repose sur des états iso-

mériques différents, car la même base qui donne un sel jaune peut aussi donner un sel incolore. Traités par l'acide sulfurique, les nitrites répandent, même à froid, des vapeurs rutilantes. A l'abri du contact de l'air, le mélange ne dégage que du gaz oxyde nitrique, parce que l'acide nitreux, au moment où il devient libre, se décompose en oxyde et en acide nitriques. Les dissolutions des nitrites dégagent très-lentement du gaz oxyde nitrique quand on les fait bouillir dans des vases distillatoires, et le sel se transforme en nitrate; les deux tiers de son nitrogène s'échappent à l'état de gaz oxyde nitrique, tandis qu'un tiers se convertit en acide nitrique. Au contact de l'air, les nitrites se changent facilement, par l'ébullition, en nitrates neutres. L'acide nitreux étant décomposé par l'eau et ne pouvant, pour cette raison, se combiner directement avec les bases, on est obligé de préparer ces sels, soit en condensant le gaz acide nitreux dans l'hydrate de la base légèrement humide, soit en employant des voies indirectes. D'après *Mitscherlich*, le meilleur moyen d'atteindre ce but consiste à prendre un poids déterminé du chlorure dont la base doit être combinée avec l'acide nitreux, et à le broyer avec du nitrite argentique et de l'eau. (*Voir plus haut la description du nitrite argentique.*) Il se produit du chlorure argentique insoluble, et la liqueur contiendra le nitrite qu'il s'agissait de préparer.

On ne connaît point de nitrite acide. Dans les nitrites basiques il y a 2, 3, 4 et 6 fois autant de base que dans les sels neutres.

Phosphates. Lorsque ces sels sont à l'état solide, on reconnaît la présence du phosphore en faisant fondre au chalumeau, sur du charbon, une petite quantité du sel mêlé avec de l'acide borique; quand la masse ne se boursoufle plus et que le verre est en fusion tranquille, on y ajoute un petit morceau de fil de fer fin; puis on chauffe le globule aussi fortement que possible. L'acide phosphorique est réduit, et le phosphore forme, avec le fer, un phosphure qui fond en un globule, qu'on retire avec le bout d'un couteau aimanté, après avoir cassé le verre refroidi. Si le sel ne contient pas assez de phosphore pour fondre tout le fer, le fil de fer sera plus gros à l'endroit où sa surface est couverte de phosphure fondu; cet effet doit être distingué d'une inégalité qui, lorsque le fer ne contient point de phosphore, provient de ce que les extrémités se sont oxydées, tandis que le milieu est resté intact.

Quand le phosphate est à l'état de dissolution, on découvre l'a-

cide phosphorique par l'addition de l'eau de chaux, qui précipite du phosphate calcique sous forme d'une matière blanche, floconneuse et presque gélatineuse; on y découvre la présence du phosphore en la traitant au chalumeau, avec l'acide borique et du fil de fer. Les phosphates métalliques insolubles dans l'eau, ou ceux dans lesquels la réduction du métal rendrait le résultat confus, sont dissous dans un peu d'acide chlorhydrique, ou mêlés avec cet acide; après quoi on sature la liqueur acide, à froid, avec de l'hydrate ferrique récemment précipité, on la filtre et on la fait bouillir: il se précipite alors un sous-sel ferrique, qui contient l'acide phosphorique; on en démontre la présence comme ci-dessus, au moyen de l'acide borique et du fer. — *Thenard et Vauquelin* ont indiqué le moyen suivant pour constater la présence du phosphore dans un sel: On met l'échantillon au fond d'un tube de verre fermé à la lampe, et, après avoir chassé toute humidité, on y ajoute du potassium et on chauffe; l'excès du potassium se sublime. Après le refroidissement, on met du mercure dans le tube, on le chauffe doucement jusqu'à ce que le potassium soit combiné avec lui, et on le verse hors du tube; on y souffle ensuite de l'air humide, et on retire la matière après quelques instants: si elle renferme du phosphore, elle répandra une odeur très-sensible de phosphore d'hydrogène.

Un autre caractère des phosphates consiste en ce que leurs dissolutions neutres, mêlées avec du nitrate plombique, donnent un précipité qui, fondu au moyen du chalumeau, prend, au moment où il se solidifie, des facettes cristallines, propriété particulière au phosphate plombique.

L'acide phosphorique se combine, avec les mêmes bases, dans un plus grand nombre de proportions qu'aucun autre acide, excepté l'acide arsénique, qui se comporte, sous ce rapport, comme l'acide phosphorique. Celui-ci forme, d'une part, des sels acides, dans lesquels la quantité d'acide est une fois et un tiers, une fois et demie, et deux fois aussi grande que dans le sel neutre, c'est-à-dire dans le sel formé de 1 atome d'acide pour 2 atomes de base; et, d'une autre part, des sous-sels qui contiennent une fois et un quart, une fois et un tiers, une fois et demie, deux fois, deux fois et demie, et trois fois autant de base que le sel neutre. Ces rapports, variant plus qu'à l'ordinaire, semblent provenir de ce que les phosphates neutres peuvent se combiner

en différentes proportions avec les sels de la même base, pour former des sels doubles. Cependant l'acide ne se combine pas avec toutes les bases dans ces proportions, mais seulement avec quelques-unes; et plusieurs de ces combinaisons ne sont pas un produit de l'art, mais de la nature. Le plus fréquemment, il y a dans ces sels deux fois autant d'acide et une fois et demie autant de base que dans les sels neutres, dans lesquels l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 5 est à 2.

L'acide phosphorique, dans ses différents états isomériques, donne trois espèces particulières de sels.

Les *phosphates* (métaphosphates) sont des combinaisons des *phosphates* avec l'acide phosphorique anhydre, et proviennent de la calcination des sursels. Ce genre de sels a été encore peu étudié. Ils ont quelque analogie avec les composés que l'acide tartrique anhydre forme avec les tartrates, ainsi qu'avec les combinaisons que l'acide sulfurique anhydre forme avec plusieurs autres sels. On a admis que 1 atome de *phosphate* doit être constamment uni à 1 atome d'acide phosphorique anhydre. Mais il résulte des analyses qui ont été faites de quelques-uns de ces sels, qu'on rencontre ici, comme dans l'acide tartrique, des combinaisons dans lesquelles 1 atome d'acide anhydre est uni à plus de 1 atome de phosphate. Ces sels se distinguent en grande partie par la propriété de former, à un certain degré de concentration, des masses gommeuses, comme la térébenthine, et de donner des précipités par le chlorure barytique, bien que la liqueur renferme de l'acide en excès.

Les *phosphates* (pyrophosphates) s'obtiennent par la calcination des *phosphates*, dans lesquels 1 atome d'acide est uni à 2 atomes de base; chez quelques-uns de ces sels il y a production de lumière au moment où l'acide *phosphorique* passe à l'état d'acide *phosphorique*. Dans le tome I, page 828, j'ai mentionné des circonstances qui semblent indiquer que la différence entre l'acide *phosphorique* et l'acide *phosphorique* repose sur des états allotropiques du phosphore, et que dans l'acide *phosphorique* le phosphore se trouve à l'état de phosphore rouge, tandis que dans l'acide *phosphorique* il existe à l'état ordinaire, transparent ou demi-transparent. L'acide *phosphorique* n'a pas de tendance à former des sels basiques, et dès qu'il se produit un pareil sel, son acide se change immédiatement en acide *phosphorique*. C'est

pourquoi les ^hphosphates ne s'obtiennent pas par la calcination des ^hphosphates basiques. On reconnaît un ^hphosphate à ce que sa dissolution aqueuse, mêlée d'une solution de nitrate argentique, donne un précipité blanc de ^hphosphate argentique neutre. On peut aussi déceler l'acide ^hphosphorique dans un sel au moyen de l'albumine : le ^hphosphate, mêlé et acidulé d'acide acétique, coagule une solution d'albumine.

Les ^hphosphates (phosphates ordinaires) s'obtiennent lorsqu'on sature par une base l'acide phosphorique produit par voie humide. On les reconnaît à la propriété qu'ils ont de donner, avec le nitrate argentique, un précipité jaune, qui est un sous-sel ; on les distingue encore en ce que leurs solutions, acidulées par l'acide acétique, ne coagulent pas une solution d'albumine. La tendance, si bien démontrée par *Graham*, qu'a l'acide ^hphosphorique de s'unir de préférence à 3 atomes d'oxyde (tendance qui paraît être la cause de la grande force avec laquelle le dernier atome d'eau est retenu dans les sels neutres), semble être en rapport avec la tendance du phosphore de se combiner, pour 1 équivalent, avec 3 atomes d'autres corps, ainsi que nous le retrouvons pour le phosphure d'hydrogène ; mais sur quoi cette tendance repose, c'est ce qui est en dehors du domaine de nos investigations.

Phosphites. Relativement à la présence du phosphore, ils offrent les mêmes caractères que les phosphates ; mais ils en diffèrent en ce qu'ils donnent, par la calcination, en grande partie du gaz hydrogène pur, tantôt mêlé de gaz phosphure d'hydrogène spontanément inflammable, tantôt d'un peu de phosphore sublimé. Chauffés brusquement sur une lame de platine, ils brûlent avec une flamme de phosphore. Chauffé dans un vase distillatoire, le sel qui reste est souvent coloré en rouge par un peu d'oxyde phosphorique. Leurs dissolutions ont une saveur alliécée d'acide phosphoreux, réduisent les dissolutions d'or, d'argent et de mercure, avec lesquelles on les fait chauffer, et en précipitent les métaux à l'état de régules. Les phosphites moins solubles, qui se précipitent par double décomposition, restent ordinairement longtemps dissous dans la liqueur, mais ils se précipitent presque totalement par l'ébullition ; beaucoup d'entre eux produisent, quand on les chauffe en vase clos, un phénomène de lumière très-vif, et passent à l'état de ^hphosphates. — Il existe des sousphosphites dans

lesquels la base se multiplie par $1\frac{1}{2}$ et par 3. On ignore encore si les phosphites ont plusieurs modifications isomériques; ils ont été peu examinés sous ce rapport.

Hypophosphites. Ils ressemblent aux phosphites, par rapport aux réactions du phosphore; mais ils s'en distinguent en ce qu'ils ne sont pas précipités, comme eux, par l'eau de chaux ou l'eau de baryte. La plupart des hypophosphites développent, par la chaleur, du gaz phosphure hydrique spontanément inflammable. Ils sont tous solubles dans l'eau, et se transforment, par la calcination, en phosphates; il se dégage en même temps du gaz phosphure d'hydrogène. La solution d'un hypophosphite, exposée longtemps à l'influence de l'air, donne peu à peu naissance à un phosphite en s'acidifiant; mais à mesure que l'acidification augmente, l'oxydation diminue. Si l'on y ajoute un excès de base, l'oxydation marche très-rapidement: le phosphite qui s'était d'abord formé passe à l'état de phosphate. L'acide hypophosphoreux produit, avec 1 atome de base, des sels neutres; la solution de ceux-ci devient aussi acide au moment où il se forme de l'acide phosphoreux: cet acide, provenant de 1 atome d'acide hypophosphoreux, sature 2 atomes de base. Les hypophosphites présentent la même tendance que les phosphates à se combiner avec 3 atomes d'oxyde; c'est ainsi que, d'après les expériences de *Wurtz*, les hypophosphites neutres, outre l'atome de base qui s'y trouve, retiennent 2 atomes d'eau avec tant de force, qu'on ne parvient à les en expulser qu'à une température à laquelle le phosphore décompose l'eau et se suroxyde à ses dépens. Lorsqu'un hypophosphite cristallise avec plus de 2 atomes d'eau, toute l'eau, moins 2 atomes, pourra être expulsée à 100°, ou un peu au delà; l'élimination de ces deux atomes d'eau entraînerait la destruction du sel: il se produit du gaz phosphure d'hydrogène, en grande partie spontanément inflammable, mais qui se trouve mêlé de gaz hydrogène libre; il se sublime en même temps du phosphore libre. Le sel qui reste est fréquemment coloré en rougeâtre par un mélange d'oxyde phosphorique. Quant aux conclusions qu'on essaya de déduire de la présence des deux atomes d'eau retenus avec tant de force, et d'après lesquelles l'acide hypophosphoreux serait un acide qui aurait pour radical 1 équivalent de phosphore combiné avec 2 équivalents d'hydrogène, nous croyons devoir ne pas nous y arrêter. Les hypophosphites sont,

en général, très-solubles dans l'eau ; plusieurs de ces sels sont déliquescents, et un grand nombre sont solubles dans l'alcool. Ils sont faciles à distinguer des acides plus oxygénés du phosphore, en ce que, comme nous l'avons dit, ils ne donnent pas de précipités avec les sels à base alcaline terreuse. En dissolutions moins concentrées, ils réduisent les métaux plus difficilement que ne le font les phosphites, ce qui paraît dépendre de la capacité de saturation moindre de l'acide hypophosphoreux comparativement à celle des acides plus élevés : la moitié de l'acide supérieur qui se produit devient libre dans la liqueur.

Les hypophosphites peuvent aussi devenir basiques, mais dans des circonstances non encore déterminées.

L'*oxyde phosphorique* en combinaison avec des bases salifiables fortes forme également une espèce de sels qui se font remarquer par leur insolubilité dans l'eau, même lorsque la base est de la potasse ou de la soude. Ces sels sont d'un brun très-foncé, presque noirs, et s'oxydent à chaud dans l'eau pure, ou à froid, en présence d'un excès de base, avec dégagement de gaz. Ils sont décomposés par les acides, en laissant de l'hydrate phosphorique jaune. Chauffés à l'air, ils brûlent avec une flamme phosphorique.

Perchlorates. Ils ont la propriété de détoner sur les charbons incandescents. Le papier qui a été imbibé de la dissolution d'un perchlorate, et qu'on a fait sécher ensuite, brûle avec explosion. Les détonations sont surtout violentes avec le sel argentique, qui n'exige, pour détoner, qu'une température d'environ +200 degrés. La plupart sont déliquescents, et solubles dans l'alcool. Ils se distinguent facilement des chlorates en ce qu'ils ne sont pas, comme ceux-ci, jaunis par l'acide sulfurique concentré ou l'acide chlorhydrique. Calcinés au rouge, ils dégagent du gaz oxygène, et se transforment en chlorures métalliques.

Chlorates. Ils détonent fortement quand on les chauffe avec du charbon ou avec d'autres corps combustibles ; mêlés avec du soufre, quelques-uns d'entre eux détonent violemment par la simple percussion ou le frottement. Traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent du chlore ou de l'oxyde chlorique. Par la calcination, ils se transforment en chlorures, en dégageant de l'oxygène. On ne connaît à ces sels qu'un seul degré de saturation.

Chlorites. Ils ont l'odeur et la saveur de l'acide chloreux, blan-

chissent et détruisent les couleurs végétales. Leur propriété blanchissante n'est pas détruite par une solution d'acide arsénieux dans l'acide nitrique. Leurs solutions concentrées sont facilement décomposées à l'ébullition : il se dégage du gaz oxygène avec effervescence. L'acide chlorhydrique en dégage du chlore ou de l'oxyde chlorique. — Il existe des souschlorites dans lesquels la quantité de base est doublée.

Hypochlorites. Ils ressemblent, sous beaucoup de rapports, aux sels précédents ; mais ils perdent leur propriété blanchissante par une addition d'acide arsénieux dissous dans l'acide nitrique : l'acide arsénieux se change en acide arsénique, et il se forme de l'acide chlorhydrique dans la liqueur. On les obtient rarement sans que la liqueur renferme un excès d'alcali ; en chauffant doucement la liqueur alcaline, on les décompose en chlorates et en chlorures. Leurs dissolutions, mêlées d'oxacides, deviennent jaunes et exhalent une odeur d'acide hypochloreux. Si l'on fait passer du gaz acide carbonique à travers une dissolution qui contient un mélange de chlorite et de chlorure, les deux sels sont décomposés peu à peu, et il se dégage du chlore. Cette réaction tient à ce que l'acide chloreux oxyde, à mesure qu'il est mis en liberté, une partie du chlorure, de manière que du chlore est mis en liberté et s'échappe avec le courant de gaz acide carbonique. Avec la solution d'un sel plombique, ils donnent un précipité brun de suroxyde plombique, pendant qu'il se dégage du chlore.

Bromates. Ils détonent avec les corps combustibles. Traités seuls à la fusion, ils développent du gaz oxygène et se transforment en bromures, reconnaissables par le moyen que j'ai décrit plus haut. Les bromates n'ont encore été que peu examinés.

On ne sait pas s'il existe des *bromites*. En sursaturant un alcali dilué avec du brôme, on obtient, il est vrai, un liquide jaune, qui a la propriété de blanchir les couleurs végétales ; mais ceci tient évidemment au bibromure qui s'est formé avec le bromate alcalin.

Periodates. Calcinés au rouge, ils dégagent du gaz oxygène et laissent un iodure métallique. Il y a des sousperiodates dans lesquels la base est multipliée par 2, $2\frac{1}{2}$ et 5.

Iodates. Ils détonent faiblement avec les corps combustibles, donnent du gaz oxygène quand on les calcine, et laissent des io-

dures. On ne sait pas encore si les iodates ont différents degrés de saturation.

Carbonates. Les acides les dissolvent avec effervescence, due au dégagement de l'acide carbonique. La plupart d'entre eux perdent l'acide carbonique par la calcination; les autres l'abandonnent lorsqu'on les calcine fortement, après les avoir mêlés avec de la poudre de charbon; pendant cette opération, il se dégage du gaz oxyde carbonique. L'acide carbonique forme, avec les bases, des sels acides, dans lesquels la base est combinée avec 2 atomes d'acide, et des sels basiques, qui doivent être en général considérés comme des sels doubles, formés de l'hydrate et du carbonate. Les carbonates alcalins et terreux, chauffés avec du potassium, donnent du carbone réduit; celui-ci reste sous forme d'une poudre noire, si l'on épuise le résidu d'abord par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique étendu.

Oxalates. A l'état de dissolution, on les reconnaît par le précipité qu'ils donnent avec les sels de chaux, même quand la liqueur est légèrement acide, et par leur propriété de précipiter l'or à l'état métallique de sa dissolution bouillante. A l'état solide, ils sont décomposés par la distillation, sans être charbonnés. Les bases qui retiennent l'acide carbonique à la chaleur rouge (les alcalis fixes, la baryte, la strontiane et la chaux) restent à l'état de carbonate, et dégagent du gaz oxyde carbonique; les bases qui perdent l'acide carbonique, mais qui ne peuvent être réduites (la magnésie, les terres proprement dites, les oxydes manganeux, cériques et chromeux), restent à l'état d'oxyde, pendant qu'il se dégage un mélange, à volumes égaux, de gaz acide et de gaz oxyde carboniques; enfin, les bases qui sont faciles à réduire donnent un résidu de métal, avec dégagement de gaz acide carbonique; la plupart des métaux sont dans ce dernier cas (le plomb et le zinc ne sont réduits qu'à moitié, et laissent des sousoxydes).

Les suroxyalates contiennent deux ou quatre fois autant d'acide que les oxalates neutres. Il existe aussi des oxalates avec excès de base, mais ils n'ont pas encore été étudiés.

Chloroxyalates (chloracétates de Dumas). Ces sels ressemblent beaucoup aux acétates; mais ils s'en distinguent facilement en ce que, chauffés jusqu'à l'ébullition avec de l'hydrate potassique, ils dégagent du perchlorure formique, et laissent du carbonate potassique.

Oxamates ou *oxamido-oxalates*. Ces sels sont peu connus; ils sont, en général, peu solubles dans l'eau froide. Traités par l'hydrate potassique, à l'ébullition ils développent de l'ammoniaque, pendant qu'il reste de l'oxalate potassique.

Mésoxalates. Ils sont également peu connus. Ils ne précipitent le nitrate argentique qu'après une addition préalable d'ammoniaque. Le précipité qui se forme possède la propriété caractéristique de développer, par l'échauffement de la liqueur, de l'acide carbonique, qui se dégage avec effervescence, et de laisser de l'argent réduit.

Mellitates. Ces sels se reconnaissent à ce que, chauffés à l'état anhydre dans un petit appareil distillatoire, ils se carbonisent sans donner la moindre trace d'eau ou de gaz hydrogène carboné. Les deux espèces suivantes de sels ont la même propriété; cependant les mellitates s'en distinguent par leur absence de coloration, tandis que les autres sont colorés. Lorsqu'il s'agit de constater sûrement la présence de l'acide mellitique dans une combinaison, on la traite par l'acétate plombique, on retire du précipité l'acide mellitique libre, on sature celui-ci par l'ammoniaque. Avec le sel ainsi obtenu on prépare de l'acide euchronique (tome I, p. 725), et on en examine la réaction avec le zinc métallique.

Rhodicates. Ils sont rouges. Avec les bases incolores, l'acide rhodique donne souvent des sels d'un rouge de sang ou cramoisi, à l'état de division extrême. Moins divisés ou à l'état cristallin, ils sont colorés du rouge brun au noir; mais ils deviennent rouges par le frottement. Quelques-uns de ces sels prennent, par la pression sur un corps poli, un éclat métallique vert, semblable à celui des élytres verts de certains coléoptères. Ils montrent à peine des traces de cristallisation, et, par l'évaporation de leur solution, ils s'obtiennent toujours en masses amorphes. Les rhodicates insolubles dans l'alcool se préparent le mieux en mêlant la solution aqueuse de l'acide soit avec l'hydrate ou le chlore, soit avec l'acétate de la base: le rhodicate se dépose peu à peu sous forme d'une belle poudre rouge, qu'on enlève ensuite avec l'alcool sur un filtre. Les rhodicates insolubles dans l'eau s'obtiennent par voie de double décomposition avec le rhodicate potassique. Les solutions alcooliques ou aqueuses de ces sels sont d'un rouge jaunâtre. Les sels alcalins et à bases alcalines terreuses, dissous dans l'eau, se décomposent insensiblement, souvent dans

l'espace de peu d'heures : la solution devient jaune, ou incolore si elle est très-étendue ; elle renferme alors de l'acide croconique et de l'acide oxalique ; les dissolutions des rhodicates à bases métalliques n'éprouvent pas ce changement. La présence d'un excès d'alcali caustique libre, d'ammoniaque ou d'une terre alcaline, hâte ce changement, qui s'effectue en peu d'instant ; ces alcalis agissent de même sur les rhodicates, dont les bases sont par elles-mêmes inaltérables. A l'état sec, ils peuvent être conservés intacts ; la lumière n'exerce aucune influence sur eux. Quelques sels d'un rouge clair deviennent plus foncés à la longue, ce que *Heller* attribue à un état d'agrégation plus compacte. Par la distillation sèche ils se décomposent, en grande partie, sans présenter aucun phénomène d'ignition ; ils deviennent gris, noirs, et laissent la base soit combinée avec l'acide carbonique, soit libre, soit réduite, suivant son espèce. On n'a pas examiné ce qui se dégage dans cette action. Par l'action des acides puissants, les rhodicates se décomposent en perdant leur couleur.

Croconates. Ils sont ordinairement jaunes ; quelquefois d'un jaune rougeâtre, si la base n'est pas elle-même colorée. Soumis à la distillation sèche, ils se décomposent ; ils ne donnent pas de produits hydrogénés, mais ils laissent un résidu très-riche en carbone.

Borates. On les reconnaît à ce que, décomposés par l'acide sulfurique étendu et bouillant, ils laissent déposer, par le refroidissement, des paillettes cristallines d'acide borique ; lorsqu'on évapore à siccité la liqueur acide, et qu'on fait digérer la masse avec de l'alcool, celui-ci acquiert la propriété de donner une flamme verte quand on le brûle sur un peu de coton ; la couleur verte est toujours très-sensible, du moins vers la fin, même quand l'acide borique est en trop petite quantité pour qu'on puisse l'obtenir cristallisé. *Turner* indique la méthode suivante pour reconnaître, au moyen du chalumeau, la présence d'une petite quantité d'acide borique, combiné avec d'autres corps. On mêle une partie de spath-fluor, réduit en poudre fine par la lévigation, avec quatre parties et demie de bisulfate potassique sec ; on ajoute ce flux à un poids égal de la substance que l'on veut examiner, et qui a été triturée ; on humecte légèrement la masse, et on la fixe sur le chas d'un fil de platine mince et recourbé ; après quoi on la chauffe au chalumeau, en la tenant un peu dans la pointe de la

flamme bleue (c'est-à-dire un peu plus près de la mèche que l'extrémité de la flamme bleue). Au moment où la masse entre en fusion, elle s'entoure d'une belle flamme verte, si elle renferme de l'acide borique; mais ce phénomène passe très-rapidement, de sorte qu'il faut bien saisir l'instant où il se manifeste, car il ne peut être reproduit par la même masse. Par ces moyens, on reconnaît, avec assez d'exactitude, la présence de l'acide borique; mais, du reste, nous manquons de réactifs pour l'isoler quand il est en petite quantité.

Les borates qui contiennent de l'eau sont très-fusibles au chalumeau, et fondent, comme l'alun, avec une espèce de boursoufflement occasionné par de l'eau qui se volatilise. Les biborates se raffaissent et fondent en un verre; mais les borates neutres restent dans cet état poreux, à cause de la température élevée qu'ils exigent pour entrer en fusion. — Les composés de 1 atome d'acide borique et de 1 atome d'alcali ont une saveur fortement alcaline. — La grande précaution qu'il faut prendre pour obtenir ces sels, et la facilité avec laquelle l'acide carbonique de l'air les transforme en biborates, sont cause qu'ils ont été pour ainsi dire inconnus jusqu'à ce jour. Outre les borates neutres et les biborates, il y a des quadriborates. On trouve encore, dans le règne minéral, un degré de combinaison normale, dans laquelle il y a 3 atomes de base pour 4 atomes d'acide; c'est-à-dire que c'est une combinaison de 2 atomes de borate neutre avec 1 atome de biborate. Il y a aussi des sousborates; mais ceux-ci n'ont pas été analysés.

Silicates. Les acides en précipitent l'acide silicique sous forme d'une masse gélatineuse, demi-transparente. Les silicates alcalins se dissolvent totalement dans l'acide, et laissent ensuite déposer, par l'évaporation, de l'acide silicique sous forme de gelée. Les silicates offrent deux modifications: les uns, ainsi que nous l'avons déjà dit, sont décomposés par des acides qui sont éliminés par l'acide silicique, tandis que les autres, lors même qu'ils renferment un alcali ou une terre alcaline, ne sont pas décomposés par les acides les plus puissants, pas même par la fusion avec le bisulfate potassique. Le verre commun est un exemple de cette modification; c'est un silicate potassique ou sodique, dans lequel, non-seulement le radical de l'acide silicique, mais encore les radicaux des bases, semblent présenter la même modification allo-

tropique. Cette modification ne disparaît que par le changement de l'état isomérique de l'acide silicique, au moyen de la calcination avec un excès d'alcali ou de terre alcaline. Le meilleur moyen pour découvrir la présence de l'acide silicique dans les silicates insolubles, consiste à les fondre avec trois à quatre fois leur poids de carbonate potassique, et à traiter la masse fondue par l'acide chlorhydrique étendu. Mêlés avec du spath-fluor pur et avec de l'acide sulfurique, ils donnent, par la distillation, du gaz fluoride silicique ; mais il faut faire l'expérience dans des vases métalliques. Au chalumeau, on découvre la présence de l'acide silicique, en faisant fondre le sel avec du phosphate ammonico-sodique, dans lequel l'acide silicique ne se dissout qu'en très-petite quantité, tandis que la majeure partie nage sous forme d'une masse bourlifiée dans le verre, qui devient opalin par le refroidissement.

En regardant comme neutres les sels dans lesquels l'acide silicique renferme trois fois autant d'oxygène que la base, on a des sursilicates qui contiennent $1 \frac{1}{3}$ et 2 fois autant d'acide, et des soussilicates dans lesquels la base est multipliée par $1 \frac{1}{2}$, par 3 et par 6.

Formiates. Ils exhalent une odeur de fourmis, quand on y verse de l'acide sulfurique concentré. Si on les mêle avec du nitrate argentique, et qu'on chauffe doucement le mélange, ils réduisent l'argent, qui se précipite. Mêlés avec une solution de chlorure mercurique et chauffés, ils donnent un précipité de chlorure mercurieux, mais il ne se dépose pas de mercure métallique. Dans les deux cas, il se dégage du gaz acide carbonique. Les formiates deviennent basiques avec des multiples de la base par $\frac{1}{2}$, 2 et 3.

Acétates. Le meilleur moyen de reconnaître ces sels consiste à les mêler, à l'état sec ou en dissolution très-concentrée, avec de l'acide sulfurique ; il se dégage de l'acide acétique, facile à distinguer par son odeur. Si l'odeur ne fournit pas de caractère certain, on aura recours au sel d'argent comme réactif, propre à faire connaître facilement la nature de l'acide. Si l'on a lieu d'y soupçonner la présence de l'acide chloroxalique, l'ébullition avec l'hydrate potassique fera voir, comme nous l'avons dit, si cet acide y est réellement contenu. On les reconnaît aussi à la propriété qu'ils ont de donner des précipités cristallins peu solubles, et cristallins par l'addition du nitrate argentique ou mercurieux, opérée goutte à goutte. Quand la dissolution est chaude, le précipité ne

se sépare que par le refroidissement, et à l'état cristallin. Pour ce qui regarde les caractères distinctifs de ces acétates métalliques, je renvoie à la description que j'en donnerai plus loin. Traités par la voie sèche, ils se charbonnent en donnant des gaz combustibles et de l'huile empyreumatique. Si, avant de les chauffer dans un vase distillatoire, on les mêle avec le même poids atomique d'hydrates potassique, sodique, barytique ou strontianique, on obtient, par la distillation, une liqueur spiritueuse qui renferme de l'acétone; si la quantité de l'hydrate ajouté est plus considérable, on obtient beaucoup d'hydrure de carbone, C II'. — On ne connaît point d'acétates acides; dans les sousacétates, la base est multipliée par $\frac{1}{2}$, par 3 et par 6.

Tartrates. Quand on les mêle avec du bisulfate potassique, ils laissent déposer, au bout de quelque temps, des cristaux de bitartrate potassique. En versant, dans la dissolution d'un tartrate, une petite quantité d'une dissolution d'alun ou d'un sel ferrique, et en ajoutant un alcali à la liqueur, il ne se forme aucun précipité, quand on a eu soin de mettre moins de sel aluminique ou ferrique que la quantité présumée d'acide tartrique n'en peut tenir en dissolution, car l'alcali précipiterait l'excès. Cependant il est à remarquer que, d'après les expériences de *Henri Rose*, la plupart des matières organiques non volatiles ont la propriété de retenir une petite quantité d'oxyde ferrique en dissolution. Par la voie sèche, on reconnaît ces sels à l'odeur caractéristique que dégage l'acide tartrique, lorsqu'il se décompose à une température élevée.

Dans les surtartrates, l'acide tartrique est doublé. On n'a pas encore examiné dans quelles circonstances l'acide tartrique donne des sousels. Avec les bases, composées de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxygène, $\text{---}\ddot{\text{R}}$, il forme de préférence la combinaison $\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Tr}}$.

L'acide tartrique hydraté se combine en plusieurs proportions avec l'acide tartrique anhydre; ces combinaisons, saturées par une base, qui ne doit pas être un alcali, donnent naissance à des tartrates, qui sont combinés avec l'acide tartrique anhydre comme copule. Celui-ci s'y maintient à l'état sec; mais à l'état humide il absorbe bientôt de l'eau, et se sépare ainsi de la combinaison.

Frémy, qui a découvert et examiné ces combinaisons, appelle *tartrates* les sels formés de 3 atomes de tartrate neutre et de 1 atome d'acide anhydre, $= 3\ddot{R}\ddot{Tr} + \ddot{Tr}$, tandis qu'il donne le nom de *tartrélates* aux sels contenant un atome d'acide anhydre pour 2 atomes de tartrate neutre, $= 2\ddot{R}\ddot{Tr} + \ddot{Tr}$. Le même chimiste a fait voir qu'on peut obtenir des combinaisons dans lesquelles la quantité relative d'acide anhydre est encore plus considérable; il proposa de les appeler *tartrilates*, *tartrulates*, etc., voulant faire ressortir le rapport croissant des atomes de l'acide par les voyelles *a, e, i, o, u*. Ces sels, copulés avec l'acide anhydre, s'unissant à une certaine quantité d'eau, forment, comme les métaphosphates, des masses poisseuses, gluantes, semblables à de la térébenthine, qui, après leur dessiccation complète, peuvent être réduites en poudre.

Succinates. En dissolution, ces sels se reconnaissent facilement par la saveur caractéristique de l'acide succinique. Les succinates insolubles, broyés et chauffés dans un tube de verre, avec du surphosphate ou du sursulfate sodique, donnent de l'acide succinique qui se sublime. Les succinates solubles précipitent les sels ferriques neutres ou les soussels ferriques solubles; le précipité, d'une couleur jaune rougeâtre particulière, cède son acide succinique à l'ammoniaque, et peut être facilement reconnu. Les succinates supportent presque tous une température de $+200^{\circ}$ sans se décomposer. Ceux à base alcaline supportent une température de 230° à 240° . Les succinates à base alcaline sont en partie neutres, en partie acides; ils se dissolvent aussi bien dans l'eau que dans l'alcool. Avec les terres, l'acide succinique ne forme que des sels neutres; avec les oxydes métalliques, il forme des sels tant neutres que basiques, mais il ne produit pas de sels acides.

Cyanates. Ils sont décomposés par l'eau; les sels insolubles sont décomposés par les acides, de telle manière que les éléments de l'acide donnent naissance à de l'acide carbonique et à de l'ammoniaque, sans aucune trace d'acide cyanhydrique.

Fulminates. Chauffés, ils se décomposent, en donnant lieu à une explosion violente et dangereuse. Pour produire ce phénomène, il suffit déjà d'une température de $+175$ à 230 degrés; quelques-uns détonent même par un doux frottement, par un

choc léger, ou par le contact du chlore gazeux. Ces sels, ainsi que je l'ai déjà exposé dans le tome I, page 707, sont en général considérés comme des combinaisons d'une base avec une modification isomérique de l'acide cyanurique, qui a reçu le nom d'*acide fulminique*. Cette opinion, bien qu'elle s'accorde avec les analyses qu'on a faites du fulminate mercureux, a été regardée par beaucoup de chimistes comme peu satisfaisante; c'est pourquoi on a diversément essayé de se représenter les éléments comme unis entre eux de toute autre manière. Mais aucune de ces explications ne semble réunir autant de chances de probabilité que celle qui admet une modification isomérique des cyanates; nous l'avons donc conservée. Cependant, nous ne devons pas nous dissimuler qu'il est possible que notre idée ne soit pas exacte. Elle laisse, dans ces sels, deux points tout à fait non expliqués, et n'en donne pas de raison plausible. Ces points sont; 1° la décomposition accompagnée d'une violente détonation, et provoquée quelquefois par une cause insignifiante; 2° en traitant le fulminate argentique ou mercureux par des bases puissantes, on ne peut guère précipiter que la moitié de la base métallique; et en mêlant la dissolution du sel métallique avec un chlorure, on obtient un précipité qui, de même, ne renferme que la moitié du métal en combinaison avec du chlore. On peut, il est vrai, échanger contre du zinc métallique tout l'argent et le mercure; mais une fois cet échange fait, on ne peut non plus précipiter que la moitié de l'oxyde zincique. L'échange de la moitié de l'oxyde métallique contre une base irréductible, comme la potasse, la baryte ou la chaux, ne diminue nullement la propriété fulminante du sel; il semble suivre de là que la cause de l'explosion ne réside pas dans la combustibilité plus ou moins grande des éléments de l'acide aux dépens de l'oxygène de la base. Si, au moyen de l'acide chlorhydrique, on précipite, dans le sel argentique, exactement la moitié de l'oxyde argentique, on aura dans la dissolution un corps acide qui, après l'évaporation, détone aussi violemment que le fulminate argentique non altéré. Il résulte de là que la moitié échangeable de l'oxyde métallique ne participe pas à la propriété fulminante, tandis que l'autre moitié, inséparable par des bases puissantes, doit essentiellement contribuer à cette propriété. La partie fulminante doit donc se trouver, dans la combinaison, sous une autre forme que celle d'une base; car on comprendrait diffi-

cilement pourquoi, par une singulière exception, la potasse n'enlèverait pas à un acide l'oxyde argentique ou mercureux, bien que la formation de quelques sels doubles offre quelques exceptions de ce genre. Mais, avant tout, on ne comprend pas pourquoi ces sels ne sont pas complètement précipités par les chlorures solubles. En considérant les propriétés générales des fulminates, nous trouvons qu'ils se comportent, au total, comme des sels à acides copulés, dont la copule ne peut être éliminée par des bases, et échappe à l'action des réactifs, attendu qu'elle accompagne l'acide dans toutes ses combinaisons. Il est donc probable que l'acide fulminique est un de ces acides copulés, dans lesquels la copule est la cause de l'effet fulminant; de là on arrive naturellement à l'idée que cette copule pourrait bien être un de ces nitrures métalliques dont nous savons, depuis nombre d'années, qu'ils se décomposent avec détonation et phénomène de lumière, par l'action d'une douce chaleur, par le choc ou par le frottement sur des corps rudes. J'ai déjà fait observer, dans plusieurs endroits du tome second, que ces nitrures peuvent s'unir à d'autres corps; et j'en fournirai des preuves décisives à l'histoire des chlorures et bromures de mercure. La combinaison d'un nitrure métallique comme copule, avec un acide, n'est donc pas sans analogie. Ainsi, en admettant que le fulminate argentique est une combinaison d'oxyde argentique avec un acide qui renfermerait du nitrure d'argent comme copule, combinaison dans laquelle l'oxyde argentique pourrait être échangé contre d'autres bases, et le métal, dans le nitrure argentique, contre d'autres métaux, par exemple le mercure, le zinc, et peut-être quelques autres métaux non encore soumis à l'expérience, on a une hypothèse qui donne une explication satisfaisante de quelques points dont la cause reste incompréhensible, si l'on considère les fulminates comme une modification isomérique des cyanates.

Il serait sans doute très-facile, d'après les données analytiques sur la composition du fulminate argentique, de calculer la composition rationnelle de l'acide copulé. Mais, d'un côté, il est possible que le résultat analytique obtenu avec la partie combustible de l'acide fulminique, $\text{=C}^2\text{N}^2\text{O}$, ou $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$, dans des expériences faites sur de très-petites quantités d'un corps si dangereux à manipuler, implique l'omission d'une petite quantité d'hydrogène, que d'ailleurs *Edmond Davy* prétend avoir constamment trouvé

dans l'analyse qu'il fit plus tard de ce corps (il en donna la formule, $\equiv C^2H^2N^3O$; mais elle est invraisemblable, à cause de $1\frac{1}{2}$ équivalent de nitrogène). D'un autre côté, une semblable composition, calculée, conduirait inutilement à des conjectures sur un objet qui est accessible à l'expérience directe. On sait que les nitrures métalliques sont détruits sans explosion par les hydracides étendus, et même par le sulfide hydrique, en déterminant ainsi la formation d'un sel d'ammonium et d'un sel métallique. On sait encore que les fulminates sont décomposés par ces mêmes réactifs, et que le corps acide qui se produit n'est plus de l'acide fulminique ; mais on n'en a pas examiné la nature véritable. Une analyse exécutée par cette voie, avec la détermination exacte de tous les produits de transformation, conduirait, sans aucun doute, à une idée précise sur la composition de l'acide en question. En admettant les résultats de l'analyse que *Gay-Lussac* et *Liebig* ont faite des fulminates comme parfaitement exacts, on aura l'acide du fulminate argentique, $\equiv AgN^2 + C^2N^2O^3 + H$, combinaison dans laquelle H pourra être remplacé par des bases, de même que Ag pourra être remplacé par Hg , par Zn , ou peut-être par quelque autre métal.

Ainsi, d'après l'hypothèse que nous venons d'établir, il y a trois espèces d'acide fulminique dans lesquelles le principe fulminant est constitué par le nitrure argentique, par le nitrure mercurique et le nitrure zincique. Il faudra donc employer ici des noms différents. C'est pourquoi, dans la description de chaque sel, je me servirai des mots *acide argenti-fulminique*, *acide mercuri-fulminique* et *acide zinci-fulminique*. Je mentionnerai les fulminates à chacun de ces métaux, et je continuerai d'employer les formules anciennes, tant que l'hypothèse établie ne s'est pas encore confirmée.

Les oxacides décomposent les fulminates avec dégagement sensible d'acide cyanhydrique. Ils ont une saveur douce ou douceâtre et astringente. La plupart sont plus ou moins solubles dans l'eau, quoique quelques-uns d'entre eux, une fois qu'ils sont cristallisés, se dissolvent avec une lenteur telle, qu'on pourrait les regarder comme insolubles. Leur dissolution est précipitée par le nitrate argentique. La dissolution de quelques fulminates devient jaune par l'évaporation, et dépose ensuite un sel jaune, qui toutefois jouit encore de la propriété de détoner.

Parabanates. Ces sels n'ont pas encore été préparés sous forme solide ; on n'en sait donc pas grand'chose. En dissolution, ils ne peuvent être chauffés sans se convertir en anébénates. Avant d'être soumis à la chaleur, ils donnent, avec le nitrate argentique, un précipité blanc lourd de parabanate argentique.

Anébénates (oxalurates). Ils ont été, comme les précédents, trop peu étudiés pour qu'on puisse en indiquer les caractères généraux. Le petit nombre d'anébénates connus sont très-peu solubles dans l'eau, et précipitent le nitrate argentique sous forme d'un coagulum blanc, qui se dissout dans l'eau bouillante et cristallise.

Euchronates. Ils n'ont pas non plus été suffisamment examinés quant à leurs caractères généraux. Ils se font remarquer en ce que, étant traités par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour saturer la base et mettre en liberté l'acide euchronique, ils donnent un dépôt bleu foncé, qui se fixe sur une lame de zinc décapée, qu'on plonge dans la liqueur. A chaud, la matière qui se dépose devient plus compacte, et a un aspect presque noir. Si l'on plonge ensuite le zinc dans l'acide chlorhydrique, le corps bleu s'en détache sans se dissoudre. Lavé, desséché et chauffé à l'air, ce corps devient blanc : il est redevenu acide euchronique. Les alcalis le dissolvent en prenant une couleur pourpre magnifique. Cette réaction est si sensible, qu'il suffit d'une trace d'euchronate pour produire une coloration bien manifeste.

Cyanurénates (cyanurates). Ils ont été également trop peu étudiés pour qu'on en puisse donner ici un aperçu général. On les reconnaît facilement à ce que l'acide cyanurique est séparé sous forme cristalline par des acides plus forts, et que, chauffé ensuite doucement dans un tube de verre, il se volatilise à l'état d'acide cyanique hydraté.

Sélénates. Ils ressemblent tellement aux sulfates dans tous leurs rapports extérieurs, qu'il est impossible de les en distinguer sans avoir recours aux réactions chimiques ; en outre, les sels de ces deux classes sont isomorphes. Pour découvrir l'acide sélénique, il faut traiter les sélénates au chalumeau ; l'odeur de l'oxyde sélénique se fait sentir immédiatement. Mêlés avec du sel ammoniac et chauffés, ils donnent du sélénium : sur les charbons incandescents, ils détonent comme le nitre, en répandant l'odeur du sélénium, et laissent des sélénures. Quand on les fait bouil-

lir avec de l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore, dissolvent l'or, et décolorent la dissolution d'indigo. Ils se transforment alors en sélénites; leurs différents degrés de saturation sont comme ceux des sulfates.

Sélénites. Il est facile de les reconnaître par l'odeur qu'ils exhalent lorsqu'on les chauffe au chalumeau. Traités par l'acide sulfureux, ils donnent du sélénium, dont la couleur est d'un rouge briqueté quand on opère à froid, et d'un gris noir quand on fait bouillir le mélange. Mêlés, à l'état sec, avec du sel ammoniac, et chauffés dans des vases distillatoires, ils laissent dégager du sélénium réduit par l'ammoniaque. Lorsqu'on les mêle avec de l'acide chlorhydrique, ils donnent, par le gaz sulfide hydrique, un précipité jaune, qui s'agglomère à une douce chaleur, et qui devient d'un rouge de feu par la dessiccation. Dans les sursélénites, la quantité d'acide est double ou quadruple de celle des sélénites neutres: quant aux soussélénites, les multiples de la base sont encore inconnus.

Les sélénites neutres à bases alcalines possèdent, comme les phosphates, les arsénates et les borates, une saveur alcaline, et la propriété de réagir à la manière des alcalis. Tous les sélénites neutres, dont les bases ne sont pas des alcalis, sont insolubles ou très-peu solubles. Dans ces sels, l'acide sélénieux contient deux fois autant d'oxygène que la base. L'acide sélénieux forme des sels acides à deux degrés de saturation. Dans les uns, la base est combinée avec deux fois autant d'acide que dans le sel neutre, et tous ces sels sont solubles dans l'eau. Quelques bases, par exemple les oxydes plombique, argentique, mercureux et cuivrique, ne forment point de sélénites acides. Ceux qui ont pour base un alcali, réagissent d'une manière prononcée, comme les acides, et l'on ne peut obtenir de combinaison parfaitement neutre entre l'acide sélénieux et les alcalis, qu'en mêlant des dissolutions de sélénite neutre et de sélénite acide, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus de réaction; mais, par l'évaporation, le sursel cristallise, et le sel, considéré comme neutre, qui reste dans la dissolution, réagit à la manière des alcalis. Dans les sels au plus haut degré de saturation, c'est-à-dire dans les *quadrisélénites*, la base se trouve combinée avec quatre fois autant d'acide que dans les sels neutres. Ces sels sont peu connus; on sait seulement qu'il en existe, particulièrement à base alcaline.

L'acide sélénieux a, au contraire, très-peu de tendance à former des sels avec excès de base; les bases mêmes qui donnent facilement des soussels avec d'autres acides, par exemple l'oxyde plombique, ne produisent pas de soussélénite, par la digestion avec l'ammoniaque caustique, quoique le sélénite plombique neutre perde une partie de son acide par la distillation, et laisse un sel basique. Cependant, l'acide sélénieux forme facilement un soussel avec l'oxyde cuivrique.

Généralement les sélénites subissent, même lorsqu'on les calcine très-doucement, une décomposition partielle, due à la présence de matières combustibles, qui proviennent surtout du papier à filtre, et dont il s'en mêle toujours une petite quantité à ces sels dans chaque opération. Une petite portion de l'acide sélénieux est décomposée, et du sélénium reste en combinaison avec le radical de la base. Les sels alcalins donnent alors une teinte rougeâtre à l'eau dans laquelle on les dissout, et les acides précipitent du sélénium de la dissolution. Lorsqu'on dissout les sélénites des terres alcalines dans de l'acide chlorhydrique, le sélénium, combiné avec une certaine quantité du radical de la terre alcaline, reste sous forme de flocons rouges. Il n'en est pas de même quand on mêle le sel, avant la calcination, avec un peu de nitre, dont l'acide se trouve alors décomposé, de préférence à l'acide sélénieux.

Si l'on mêle les sélénites alcalins ou terreux avec de la poudre de charbon, et qu'on chauffe le mélange, le sélénium est réduit, mais il reste combiné avec le radical de la base. Il est chassé par la chaleur rouge de la combinaison avec les terres proprement dites. Ces décompositions ne sont point accompagnées de détonation.

L'acide sélénieux ne communique aux bases, auxquelles il s'unit, aucune saveur particulière. Les sels alcalins en ont une faible, mais franchement salée, et qui ressemble à celle des phosphates. La saveur des sélénites terreux et métalliques rappelle celle de la base, comme il arrive pour les sels des autres acides.

Tellurates. Sur le charbon, ils se réduisent en tellures avec une faible détonation. Chauffés seuls, ils fondent, deviennent jaunes ou bruns, entrent en ébullition avec dégagement de gaz oxygène, et laissent des tellurites. Calcinés avec du charbon et un alcali fixe, beaucoup d'entre eux donnent une masse qui se dissout

dans l'eau, en produisant une belle couleur rouge de vin. On y reconnaît la présence du tellure, par la voie humide, à la propriété qu'ils ont de noircir et de déposer du tellure métallique, lorsque, après les avoir dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, on les mêle avec un sulfite et qu'on les chauffe. Les acides ne précipitent pas leur dissolution aqueuse. Ils se distinguent des séléniates en ce qu'ils donnent, avec le chlorure barytique, un précipité qui devient grenu après quelque temps, se dépose difficilement, et se dissout tant dans l'acide nitrique que dans l'acide chlorhydrique. Quant aux tellurites, on les en distingue parce qu'ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique sans le colorer en jaune, parce que cette dissolution n'est pas troublée par la dilution, et parce qu'elle développe du chlore et jaunit par la chaleur; après quoi l'eau y détermine un précipité, à moins qu'elle ne renferme trop d'acide chlorhydrique libre.

Les tellurates donnent une saveur métallique; ceux qui ont pour base un alcali sont solubles dans l'eau; ceux dont la base est une terre alcaline sont si peu solubles, qu'ils peuvent être précipités; enfin, lorsque la base est une terre ou un oxyde métallique proprement dit, ils sont en général insolubles. Du reste, les tellurates sont encore susceptibles d'une modification isomérique, dans laquelle ils sont, la plupart du temps, jaunes, et caractérisés par la propriété de ne se dissoudre ni dans l'eau, ni dans les acides.

L'acide tellurique produit des sels à plusieurs degrés de saturation, des soussels, des sels neutres, et des sursels à deux proportions différentes d'acide. Dans les soussels, la base se multiplie, comme pour les sulfates, par $1 \frac{1}{2}$ et par 3; et dans les sursels, l'acide est un multiple par 2 ou par 4 de la quantité qui forme le sel neutre. Les tellurates neutres à base alcaline ont une saveur alcaline et caustique; les bitellurates eux-mêmes donnent encore une réaction et une saveur alcalines. Sous ce rapport, comme aussi sous celui du nombre et de la composition des différents degrés de combinaison, l'acide tellurique se rapproche de l'acide borique.

Tellurites. Ceux de leurs caractères qui proviennent de la présence du tellure, sont les mêmes que pour les tellurates. Au moment où ils sont réduits en tellurures, ils s'entourent d'une belle flamme verte. Ce qui les distingue des tellurates, c'est que l'acide

chlorhydrique concentré les dissout en prenant une couleur jaune; que cette dissolution n'exhale pas l'odeur du chlore par la chaleur et qu'elle n'est pas troublée par l'eau, à moins qu'elle ne contienne plus d'acide chlorhydrique qu'il n'en fallait pour dissoudre le sel. Les tellurites à base alcaline sont solubles dans l'eau. Les autres tellurites sont ou insolubles ou très-peu solubles. Ils ont une saveur légèrement métallique, et ne paraissent pas susceptibles de plusieurs modifications isomériques. — L'acide tellureux se combine avec les bases dans les mêmes proportions que l'acide tellurique, c'est-à-dire qu'un atome de base peut se combiner avec 1, 2 et 4 atomes d'acide. Le sel à 4 atomes d'acide est celui qui se forme de préférence. Les surtellurites ont une grande tendance à cristalliser par la voie humide; mais on ne peut les faire bouillir sans qu'une portion de l'acide excédant se précipite sous une autre modification isomérique. Ils se fondent, par la chaleur, en un verre limpide et incolore. Quant aux sels neutres, il est difficile de les faire cristalliser par la voie humide; mais après avoir été fondus, ils donnent de beaux cristaux en refroidissant.

Arséniates. A l'aide du chalumeau, on les reconnaît par l'odeur qu'ils répandent au feu de réduction. Fondus avec de l'acide borique et de la poudre de charbon dans l'extrémité d'un tube de verre fermé par un bout, ils donnent un sublimé d'arsenic métallique. La présence de l'arsenic étant constatée, on peut distinguer l'acide arsénique de l'acide arsénieux, par le précipité brun que le nitrate argentique fait naître dans les arséniates. Du reste, ils sont, comme les phosphates, précipités par l'eau de chaux; le précipité répand l'odeur d'arsenic quand on le chauffe au chalumeau. Les arséniates insolubles, dissous dans l'acide nitrique, donnent, par l'acétate plombique, un précipité de sousarséniatc plombique qui fond au chalumeau, et se réduit avec un dégagement violent d'arsenic. Quand on sursature d'acide un arséniatc, et qu'on étend la liqueur de beaucoup d'eau, il est très-difficile d'en précipiter l'acide par le gaz sulfide hydrique, et on n'y parvient que par une action prolongée; la décomposition s'effectue avec beaucoup plus de facilité lorsque la dissolution est concentrée. Le précipité est d'un jaune clair. La précipitation est surtout facile et complète, lorsqu'on sature la solution par de l'acide sulfureux: l'acide arsénique se réduit à l'état d'acide arsénieux; l'excès d'acide sulfureux est ensuite chassé par la chaleur. — L'acide arsénique

forme, avec les bases, des soussels et des sels acides dans la même proportion que l'acide phosphorique; les arséniates ressemblent aux phosphates, comme les séléniates aux sulfates.

Arsénites. Pour y reconnaître la présence de l'arsenic, on les traite comme les arséniates; ils en diffèrent en ce que le nitrate argentique y produit un précipité jaune clair, surtout quand ils sont bien saturés, et que la dissolution du nitrate ne renferme point d'acide libre. Quand on ajoute aux arsénites un excès d'acide, ils donnent instantanément, par le gaz sulfide hydrique, un précipité d'un beau jaune. Ils produisent, avec les sels cuivriques, une couleur verte, connue sous le nom de *vert de Scheele*; cette réaction n'est cependant pas sûre. Chauffés à l'état solide dans des vases distillatoires, ils donnent souvent de l'acide arsénieux ou de l'arsenic, et, dans ce dernier cas, il reste un arséniate. Leurs différents degrés de saturation n'ont pas été suffisamment étudiés, mais ils paraissent correspondre à ceux de l'acide phosphoreux.

Chromates. Ils se distinguent par leur couleur jaune, orange ou rouge. Au chalumeau, ils colorent les flux en vert, tant au feu d'oxydation qu'au feu de réduction. Mêlés avec des chlorures ou des fluorures et avec de l'acide sulfurique concentré, ou, mieux encore, avec de l'acide sulfurique fumant, ils donnent, quand on les fait chauffer dans des vases métalliques, un gaz rouge, qui peut être condensé en un liquide orange; ce gaz fume à l'air, et se dissout dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune ou rouge. Avec l'alcool et l'acide chlorhydrique, ils donnent naissance à de l'éther, et se transforment en chlorure de chrome, qui colore la dissolution en vert.

Il y a des surchromates dans lesquels l'acide est doublé, rarement triplé, et des soussels dans lesquels la base est un multiple par $1 \frac{1}{2}$ et par 2.

Vanadates. Ils supportent la chaleur rouge sans perdre de l'oxygène. Ils n'ont pas de saveur provenant de l'acide. Ils sont tous insolubles dans l'alcool. Mêlés avec un acide, leurs dissolutions dans l'eau deviennent jaunes ou rouges. Si l'acide appartient aux acides forts et qu'on en verse un excès, la couleur s'évanouit d'ordinaire après quelque temps. L'infusion de noix de galle les colore en bleu tellement foncé, que le liquide ressemble tout à fait à l'encre ordinaire. Les vanadates neutres peuvent exister sous

deux modifications isomériques, dont l'une est incolore et l'autre jaune. Les alcalis fixes ne donnent que la première, du moins à l'état solide; au contraire, on n'obtient que la deuxième avec les bases faibles. Si l'on ajoute, par exemple, une dissolution de chlorure barytique à une solution incolore de vanadate potassique, il se précipite du vanadate barytique jaune, dont une petite quantité reste suspendue dans la liqueur et lui communique la même teinte; mais cette couleur disparaît insensiblement, et au bout de 24 heures l'eau-mère, aussi bien que le précipité, sont devenus incolores. Ils la perdent instantanément, si on les porte à une température voisine du point d'ébullition. L'acide vanadique donne des sursels, qui sont tous d'un rouge jaune s'ils contiennent 1 atome de base et 2 atomes d'acide, et d'un rouge brun si l'acide y entre pour un plus grand nombre d'atomes. Dans ce dernier cas, les sels se caractérisent aussi par leur peu de solubilité. Dans les soussels, l'acide vanadique paraît obéir aux mêmes lois que l'acide sulfurique.

Les *vanadites* sont bruns. Il n'y a que ceux dont la base est un alcali qui soient solubles dans l'eau. A l'état humide, ils s'oxydent très-rapidement à l'air, et se convertissent en vanadates. Le sulfide hydrique les change en sulfovanadites, en y développant une superbe couleur pourpre, qui est propre aux sulfovanadites, et semblable à celle des permanganates. Les acides changent leur couleur en bleu, en donnant naissance à des sels doubles. L'infusion de noix de galle les colore en bleu noir comme les vanadates.

Les vanadites terreux et métalliques sont insolubles; ils se précipitent sous forme d'une poudre brune, lorsqu'on mêle leur dissolution neutre avec une dissolution de vanadite potassique cristallisé. Ils verdissent facilement lorsqu'on les lave sur le filtre. Comme il est fort difficile de précipiter le vanadium des dissolutions qui le renferment, de manière à pouvoir en déterminer le poids, on profite, pour séparer le vanadium, de l'insolubilité des vanadites, et on précipite l'oxyde vanadique en combinaison avec d'autres oxydes, particulièrement avec l'oxyde mercurique. A cet effet, on mêle la dissolution d'un sel vanadique avec du chlorure mercurique dissous dans l'eau, et on précipite ensuite par l'ammoniaque. Le précipité consiste en un mélange de vanadite mercurique et de chlorure basique ammoniacal ordinaire; chauffé dans un creuset de platine, il laisse pour résidu de l'acide vana-

dique contenant un peu d'oxyde mercurique. On les sépare en dissolvant l'acide dans du carbonate ammonique.

Molybdates. Ils ont une faible saveur métallique. Les acides y produisent un précipité qui se dissout dans un excès d'acide, l'acide nitrique excepté. La liqueur acide étendue d'eau, dans laquelle on met du zinc, devient d'abord bleue, puis verte, ensuite, par une action prolongée du zinc, noire et opaque; enfin, il se précipite de l'oxyde molybdeux. Si, au lieu d'employer du zinc, on fait digérer la dissolution acide avec du cuivre, la liqueur devient d'un rouge foncé et transparente. Mêlés à l'état sec avec du sel ammoniac, et chauffés, les molybdates donnent une masse noire, qui, traitée par l'eau, laisse de l'oxyde molybdique, soit seul, soit mêlé avec la base à l'état de chlorure, lorsque ce dernier est insoluble dans l'eau. Traités par le chalumeau, ils donnent, avec les flux, une masse brune au feu de réduction, et avec le carbonate sodique, du molybdène, ou un alliage de ce métal avec le radical de la base, quand celle-ci est réductible. Il existe des surmolybdates dans lesquels la quantité d'acide molybdique est doublée. On ne connaît point de sous-sels.

Tungstates. Ils ont une saveur amère, métallique. Les acides les décomposent et précipitent l'acide tungstique, qui ne se redissout pas dans un excès d'acide. Lorsqu'on fait digérer du zinc dans le mélange acide, l'acide tungstique devient d'abord bleu, puis d'un rouge cuivreux; mais le principe colorant, qui est l'oxyde tungstique, ne se trouve pas dans la dissolution; quand on enlève le zinc, cet oxyde absorbe promptement de l'oxygène, et repasse à l'état d'acide tungstique. Fondus au chalumeau avec du phosphate ammonico-sodique, les tungstates colorent ce flux en beau bleu au feu de réduction, à moins que la base combinée avec l'acide ne soit elle-même colorée, et ne change par cela même la nuance; dans ce cas, on commence par enlever la base au moyen d'un acide. Au feu d'oxydation, la couleur bleue passe au jaune, ce qui la distingue du bleu de cobalt, qui reste le même à l'un et à l'autre feu. Lorsqu'on ajoute un peu d'étain au mélange, il est plus facile de faire paraître la couleur bleue que quand on le traite au feu de réduction seulement. Si le tungstate renferme du fer, le verre devient rouge au feu de réduction, et vert quand on a ajouté de l'étain. Chauffés au feu de réduction avec du carbonate sodique, ces sels donnent du tungstène, ou des alliages de tungstène. —

Les tungstates se comportent comme les molybdates, relativement à leurs différents degrés de saturation.

Antimoniates. Ces sels présentent deux modifications isomériques, dont l'une est, comme pour les silicates, déterminée par la calcination : les antimoniates ainsi modifiés sont insolubles dans l'eau et dans les acides. Le passage d'une modification à l'autre est accompagné de production de feu et de lumière; les sels métalliques colorés perdent ainsi presque toute leur couleur. Les antimoniates alcalins fortement calcinés se trouvent dans l'état insoluble; mais, par une ébullition prolongée, ils passent à l'état soluble. Les antimoniates dissous sont précipités par les acides, dont un excès ne dissout pas le précipité, qui prend une teinte rouge de feu quand on fait passer du gaz sulfide hydrique à travers le mélange. Si on les met en digestion dans de l'acide chlorhydrique, ou d'abord dans du surtartrate potassique, et ensuite dans de l'acide chlorhydrique, en plongeant un fer poli dans la liqueur, l'antimoine se réduit et se précipite sous forme d'une poudre métallique foncée, suffisamment caractérisée par la facilité avec laquelle elle entre en fusion et brûle. L'acide tartrique trouble la dissolution des antimoniates; mais le précipité se dissout, à l'aide de la chaleur, dans une quantité suffisante d'acide tartrique. Pour distinguer les antimoniates des antimonites, il n'existe aucun autre moyen que de mettre l'acide en liberté, et d'observer s'il dégage ou non de l'oxygène quand on le calcine. Si l'acide ne donne pas d'oxygène et qu'il ne fonde pas, c'est une combinaison d'acide antimonique avec l'acide antimonieux. L'acide antimonieux pur (oxyde antimonique) fond. On reconnaît la présence des antimoniates métalliques le plus facilement par la voie sèche, au chalumeau : l'antimoine se vaporise au feu de réduction, tandis que la base métallique reste. Par la voie humide, il faut employer un sulfhydrate pour enlever l'acide antimonique, et précipiter ensuite du sulfure antimonique par de l'acide chlorhydrique. — On n'a pas examiné ses différents degrés de saturation.

Antimonites (appelés autrefois *hypantimonites*), On ne les obtient neutres que par la voie sèche. L'antimonite potassique, préparé en faisant fondre ensemble des poids atomiques égaux d'acide antimonieux et de carbonate potassique, est décomposé par l'eau, qui dissout la base, ainsi qu'une petite portion d'antimonite, et laisse un sel acide; ce sel, par l'addition d'une plus grande

quantité d'eau, est décomposé encore davantage, sans que cependant tout l'alcali puisse être séparé. Les antimonites neutres à base insoluble ne sont pas décomposés par l'eau, mais ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique; l'eau précipite ensuite l'acide antimonioux. Ils se comportent comme les précédents au chalumeau et avec les sulfhydrates.

Tantalates. On les reconnaît à l'insolubilité de l'acide dans l'acide chlorhydrique, et à ce que les sulfhydrates ne leur font éprouver aucun changement. Il est vrai que les silicates et les titanates sont dans le même cas; mais les tantalates diffèrent des premiers par la couleur blanc de lait que présente leur acide quand il est mis à nu par des acides plus forts, par leur pesanteur, et par la propriété qu'ils ont, quand on les fait dissoudre en quantité suffisante, au chalumeau, dans du borax fondu, de donner un verre limpide, qui devient laiteux par le refroidissement, ou, s'il est déjà refroidi, par une nouvelle application d'une chaleur douce. Ils diffèrent des titanates en ce qu'ils ne colorent pas les flux au feu de réduction.

Les différents degrés de saturation ont été peu étudiés; dans les sousantalates qu'on rencontre dans la nature, la base se multiplie par $1 \frac{1}{2}$ et par 3.

Titanates. Par la voie humide ils se comportent comme les précédents; mais, au chalumeau, ils présentent une propriété distinctive; lorsqu'on les traite par le phosphate ammonico-sodique, à un bon feu de réduction, ou bien à un feu moins intense, en y ajoutant de l'étain, ils donnent un verre doué d'une belle couleur pourpre variant sur le bleu, qui augmente d'intensité par le refroidissement, et qui devient même noire quand on a employé trop de titanate.

Stannates. Ils présentent également deux modifications, suivant que l'acide est ^astannique ou ^bstannique. Ils ont été encore trop peu étudiés pour pouvoir être décrits sous le rapport de ces deux modifications différentes. Le ^astannique, dans les stannates, peut être facilement séparé, soit au chalumeau, soit par la voie humide, au moyen des sulfhydrates; les acides précipitent, dans la liqueur, du sulfide stannique. Le ^astannate neutre potassique se change, par la calcination, en ^bstannate potassique. L'eau y dissout ensuite un sous-sel, et laisse de l'acide ^bstannique.

de potasse on peut, par la calcination, empêcher le changement de l'acide "stannique en acide 'stannique.

Bismuthates. Ils sont à peu près inconnus. Ils présentent aussi deux modifications, dont l'une est rouge, l'autre incolore ou jaune.

Uranates. Ce n'est que sous forme solide qu'on les obtient neutres avec les alcalis. Ils sont d'un rouge brique et décomposés par l'eau, qui dissout la moitié de l'alcali, et laisse un biuranate alcalin insoluble, d'un rouge plus intense. Les uranates neutres à base insoluble ne sont pas décomposés par l'eau. L'acide uranique donne, comme l'acide borique, des sursels à différentes proportions d'acide; dans ces sels, l'acide uranique n'est pas décomposé par la calcination. Les uranates se dissolvent tous dans l'acide chlorhydrique, en donnant une liqueur jaune citron. Fondus, au chalumeau, avec le biphosphate sodique, ils colorent la perle en vert au feu de réduction; cette couleur repasse au jaune à un faible feu d'oxydation.

Ferrates. Ces sels ne sont, pour ainsi dire, connus qu'en dissolution. Ils n'existent qu'avec les alcalis et les terres alcalines; ils sont décomposés par l'ébullition, avec dégagement de gaz oxygène, s'il n'y a pas un grand excès d'alcali. Sous forme solide, ils sont d'un rouge ~~vineux~~ d'un rouge vineux en dissolution. Toutes les matières organiques, tous les acides, ou sels susceptibles d'absorber de l'oxygène, s'oxydent aux dépens des ferrates, et donnent un précipité d'hydrate ferrique.

Permanganates. A l'état solide, ils ont une couleur noire qui tire sur le brun. Projetés sur des charbons ardents, ils détonent. L'eau les dissout avec une magnifique couleur rouge pourpre, qui passe au rouge cramoisi par la dilution. La plupart des substances organiques en détruisent la couleur, en faisant passer l'acide à l'état d'hydrate de suroxyde, qui se précipite. Une goutte de la dissolution qu'on laisse tomber sur du papier perd sa couleur, et laisse une tache brune, due à la déposition du suroxyde. Mêlés avec de l'ammoniaque, ils donnent lieu à un développement de gaz nitrogène; en même temps il se précipite de l'hydrate de suroxyde. Les acides n'en précipitent rien; mais quand on chauffe la liqueur, il se dégage du gaz oxygène, avec précipitation d'hydrate de suroxyde. Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à la dissolution, il se

produit sans doute du manganate potassique, car la liqueur devient verte; il est vrai qu'il ne se dégage point de gaz oxygène, mais ce corps peut rester engagé dans une autre combinaison; la liqueur peut le retenir, par exemple, à l'état de suroxyde hydrique, en combinaison avec de l'eau; en effet, il suffit de neutraliser l'excès de la potasse par un acide, pour que le permanganate se reproduise avec la couleur rouge qui lui est propre. — On ne connaît pas encore des permanganates à différents degrés de saturation.

Les *manganates* sont encore peu connus. Ils ont une couleur verte, qu'ils soient à l'état solide ou en dissolution; les sels neutres ne paraissent exister qu'à l'état solide; car lorsqu'on vient à traiter par l'eau ceux d'entre eux qui y sont solubles, il se produit des permanganates avec dépôt d'hydrate de suroxyde manganique. Les soussels peuvent se dissoudre sans altération; mais, du moment où on neutralise la base par un acide, il se précipite de l'hydrate de suroxyde, et la liqueur prend la couleur rouge qui caractérise les permanganates. — On ne connaît pas des manganates à différents degrés de saturation.

C. *Sulfosels.*

Sulfhydrates. En parlant du sulfide hydrique, j'ai déjà dit que ce corps convertit tous les alcalis, toutes les terres, et les oxydes d'autres métaux, en sulfobases. Huit de ces sulfobases, celles qui sont produites par les alcalis et les terres alcalines, s'unissent au sulfide hydrique pour donner naissance à des sels qui sont solubles dans l'eau, et qui ont une saveur et une odeur hépatiques très-désagréables. Cette odeur n'appartient pas au sel lui-même, mais elle est la suite de la décomposition continuelle que leur fait éprouver l'acide carbonique de l'air, d'où résulte un dégagement de gaz sulfide hydrique. Les sels qui sont formés par les sulfobases de potassium, de sodium et de lithium, peuvent être chauffés jusqu'au rouge, à l'abri du contact de l'air, sans perdre leur sulfide hydrique. Le sel d'ammonium est volatil; les autres sont décomposés par la chaleur; ceux de calcium et de magnésium ne peuvent être obtenus qu'à l'état de dissolution. Pour distinguer un sulfhydrate du sulfure qui lui sert de base, on ne peut regarder comme un caractère l'effervescence due au dégagement du

gaz sulfide hydrique que les acides y font naître ; car, à la quantité près, ce dégagement est le même dans les deux cas. Le meilleur moyen pour reconnaître si le sel sur lequel on opère est un sulfhydrate, est d'employer, au lieu d'un acide, une dissolution neutre et concentrée d'un sel zincique, manganoux ou ferreux ; les sulfobases donnent alors un sulfure sans dégagement de gaz sulfide hydrique, tandis qu'avec les sulfhydrates il y a en même temps dégagement de ce gaz. Les sulfhydrates sont décomposés par l'air ; lorsque l'accès de ce dernier est limité, le sulfide hydrique seul est décomposé, et il reste une sulfobase, qui se dépose sous forme de cristaux jaunes ; car les sulfures de lithium et des radicaux des terres sont presque tous peu solubles. Si, au contraire, l'air a un libre accès, une partie de la sulfobase s'oxyde, et se transforme en hyposulfite ; tandis qu'une autre partie passe à un plus haut degré de sulfuration. De là vient que les sulfhydrates, quoique sans couleur par eux-mêmes, jaunissent presque instantanément lorsqu'on les met en contact avec l'air. Les sulfhydrates sont décomposés par toutes les oxybases, qu'ils transforment, par leur sulfide hydrique, en sulfures : dans ce cas, une oxybase plus faible échange toujours son oxygène contre le soufre d'une base plus forte, de manière que quand le sulfhydrate potassique est décomposé, par exemple par de l'oxyde cuivrique ou de l'oxyde zincique, il se forme un sulfure de cuivre ou de zinc, de l'eau et de la potasse. — On ne connaît point encore de sulfhydrates ayant un autre degré de saturation que celui dans lequel le soufre de la base est égal à celui du sulfacide.

Sulfophosphates. Ils n'existent qu'à l'état sec. Les radicaux des alcalis et des terres alcalines se changent, aux dépens du sulfide phosphorique, en persulfures mêlés avec l'hyposulfo-phosphite de la sulfobase. Mais les sulfures métalliques s'unissent au sulfide phosphorique pour former des sulfophosphates. Ces composés doivent être produits par voie sèche ; et cependant ils ne supportent pas une température très-élevée sans se décomposer en hyposulfo-phosphites basiques, avec dégagement de soufre. Chauffés à l'air libre, ils s'enflamment, brûlent quelques instants avec une flamme phosphorique, et répandent l'odeur de l'acide sulfureux. Ils ne sont dissous par d'autres acides que par ceux qui les oxydent en même temps. On prépare les sulfophosphates avec les hyposulfophosphites, en mêlant ceux-ci avec 4 atomes de soufre,

et chauffant le mélange dans un vase distillatoire : la moitié du sulfide phosphorique nouvellement formé se sublime.

Sulfophosphites. Ils ressemblent singulièrement aux précédents ; on ne saurait les en distinguer que par la quantité de soufre qu'ils contiennent. On les obtient de même en mêlant les hyposulfophosphites avec 2 atomes de soufre, et chauffant doucement le mélange : la moitié du sulfide phosphorique se sublime.

Hyposulfophosphites. Ils ressemblent aux précédents. Soumis, secs, à la distillation, ils ne donnent pas de soufre, mais du sulfide hypophosphoreux liquide. Les uns laissent, dans ce cas, des composés basiques, qui supportent une douce chaleur ; les autres ne laissent que la sulfobase. Ils renferment la modification rouge du sulfide hypophosphoreux. Si la base est susceptible de se dissoudre dans les acides avec dégagement de sulfide hydrique, les hyposulfophosphites seront décomposés en laissant du sulfide hypophosphoreux sous forme d'une poudre rouge brique. On les obtient le mieux en chauffant la sulfobase, dans un appareil convenable, avec du sulfide hypophosphoreux ; on chasse ensuite l'excès de ce dernier par une chaleur très-moderée, dans un courant de gaz hydrogène sec.

Sulfocarbonates. Il est très-difficile de les avoir à l'état de pureté parfaite, parce que le sulfide carbonique ne décompose pas les degrés supérieurs de sulfuration des sulfobases, lesquels degrés supérieurs se mêlent, par conséquent, toujours avec les sulfocarbonates, et parce que ce sulfide décompose difficilement les oxybases, cas dans lequel il se forme un oxycarbonate et un sulfocarbonate. Le meilleur moyen pour préparer ces sels consiste à faire digérer, à la température de $+30$ degrés, un mélange de sulfide carbonique, d'eau et d'un sulfure alcalin, par exemple, du sulfure de potassium, de baryum ou de calcium, dans un vase fermé, et rempli avec le mélange. Il faut ordinairement plusieurs jours pour que la combinaison s'opère complètement. Les dissolutions de foie de soufre dans l'alcool, auxquelles on ajoute du sulfide carbonique, donnent bien naissance à un sulfocarbonate, mais elles précipitent très-imparfaitement le soufre des dissolutions hépatiques des alcalis dans l'alcool, et ne le précipitent pas du tout de celles des terres alcalines. L'eau sépare du sulfide carbonique, et laisse du foie de soufre non altéré, ou un mélange d'un sulfocarbonate et d'un sursulfure. Les sulfocarbonates à radical

alcalin ont une couleur orange plus foncée que celle du foie de soufre ; leur saveur est d'abord fraîche et poivrée, et devient ensuite hépatique. Ils sont tous décomposés par la calcination en vases clos. Ceux à radical alcalin fondent, et se transforment en un plus haut degré de sulfuration du radical de la base, en mettant du charbon à nu. L'eau que l'on met en contact avec le résidu, dissout un sulfure métallique contenant trois fois autant de soufre que la sulfobase ; tandis que le charbon reste sous forme d'une poudre noire. Les sels produits par les sulfobases des terres alcalines et des métaux proprement dits, abandonnent le sulfide carbonique, et laissent un sulfure métallique. Les phénomènes deviennent quelquefois plus compliqués quand le sel contient de l'eau, parce que celle-ci est décomposée ; mais il est toujours facile de s'en rendre compte. Les sulfocarbonates en dissolution concentrée, et ceux qui sont secs, n'éprouvent point ou n'éprouvent que peu d'altération par l'influence de l'air ; on peut les conserver pendant longtemps. Les sulfocarbonates dont le radical de la base peut donner un sel d'un degré de sulfuration plus élevé (par exemple le sulfocarbonate ferreux), absorbent de l'oxygène pendant la dessiccation, et se transforment en un mélange, peut-être même en une combinaison d'hydrate à un plus haut degré d'oxydation (dans cet exemple d'hydrate ferrique), et de sulfocarbonate à un plus haut degré de sulfuration (sulfocarbonate ferrique), composé qui ne subit plus ensuite d'altération. Les sulfocarbonates des quatre alcalis et des quatre terres alcalines sont tous solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles, mais se dissolvent en plus ou moins grande quantité dans les premiers. Quand on mêle un sulfocarbonate soluble dans l'eau avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare un corps jaune, oléagineux, qui a été décrit tome I, page 842, sous le nom d'*acide hydrosulfocarbonique*, et qui est une combinaison de sulfide hydrique (formé par la décomposition de la sulfobase) avec le sulfide carbonique mis en liberté. La liqueur ressemble d'abord à un lait jaune, et il se passe quelque temps avant que le corps oléagineux se rassemble. Les oxybases faibles décomposent ces sels de telle manière que le radical plus faible se transforme en un sulfocarbonate, tandis que le radical plus fort s'oxyde aux dépens de l'autre. L'air décompose très-rapidement les dissolutions étendues des sulfocarbonates ; il suffit de les faire bouillir, même à l'abri du contact de l'air, pour qu'il se forme un carbonate, tan-

dis qu'il se dégage du gaz sulfide hydrique, produit aux dépens de l'eau qui se décompose.

Il existe des sulfocarbonates avec excès de base; mais les proportions constituantes de ces sels n'ont pas été examinées. Les sels neutres ont une composition telle, que quand le soufre est échangé contre une quantité proportionnelle d'oxygène, on obtient des carbonates neutres.

Sulfo-urénates. Ces sels résultent de la combinaison de sulfobases avec un composé électronégatif de soufre, qui a été décrit sous le nom de *sulfure urique* (tome I, page 845). Ils sont, pour la plupart, d'un jaune citron plus ou moins foncé. Ils ont la propriété caractéristique de donner, par les sels cuivriques, un précipité jaune inaltérable, et, par le plomb et le mercure, un précipité jaune clair, qui passe promptement au noir. Ceux d'entre ces sels qui sont solubles, et dont on expose les dissolutions, en vases ouverts, à l'air libre, sont convertis en rhodanures; tandis que l'hydrogène de leur principe électronégatif forme de l'eau avec l'oxygène de l'air, et que le soufre de la base se sépare sous forme cristalline. Si on les traite par un oxyde métallique, l'hydrogène s'oxyde aux dépens de celui-ci, le soufre se combine avec le métal réduit, et la liqueur contient alors en dissolution un sulfocyanure, absolument comme si elle avait absorbé l'oxygène de l'air. Ces sels sont décomposés aussi par l'ébullition: déjà une température de + 50 degrés suffit pour en commencer la destruction; il se dégage du gaz sulfide hydrique, et il se dépose une poudre jaune, qui paraît être de l'acide xanthanhydrique. Soumis à la distillation sèche, ils ne donnent aucun produit contenant de l'oxygène, preuve que cet élément n'entre pas dans leur composition. Les proportions entre leurs principes constituants sont telles, que quand l'hydrogène de l'acide se combine avec le soufre de la base, pour donner naissance à du gaz sulfide hydrique, il reste un rhodanure.

Les *sulfosélénites* sont tout à fait inconnus jusqu'à ce jour, et paraissent ne pas exister, du moins pas avec les bases capables de former des persulfures.

Les sulfobases alcalines ne donnent pas de *sulfosélénites*, parce qu'elles réduisent le sulfide sélénieux, qu'elles dépouillent de son soufre, pour produire du foie de soufre, et dont elles séparent le sélénium ou se l'approprient, de manière à produire un degré su-

périeur de séléniation à radical alcalin. Mais les sulfobases dépourvues de degrés supérieurs de sulfuration se combinent avec les sulfides sélénieux, en donnant des composés insolubles dans l'eau, et reconnaissables à l'odeur de sélénium qu'ils exhalent quand on les traite au chalumeau. Ces composés n'ont pas encore été examinés davantage. On les obtient en chauffant doucement des sélérites métalliques secs dans un courant de gaz sulfide hydrique bien desséché.

Les *sulfotellurates* sont complètement inconnus.

Sulfotellurites. Ils sont d'un jaune clair. De même que les sels précédents, on ne peut les obtenir, à l'état neutre, que sous forme sèche. L'eau dissout la base, avec un tiers seulement du sulfide. La dissolution du sel basique se décompose promptement par le contact de l'air : il se forme un hyposulfite, et le sulfide se précipite. Les sulfotellurites à base alcaline peuvent être calcinés en vases clos, sans abandonner du soufre ni du tellure ; ceux dont les bases sont faciles à réduire perdent tout leur soufre, et laissent une telluribase ; ou bien ils n'abandonnent que la majeure partie du soufre, et alors il reste un mélange d'une sulfobase avec une telluribase. Dans les sulfotellurites solubles, la base contient une fois et demie autant de soufre que le sulfide ; ils cristallisent, et renferment de l'eau de cristallisation.

Sulfarséniates. Ces sels contiennent le degré de sulfuration de l'arsenic, qui correspond par sa composition à l'acide arsénique. Leur couleur varie. Les sulfarséniates des métaux alcalins sont d'un jaune citrin à l'état anhydre, et incolores ou jaunâtres lorsqu'ils contiennent de l'eau combinée. Leur saveur est hépatique, avec un arrière-goût amer, extrêmement nauséabond. Décomposés par un acide, ils répandent une odeur hépatique particulière, semblable à celle de l'orpiment dans du vernis à l'huile de lin. Il se dégage en même temps du gaz sulfide hydrique, lorsque les sels sont à l'état solide ou en dissolution concentrée, tandis qu'on n'aperçoit aucun dégagement de gaz, quand les dissolutions sont étendues. Les sels que forment les radicaux des alcalis, des terres alcalines, de la glucyne, de l'yttria, et un très-petit nombre de métaux, sont solubles dans l'eau ; les autres ne s'y dissolvent pas. Ils ont beaucoup de tendance à former des sels avec excès de base, dont la plupart cristallisent, propriété qu'on ne rencontre que rarement parmi les sels neutres. Quelques sulfarséniates se combi-

ment avec un excès de l'élément électro-négatif; mais lorsqu'on les traite par l'eau, ils ne sont pas complètement sursaturés de sulfide arsénique; en outre, la concentration et la température exercent de l'influence sur l'état de saturation. Une dissolution qu'on fait bouillir avec un excès de sulfure électro-négatif, en dépose une portion par le refroidissement. L'alcool décompose les dissolutions concentrées neutres de ces sels; il se précipite un soussel, et il reste en dissolution un sel contenant le double de sulfide arsénique, qui se décompose par la distillation, de la manière que j'ai indiquée dans le tome II, page 256. Par la distillation sèche, les sulfarséniates neutres donnent du soufre, et se transforment en sulfarsénites. Les soussulfarséniates, au contraire, n'éprouvent aucune altération. Les soussulfarséniates à radical alcalin, et même celui de baryum, ne sont pas décomposés quand on les chauffe au rouge blanc; mais tous les autres abandonnent le sulfido arsénique plus ou moins complètement, en laissant la sulfobase. Chauffés à l'air libre, ils se décomposent assez facilement, et laissent la base à l'état de sulfate, ou simplement à l'état oxydé; quelquefois, et c'est ce qui arrive aux sels métalliques, le résidu contient aussi de l'arséniate. A l'état de dissolution, ils sont décomposés par les oxydes métalliques: il se forme un arséniate dans la liqueur, et il se précipite un soussulfarséniate. Les dissolutions concentrées de ces sels se conservent assez bien à l'air libre, mais celles qui sont étendues se décomposent, quoique avec beaucoup de lenteur: il faut plusieurs mois pour que la décomposition soit complète. La liqueur se trouble, dépose du sulfide arsénique et du soufre, et renferme, outre du sulfarséniate non encore décomposé, de l'arsénite et de l'hyposulfite, lequel se trouve converti en sulfate quand la décomposition est achevée. Les sulfarséniates donnent facilement des sels doubles; lorsque les oxysels peuvent produire des sels doubles, les sulfarséniates correspondants en forment aussi. En outre, les sulfarséniates alcalins dissolvent une grande partie des sulfarséniates métalliques.

Dans les sulfarséniates dont on connaît avec quelque certitude les différents degrés de saturation, le soufre du sulfide arsénique est à celui de la base comme 5 : 1, 2 et 3; et, de même que dans les oxysels, c'est la proportion 5 : 2 qui constitue la combinaison neutre.

Sulfarsénites. Ces sels renferment le sulfide arsénieux, c'est-à-dire le sulfure d'arsenic, qui correspond par sa composition à l'acide arsénieux. Pour les obtenir à l'état neutre et sous forme solide, il faut employer la voie sèche; car leurs dissolutions sont décomposées à un certain degré de concentration, et déposent une poudre brune, qui est un hyposulfarsénite, tandis qu'il reste dans la liqueur un soussulfarséniate; cependant la décomposition n'est complète qu'au moment où ce dernier sel cristallise. En étendant d'eau la liqueur et la faisant bouillir, le précipité brun se redissout, et le sulfarsénite se reproduit. La décomposition s'opère aussi quand on traite, par une petite quantité d'eau, les sels obtenus par la voie sèche, ou qu'on ajoute de l'alcool à une dissolution étendue de sulfarsénite; dans ce dernier cas, il se précipite un soussel, qui devient noir en peu d'instants, parce qu'il subit la décomposition dont il vient d'être parlé. Quand on précipite par l'alcool les dissolutions des soussulfarsénites ammonique, barytique et calcique, cette décomposition du soussel précipité n'a pas lieu; elle ne s'effectue que quand la dissolution renferme un sel neutre, ou un sel contenant un excès de sulfide arsénieux. Lorsqu'à la température ordinaire de l'air on dissout du sulfide arsénieux jusqu'à parfaite saturation dans de l'alcali caustique étendu, ou dans un sulfhydrate alcalin, il en résulte un sel qui contient deux fois autant de sulfide arsénieux que le sel neutre; et si on fait digérer ce sel avec un excès de sulfide arsénieux préparé par la voie humide, ce dernier se convertit en sulfide hyparsénieux, parce que la liqueur dépose de l'arsenic, et que le sulfarsénite se convertit en sulfarséniate. Les sulfarsénites à base alcaline ne sont pas décomposés par la distillation sèche; la sulfobase retient, à la chaleur rouge, plusieurs fois autant de sulfide arsénieux qu'il en faut pour la saturer exactement. Les autres sels sont décomposés par la calcination; il distille du sulfide arsénieux, et il reste, ou un soussel, ou la sulfobase seule.

Les sulfarsénites se comportent comme les sulfarséniates, quand on les met en contact avec les oxydes métalliques, les acides ou l'air, ou qu'on les expose à l'action simultanée de l'air et du feu. Dans leurs différents degrés de saturation, le soufre du sulfide arsénieux est à celui de la sulfobase comme 3 : 1, 2 et 3; c'est la proportion 3 : 2 qui constitue la combinaison neutre.

Hyposulfarsénites. Ces sels contiennent le sulfide hyparsénieux

ou réalgar, auquel ne correspond, que l'on sache, aucune combinaison d'arsenic et d'oxygène. On les obtient par la voie sèche quand on fait fondre des sulfobases avec du sulfide hyparsénieux, ou des sulfarsénites avec de l'arsenic métallique; mais ils peuvent alors retenir tant de sulfide hyparsénieux, que la masse fondue n'est plus soluble dans l'eau. La combinaison neutre obtenue par la voie sèche est décomposée par l'eau; elle dépose du sulfure d'arsenic noir ou brun foncé, et se transforme en un sulfarséniate. Ces sels ne peuvent pas être préparés en traitant immédiatement le sulfide hyparsénieux par la potasse caustique ou par un sulfhydrate, parce qu'il se forme ainsi, comme dans le cas précédent, un sulfarséniate et du sulfure noir d'arsenic. Mais on les obtient en faisant dissoudre du sulfide arsénieux, à l'aide de l'ébullition, dans une dissolution un peu concentrée de carbonate potassique ou sodique, et filtrant la dissolution encore bouillante, qui est incolore et limpide: par le refroidissement elle se trouble, et laisse déposer en abondance une matière brune et floconneuse, semblable au kermès minéral, et qui est un composé neutre de sulfure alcalin et de sulfide hyparsénieux. On les obtient aussi en évaporant les sulfarsénites jusqu'au point de cristallisation. Ces sels sont rouges et d'un brun foncé; la plupart d'entre eux ne se dissolvent pas dans l'eau. Ceux à base alcaline sont décomposés par l'eau pure, qui les transforme en un soussel soluble et en un sursel insoluble. Les acides en séparent du sulfide hyparsénieux. Du reste, ils ont été peu examinés.

Sulfantimoniates. Ceux à base alcaline sont tous solubles dans l'eau et cristallisables. Les sels neutres ne peuvent être obtenus que sous forme sèche; lorsqu'on veut les dissoudre ils se décomposent, et l'eau ne dissout que des soussels. En général, ils ressemblent beaucoup aux sulfarséniates. Ceux qui se déposent, dans leurs dissolutions, sous forme de cristaux incolores, renferment de l'eau chimiquement combinée, et se composent de 3 atomes de sulfobase en combinaison avec 1 atome de sulfide. Par la voie humide, le sulfide ne peut pas être uni à une quantité moindre de base. Par la voie sèche, on peut obtenir des composés neutres; mais lorsque la base est soluble dans l'eau, celle-ci dissout un sel bibasique incolore, en laissant le sulfide non dissous en combinaison avec une petite quantité de sulfobase. La dissolution d'un sel métallique étant versée goutte à goutte dans une solution

de sulfantimoniates bibasique, les deux sels se décomposent, et il se précipite un sulfosel métallique bibasique. Mais si l'on verse, d'une manière inverse, goutte à goutte, une solution, par exemple, d'un sulfantimoniates sodique bibasique dans la solution d'un sel neutre métallique, il se précipite, d'après les expériences de *Rammelsberg*, un mélange de 8 atomes de sulfure métallique et de 1 atome d'acide antimonique. On pourrait être dans l'incertitude de savoir si le produit ainsi obtenu est une combinaison ou un précipité simultané, si la même chose n'arrivait pas au sulfarséniate au même degré de saturation ; mais comme l'acide arsénique est soluble dans l'eau, il reste ici en dissolution, tandis qu'il se précipite 8 atomes de sulfure métallique. Ces 8 atomes sont formés des 3 atomes d'oxyde métallique qui ont échangé leur oxygène contre les 3 atomes de soufre de la sulfobase, et des 5 atomes de sulfure métallique qui ont pris naissance par l'échange des 5 atomes de soufre que donne le sulfide au moment où il se convertit en acide par l'absorption de 5 atomes d'oxygène. Les sulfantimoniates alcalins sont très-solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool.

Sulfantimonites (autrefois appelés hyposulfantimonites). Comme les précédents, on ne peut les obtenir neutres que sous forme sèche. Ceux dont la base est soluble sont décomposés par l'eau froide en un sel basique qui se dissout, et en sulfide antimonieux qui reste non dissous. A l'ébullition, le sel basique dissout encore une quantité notable de sulfide antimonieux, en formant ainsi un sel moins basique ; mais, par le refroidissement, le sulfide antimonieux se dépose en grande partie. C'est là-dessus que repose la préparation du kermès minéral (tome II, p. 285). Les sulfantimonites à bases alcalines, qu'on fait bouillir avec du soufre, se changent en sulfantimoniates ; si l'action a été complète, la liqueur ne se troublera plus par le refroidissement. On n'a pas encore réussi à préparer des sulfantimonites alcalins cristallisés ; car, au moment où on les concentre par l'évaporation, il se précipite de l'antimoine métallique : il se produit en même temps du sulfure d'antimoine, et il se dépose un sulfantimoniates basique.

Le règne minéral offre une multitude de sulfantimonites métalliques simples et doubles, tant neutres que basiques ; ils se rencontrent, pour la plupart, en cristaux d'un éclat métallique, tantôt noirs, tantôt d'un gris de plomb. Les bases ordinaires qui s'y

trouvent sont les soussulfures d'argent, de cuivre, de plomb et de fer.

Sulfomolybdates. Ces sels contiennent le sulfide molybdique, ou degré de sulfuration qui correspond à l'acide molybdique. Ceux qui ont pour base les alcalis et les terres alcalines sont solubles dans l'eau; la dissolution neutre a une belle couleur rouge; lorsqu'elle contient un excès de sulfide molybdique, elle tire sur le brun, et quand la sulfobase y prédomine, elle est rousse. Les sulfomolybdates cristallisent; les cristaux sont tantôt bruns ou d'un rouge rubis, tantôt d'un rouge rubis, vus par transparence, et, vus par réflexion, d'un beau vert semblable à celui des élytres verts de certains coléoptères. Ils sont décomposés par les acides; ceux-ci, mis en excès, en dégagent du sulfide hydrique, et précipitent une poudre d'un brun noirâtre presque noir, qui est du sulfure molybdique. Ils sont décomposés par la distillation sèche; tantôt la sulfobase se combine avec le soufre du sulfide molybdique, et lorsqu'on verse de l'eau sur ce degré supérieur de sulfuration de la base, il s'y dissout en laissant du sulfure molybdique; tantôt, quand la base n'est pas susceptible de passer à un plus haut degré de sulfuration, le soufre se volatilise, et le résidu contient une combinaison ou bien un simple mélange de sulfure molybdique avec la sulfobase. Réciproquement le sulfide molybdique ne décompose pas, par la voie humide, les degrés supérieurs de sulfuration des radicaux des terres alcalines. Les dissolutions neutres concentrées se conservent assez bien à l'air; mais elles sont décomposées très-promptement quand la liqueur renferme un excès, soit de sulfobase, soit d'une oxybase. La dissolution étendue des sels neutres, exposée à l'air, devient peu à peu plus foncée en couleur; une partie de la base absorbe de l'oxygène et passe à l'état d'hyposulfite, tandis qu'il se forme dans la liqueur un sulfosel avec un excès de sulfide molybdique, lequel finit par se décomposer lui-même: il se dépose du sulfide molybdique, et la liqueur devient bleue; cette dernière contient alors l'oxybase, combinée tant avec un des acides du soufre qu'avec de l'acide molybdique, et la couleur bleue provient de la présence du molybdate molybdique. Cependant cette décomposition marche avec tant de lenteur, que pendant qu'elle s'opère la liqueur se dessèche, et qu'il faut redissoudre le sel plusieurs fois avant qu'il soit complètement décomposé.

Les sulfomolybdates ont plusieurs degrés de saturation. Dans les sels neutres, le soufre du sulfide est à celui de la base comme 3 : 1.

Hypersulfomolybdates. Ces sels contiennent un degré de sulfuration du molybdène, dans lequel il entre deux fois autant de soufre que dans le sulfure molybdique, et qui n'a pas d'analogue parmi les combinaisons du métal avec l'oxygène. Tous ces sels sont d'une couleur rousse ou rouge, pulvérulents, et rarement cristallisés. Ils sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux à base alcaline, qui ne dissolvent presque pas l'eau froide, mais qui sont dissous par l'eau bouillante, et ne se déposent pas par le refroidissement de la liqueur. Les dissolutions sont d'un rouge foncé. Les acides décomposent ces sels, en dégagent du sulfide hydrique, et mettent en liberté du sulfure de molybdène, qui se précipite sous forme de flocons d'un beau rouge foncé. On n'en connaît pas plusieurs degrés de saturation avec les bases.

Sulfovanadates. A l'instar des sulfosels précédents, les sulfovanadates alcalins sont très-solubles dans l'eau; ceux des terres alcalines sont peu solubles, et ceux qui ont une autre sulfo-base sont insolubles. A l'état solide, ils sont d'un brun foncé, presque noir. La dissolution dans l'eau a une couleur brune, semblable à celle de la bière. La dissolution est précipitée par l'alcool; le précipité, qui n'a rien de cristallin, est rouge foncé. Les acides précipitent les sulfovanadates avec une couleur brune foncée.

Sulfovanadites. A l'état solide, ils sont noirs. Ceux des alcalis sont solubles dans l'eau, et la dissolution qu'ils donnent se fait remarquer par une couleur pourpre magnifique, qui rivalise en beauté et en richesse avec celle des dissolutions des permanganates. Une légère proportion d'oxydes métalliques étrangers détruit la beauté de la couleur. Le meilleur moyen de préparer cette dissolution rouge, consiste à faire passer un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution de vanadate potassique. Les acides en précipitent du sulfide vanadeux noir, qui ne tarde pas à se rassembler, et se dépose difficilement.

Sulfotungstates. Leur saveur est hépatique. Les dissolutions sont jaunes ou rouges. Les sels cristallisés ont quelquefois une belle couleur rouge rubis. Les sursels sont d'un brun foncé. Les sursels et les sels neutres se maintiennent assez bien en dissolution, même quand ils sont exposés au contact de l'air. Du reste, on

peut leur appliquer, en général, ce que j'ai dit des sulfomolybdates. Dans les sulfotungstates neutres, le sulfide contient trois fois autant de soufre que les bases.

Sulfostannates. Ils contiennent le sulfide stannique, dont la composition correspond à celle de l'oxyde stannique. Ceux qui ont pour base un alcali ou une terre alcaline se dissolvent dans l'eau; l'alcool les précipite de la dissolution, et les sels à base alcaline prennent, dans ce cas, une consistance oléagineuse. Ils supportent la calcination en vases clos, sans être décomposés. Ils ne forment point de sursels; car, en mettant la dissolution d'un sulfostannate neutre en digestion avec du sulfide stannique, la base alcaline se convertit en persulfure, et le sulfide en sulfure susstanneux.

Il existe, en outre, des *sulfaurates*, des *sulfiridates*, des *sulfoplatinates*, etc.; mais, dans ces sels, les affinités du sulfure électronégatif sont très-faibles.

Il est possible qu'on puisse produire, par la voie sèche, des *sulfoborates*, des *sulfosilicates*, des *sulfotitanates* et des *sulfotalates*, que l'eau convertirait sur-le-champ en oxysels, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. C'est, du moins, ce que l'expérience a constaté pour les sulfotalates.

1. *Sels de potassium.*

Les sels de potassium sont, à peu d'exceptions près, très-solubles dans l'eau; beaucoup d'entre eux s'humectent à l'air. Sous forme solide, ils contiennent moins souvent de l'eau de cristallisation que les sels des autres bases. Ils supportent mieux la chaleur rouge que les autres sels; de là plusieurs acides qui, lorsqu'ils se trouvent combinés avec d'autres bases, sont décomposés ou chassés par la chaleur, et se maintiennent combinés avec la potasse. Pour reconnaître la présence de la potasse dans un sel, on emploie l'acide tartrique, dont on mêle une dissolution concentrée avec celle du sel; il se précipite alors de suite, ou bien au bout d'un certain temps, du bitartrate potassique. On peut aussi découvrir la potasse, soit en versant dans la liqueur une dissolution concentrée de sulfate aluminique, d'où résulte de l'alun, qui se précipite ou cristallise après quelque temps (cependant les sels d'ammonium possèdent aussi cette propriété); soit en se servant

du chlorure platinique, qui donne naissance à un sel double peu soluble dans l'eau, qui se précipite de suite, ou se dépose par l'évaporation, sous forme de petits cristaux jaunes et brillants; mais cette dernière réaction se présente aussi pour les sels d'ammonium; il faut donc toujours calciner le sel avant d'avoir recours à cet essai.

Pour reconnaître les sels de potassium par la voie sèche, on fait fondre, au chalumeau, un peu d'oxyde niccolique avec du borax; on obtient ainsi un verre jaunâtre, qui devient bleuâtre lorsqu'on le refond, après y avoir ajouté un sel de potassium. Moins le sel qu'on examine contient de potassium, moins il faut employer d'oxyde niccolique; sans quoi on ne verrait aucun changement de couleur.

A. Sels halogènes de potassium.

Chlorure potassique (muriate de potasse, sel digestif de Sylvius), KCl. On l'obtient comme produit secondaire dans plusieurs opérations chimiques et pharmaceutiques, surtout dans la fabrication du chlorate potassique, du savon dur, dans le raffinage du salpêtre. Pendant cette dernière opération, le sel qui se dépose par l'évaporation, et qu'on prend d'ordinaire pour du sel marin, est, en grande partie, du chlorure potassique. Pour avoir le chlorure potassique parfaitement exempt de chlorure sodique, il faut le préparer par la calcination du chlorate potassique; car il n'est pas toujours facile de se procurer de la potasse absolument privée de soude. Les formes cristallines du chlorure potassique appartiennent au système régulier; ce sont rarement des octaèdres, plus souvent des cubes, et le plus ordinairement des prismes quadrangulaires, engendrés par le prolongement des cubes dans un sens. Ce sel a pour poids spécifique, = 1,945. Sa saveur est franchement saline, tout à fait semblable à celle du chlorure sodique; mais il est plus soluble dans l'eau, et produit un plus grand froid en se dissolvant, ce qui le fait rechercher par ceux qui préparent des glaces. Si l'on dissout une partie de chlorure potassique, réduit en poudre fine, dans quatre parties d'eau contenue dans un vase de verre mince, placé sur un corps mauvais conducteur du calorique, la température s'abaisse d'environ 11,4 degrés, pendant que la dissolution du sel, qu'on a soin de remuer, s'opère; le sel marin ne fait baisser la température que de 1,9 degrés, toutes les circonstances étant égales d'ailleurs. 100 parties d'eau à 0° dissol-

vent parties 29,2 de chlorure potassique, et, pour chaque degré au-dessus de 0, l'eau en dissout 0,2738 de plus. Le point d'ébullition de la solution saturée est à $+108^{\circ},3$; 100 parties d'eau y ont pris 59,4 parties de chlorure potassique. Ce sel se dissout aussi dans l'alcool aqueux, tandis qu'il est presque insoluble dans l'alcool anhydre. Ses cristaux ne contiennent point d'eau de cristallisation; ils décrépitent par la chaleur, entrent en fusion au rouge brun, et se volatilisent peu à peu dans des vases ouverts. Cependant, dans un creuset muni d'un couvercle bien adapté, on peut les maintenir fondus, sans qu'il y ait volatilisation sensible. Le chlorure potassique impur qu'on obtient comme produit secondaire dans les savonneries, et qui porte le nom de *flux des savonniers* (*Seifensiederfluss*), est employé dans les fabriques d'alun.

Chlorure potassique combiné avec le perchlorure iodique, $KCl + ICl^3$. Le perchlorure iodique se combine avec le chlorure potassique, pourvu que l'un et l'autre se trouvent en solutions suffisamment concentrées; le composé qui se produit cristallise. La méthode la plus facile de préparer ce composé consiste à dissoudre 1 partie d'iodate potassique dans 8 parties d'acide chlorhydrique à $+50^{\circ}$: il se dégage du gaz chlore avec effervescence, et la liqueur se colore en jaune. L'acide chlorhydrique décompose tant la potasse que l'acide iodique; le chlorure potassique s'unit au perchlorure iodique, tandis que l'excès de gaz chlore se dégage. 1 atome de $\overset{\cdot\cdot}{K} \overset{\cdot\cdot}{I}$ décompose 6 équivalents d'acide chlorhydrique; il se produit ainsi 1 atome du nouveau sel, pendant qu'il se dégage 2 équivalents de gaz chlore. Le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur. On l'obtient également en traitant par l'acide chlorhydrique concentré le chlorate et l'iodure potassiques ou l'iode; on l'obtient encore en faisant arriver du gaz chlore dans une dissolution concentrée, maintenue à $+50^{\circ}$, de chlorure potassique et d'iode, ou simplement d'iodure potassique. Pour faire cristalliser le sel, il faut employer un excès d'acide chlorhydrique fort: le sel y est peu soluble à la température ordinaire. Il cristallise en prismes brillants, jaunes d'or; il a une saveur brûlante, attaque la peau, et la colore en jaune brun; à l'air sec, il perd du perchlorure iodique, attire l'humidité, et s'altère. Il faut donc le conserver dans des vases secs, presque complètement pleins et bien fermés. Soumis à la distillation sèche, il donne, en centièmes, 75,69 de perchlorure io-

dique, et laisse 24,31 de chlorure potassique. Il est très-soluble dans l'eau, mais il ne tarde pas à s'y décomposer; il se développe de l'acide chlorhydrique en même temps qu'il se forme de l'iodate et du chlorure potassiques; cette action est d'autant plus rapide que la solution est plus étendue. Une solution étendue ne tarde donc pas à donner un précipité avec les sels qui sont précipités par l'iodate potassique. Lorsqu'on mêle, au contraire, une dissolution très-concentrée, fraîchement préparée, d'abord avec de l'acide nitrique, puis avec du nitrate argentique, on obtient un précipité qui ne renferme pas d'iodate argentique. Le sel en question est décomposé par l'éther, de manière à enlever le perchlorure iodique, et à laisser le chlorure potassique. Cette espèce de combinaison a été, pour la première fois, décrite et bien examinée par *Filhol*.

Chlorure potassique combiné avec l'acide sulfurique anhydre, $\text{K Cl} + \ddot{\text{S}}$. C'est une de ces combinaisons peu communes, dans lesquelles un acide anhydre est combiné avec un sel. Pour l'obtenir, on introduit du chlorure potassique anhydre pulvérisé dans un flacon à large ouverture et à bouchon à l'émeri; au moyen d'un fil de platine, on adapte à ce bouchon un vase ouvert, contenant de l'acide sulfurique fumant. Le vase est ensuite placé dans de l'eau glacée. Le sel condense la vapeur de l'acide; et s'échaufferait s'il n'était extérieurement rafraîchi. Il ne donne naissance à aucun produit gazeux, et se convertit peu à peu en une masse compacte transparente, qui, par la distillation sèche, développe du gaz chlore et du gaz acide sulfureux, en laissant du sulfate exempt de chlore. Il s'ensuit que le sel doit, pour chaque atome de chlorure potassique, renfermer plus de 1 atome d'acide sulfurique. Comme le sel restant est neutre, on peut admettre pour résultat la composition $= \text{K Cl} + 2\ddot{\text{S}}$. Le sel ne supporte pas la moindre trace d'humidité sans développer de l'acide chlorhydrique, et se convertir en sulfate potassique. Cette espèce de combinaison a été découverte par *H. Rose*.

Chromate de chlorure potassique, $\text{K Cl} + 2\ddot{\text{Cr}}$. Cette classe de combinaisons a été découverte par *Péligot*. On obtient ce sel en dissolvant le bichromate potassique à chaud dans l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,11, et en laissant la dissolution refroidir lentement. En général, ce sel cristallise en feuilles rouges; mais si l'on opère sur de grandes masses, on obtient des prismes carrés rectangulaires, rouges, exempts d'eau et inaltérables à l'air. Ce

sel a une saveur acide et astringente qui persiste longtemps. L'eau le décompose en surchromate potassique et en acide chlorhydrique, qu'on obtient par l'évaporation; mais l'acide chlorhydrique étendu le dissout sans altération. Traité à chaud par un acide trop concentré, il donne du chlore et du chlorure chromique vert. Il fond à une très-douce chaleur, développe du gaz chlore et du gaz oxygène, et laisse à la fin un mélange de chromate potassique neutre et d'oxyde chromique vert. Chauffé dans une atmosphère de gaz hydrogène, il produit de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et laisse un résidu semblable.

Bromures potassiques. a. Sel neutre, KBr. On le prépare en saturant du brôme par de l'hydrate potassique. La dissolution renferme à la fois du bromate et du bromure potassiques; on l'évapore jusqu'à siccité, et on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène. Le bromate est alors converti en bromure. On peut aussi décomposer la dissolution du bromate par le gaz sulfide hydrique; pour cela, il est nécessaire que le sel ne contienne pas un excès de base; mais, par l'oxydation d'un peu de soufre, il se produit en même temps un mélange de sulfate potassique. Le bromure potassique est très-soluble dans l'eau; il cristallise par l'évaporation, comme le chlorure, en cubes ou en prismes rectangulaires. Son poids spécifique est 2,415. Les cristaux ne contiennent point d'eau de cristallisation; ils décrépitent quand on les chauffe, et entrent en fusion sans subir d'altération. Ce bromure est légèrement soluble dans l'alcool. — *b. Bibromure potassique, KBr².* Selon *Loewig*, on l'obtient en dissolvant une partie de sel neutre dans 6 parties d'eau, et en mêlant la dissolution avec du brôme, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se dissoudre. Il se forme une liqueur jaune rouge, qui blanchit les couleurs végétales, et dans laquelle le potassium est combiné avec deux fois autant de brôme que dans le sel neutre. — *c. Tribromure potassique, KBr³.* Il s'obtient en dissolvant le bromure neutre dans un poids d'eau égal au sien, et en mêlant la dissolution avec du brôme en excès. La combinaison s'opère avec une telle violence, que le mélange s'échauffe, et que le brôme en excès se distille. La liqueur est noire, brune et épaisse. On peut l'étendre sans qu'il se dépose du brôme; mais la combinaison devient tellement faible, que le brôme s'en dégage à l'air libre, ou au moyen d'une légère application de chaleur dans un appareil distillatoire.

Iodures potassiques. a. Iodure neutre, KI. On l'obtient en dissolvant de l'iode dans de la potasse caustique, jusqu'au point où la liqueur commence à se colorer. La potasse doit être exempte d'acide carbonique, car autrement il se formerait du carbonate potassique, qui n'est pas décomposé par l'iode. L'iodate qui se produit peut être décomposé par la calcination du sel desséché. Mais, d'après le conseil de *Freundt*, il vaut mieux mêler préalablement le sel sec avec un peu de poudre de charbon, parce que le potassium pourrait, pendant la calcination, échanger un peu d'iode contre l'oxygène de l'acide iodique, et on obtiendrait un résidu alcalin. En extrayant le sel sec par de l'alcool de 0,85 pour le séparer de l'excès de charbon en poudre, on a en même temps l'avantage de laisser non dissous les sels étrangers qui accompagnent la potasse, et qui sont insolubles dans l'alcool. La liqueur alcoolique est chassée par la distillation, et la solution saline qui reste est évaporée à siccité. Parmi les différents procédés qu'on a indiqués pour préparer ce sel économiquement, celui qui a été décrit ci-dessus me paraît le meilleur. *Baup* propose de mêler l'iode avec de l'eau et de la limaille de fer en excès; on obtient ainsi une dissolution d'iodure de fer, que l'on décompose par le carbonate potassique qu'on filtre et qu'on évapore. Mais il est difficile d'exécuter cette opération de manière à éviter la présence d'un excès de potasse, et en outre on est exposé à une plus grande perte que celle qu'on éprouve par la projection de la masse pendant la décomposition de l'iodate; cette perte provient soit de la filtration et du lavage, soit de ce que le fer passe à un plus haut degré d'oxydation, se précipite dans cet état, et entraîne avec lui une certaine quantité d'iode. *Girault* recommande l'emploi du zinc au lieu de celui du fer.

L'iodure potassique est déjà fusible au-dessous de la chaleur rouge, et fume dans des vases ouverts. La masse refroidie est cristalline et d'un éclat nacré. Son poids spécifique est diversement indiqué; il varie entre 2,91 et 3,01. Sa saveur est âcre et saline. Le sel fondu au contact de l'air présente une réaction alcaline, à cause d'une petite quantité de potasse qu'il contient. Exposé à l'air, il tombe en déliquium. Il est très-soluble dans l'eau; en employant, pour le dissoudre, une proportion d'eau exactement convenable, on peut obtenir un abaissement de température de -24° . A $+12^{\circ},5$, il faut 0,735 partie d'eau pour dissoudre 1 partie d'io-

de potassium; à $+16^{\circ}$, il en faut 0,709 p., et à $+18^{\circ}$, il en faut 0,7 p.; enfin, une solution saturée à chaud, et qui bout à $+120^{\circ}$, renferme 1 partie de sel dissous dans 0,45 p. d'eau. Par un refroidissement lent de la liqueur, il cristallise en cubes ou en prismes rectangulaires; il est isomorphe avec le chlorure potassique. A $+12^{\circ},5$, il se dissout dans $5\frac{1}{2}$ d'alcool de 0,85 poids spécifique; mais, à la même température, il exige 39 à 40 parties d'alcool anhydre pour se dissoudre. Dans l'alcool chaud il se dissout en plus grande quantité, et, par le refroidissement, il cristallise en aiguilles.

On trouve quelquefois dans le commerce de l'iodure de potassium falsifié avec du chlorure. On décèle celui-ci le plus sûrement en dissolvant dans l'eau un poids déterminé d'iodure potassique du commerce, et en y versant goutte à goutte une solution de nitrate palladique, jusqu'à ce qu'il ne précipite plus d'iodure palladique. On chauffe ensuite la liqueur doucement avec un léger excès du sel de palladium, on filtre, on lave le précipité, et on traite le liquide filtré par du nitrate argentique pour obtenir le chlore, dont on détermine exactement le poids par le chlorure argentique. Le sel de palladium paraît être un réactif précieux; mais lorsqu'on calcine l'iodure palladique dans un vase distillatoire, on obtient le palladium, tandis que l'iode se sublime. *Maroseau* a indiqué une méthode moins sûre, qui est fondée sur ce qu'en mêlant de l'iodure potassique avec du chlorure mercurique, dans les proportions exactes de 4 atomes du premier et 1 atome du second, on produit deux autres sels solubles, savoir, deux atomes de chlorure potassique et un atome d'un sel double, formé de 2 atomes d'iodure potassique et 1 atome d'iodure mercurique. Ce sel double soluble se décompose lorsqu'on y ajoute une plus grande quantité de chlorure mercurique; il se précipite de l'iodure mercurique, et ce corps est complètement précipité par l'addition d'un atome de chlorure mercurique. Par conséquent, on peut mêler ensemble une dissolution de 1 gramme d'iodure potassique dans un litre d'eau et 0,421 gramm. de chlorure mercurique dissous dans le même volume d'eau, sans qu'il se précipite rien. Mais si l'iodure potassique n'est pas pur, la quantité relative du chlorure mercurique sera trop forte, et il se formera un précipité. On peut déterminer la quantité des matières étrangères en prenant des volumes égaux des deux dissolutions, et en versant la dissolution du chlo-

rure dans celle de l'iodure, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité. Ce qui reste de la dissolution mercurique correspond à un poids égal de matières étrangères dans l'iodure.

Il faut aussi s'assurer de la quantité d'iodate potassique que pourrait renfermer l'iodure potassique du commerce. A cet effet, on dissout l'iodure potassique dans l'eau bien dépouillée d'air, et on mêle la liqueur avec une solution bouillie d'acide tartrique. Si la liqueur se colore instantanément en jaune ou en brun, c'est un indice que le sel contient de l'iodate potassique. Cette réaction se fonde sur la propriété de l'acide tartrique de former du bitartrate potassique et de l'acide iohydrique libre, et la liqueur n'est pas par là colorée; mais si celle-ci renferme de l'iodate potassique, il y aura de l'iode mis en liberté, qui colore le liquide ou finit par s'y déposer. Il faut observer la réaction dès qu'elle se manifeste; car, au bout de quelque temps, le liquide se colore aux dépens de l'air, par suite de la décomposition de l'acide iohydrique.

b. Biiodure de potassium, KP. Suivant *Baup*, on l'obtient en dissolvant l'iodure dans l'eau, et faisant macérer dans la liqueur de l'iode en excès, jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus. Plus la dissolution est étendue, et plus la saturation s'opère avec lenteur; cependant on finit toujours par y arriver. Dans ce sel, le potassium est combiné avec une fois autant d'iode que dans l'iodure précédent; la liqueur devient d'un brun foncé. Le potassium ne possède aucun degré d'oxydation qui corresponde à cette combinaison. Quand on décompose cet iodure par un acide, on obtient un sel potassique, et il se forme en même temps cette espèce d'acide iodhydrique qui est composé de deux volumes d'iode et d'un volume d'hydrogène, ou acide iodhydrique brun. Le biiodure de potassium est inconnu sous forme solide.

c. Triiodure de potassium, KP. On le prépare, d'après *Baup*, en dissolvant l'iodure potassique dans un poids d'eau égal au sien, et le faisant macérer avec plus d'iode qu'il n'en peut dissoudre. La dissolution, qui est noire ou d'un bleu noirâtre, paraît d'un rouge foncé quand on la regarde par transparence, et douée d'un éclat presque métallique lorsqu'on la voit par réflexion. On peut mêler la liqueur avec une quantité d'eau égale à une fois et demie du poids de l'iodure, sans qu'elle soit décomposée; mais si on l'étend davantage, il se précipite de l'iode en lamelles cristallines, tandis qu'il reste du biiodure dans la dissolution. La composition du

triiodure est telle, que si le potassium se convertissait en suroxyde aux dépens de l'eau, il se formerait de l'acide iodhydrique incolore.

Arsénite d'iodure potassique, $KI + 3\ddot{A}s$. Ce sel est peu soluble, et s'obtient en faisant bouillir de l'iodure potassique avec de l'acide arsénieux, ou en ajoutant de l'iode à une dissolution d'arsénite potassique neutre. Il se précipite, par le refroidissement, sous la forme d'une poudre blanche. L'eau bouillante en dissout 5 pour cent de son poids; la moitié du sel dissous se dépose de nouveau par le refroidissement. Chauffé à $+380$ degrés, il se décompose en donnant de l'acide arsénieux. Cette combinaison a été observée pour la première fois par *Emmet*. Selon ce chimiste, elle est formée de 36,7 parties d'iodure potassique, et 63,3 parties d'acide arsénieux, proportions qui s'accordent avec la formule indiquée.

Fluorures potassiques (fluat de potasse). *a. Fluorure neutre*, KF . La meilleure méthode pour obtenir ce sel consiste à mêler de l'acide fluorhydrique avec du carbonate potassique, jusqu'à ce que l'acide soit presque saturé. On évapore la liqueur saline jusqu'à siccité, et on calcine le résidu pour chasser l'excès d'acide. Le sel a une saveur saline, âcre. Il réagit comme les alcalis, et tombe en déliquium à l'air. Sa dissolution dans l'eau cristallise difficilement; on obtient, par l'évaporation, une liqueur concentrée qui se maintient fluide tant qu'elle est chaude, mais qui se prend en masse par le refroidissement. Si l'on évapore le sel dans des vases très-plats, à une température de $+35$ à 40 degrés, on peut en obtenir des cristaux qui sont des cubes ou des prismes rectangulaires à quatre pans, avec une croix diagonale, et qui prennent souvent la forme de trémies, comme il arrive pour le sel marin; mais ces cristaux attirent si rapidement l'humidité de l'air, qu'à peine a-t-on le temps de les examiner. Le sel ainsi cristallisé ne renferme pas d'eau chimiquement combinée; cependant, suivant *H. Rose*, cette dernière peut s'y combiner. En effet, lorsqu'on le dissout dans très-peu d'eau, le sel détermine de la chaleur, et se prend, par le refroidissement, en cristaux radiés qui remplissent toute la liqueur. Ces cristaux contiennent 4 atomes ou 38,336 pour cent d'eau. Comme le fluorure potassique est peu soluble dans l'alcool, on peut obtenir le sel hydraté assez régulièrement cristallisé, lorsqu'on verse de l'alcool à la surface de la solution saline concentrée, dans un flacon qu'on abandonne au repos;

l'alcool se dilue peu à peu aux dépens de l'eau de la solution, et le sel cristallise. Quand on évapore ou qu'on conserve la dissolution du sel dans un vase de verre, celui-ci est attaqué, et sa surface devient terne. Si l'on mêle une dissolution concentrée de ce fluorure avec assez d'acide acétique pour qu'elle n'exerce plus de réaction alcaline, et qu'on évapore la liqueur, à une très-douce chaleur, jusqu'à siccité, on obtient un sel dont la dissolution concentrée est neutre; mais ce sel devient acide par l'addition d'une grande quantité d'eau, et contient alors de l'acide acétique libre. Soumis à la distillation, il donne aussi de l'acide acétique, et laisse du fluorure potassique. Le fluorure potassique dissout, par la fusion, l'acide silicique, sans être décomposé, et forme avec lui une masse fondue et limpide, qui est d'un blanc d'émail après le refroidissement, et déliquescente à l'air. L'eau lui enlève le fluorure, en laissant l'acide silicique. Le fluorure potassique ne forme pas de sel basique.

b. Le fluorure potassique acide (fluaté acide de potasse), $\text{KF} + \text{HF}$, s'obtient en ajoutant de l'acide fluorhydrique au fluorure précédent, et évaporant la liqueur dans un vase de platine, jusqu'à ce que le sel cristallise. Ordinairement la masse forme, après le refroidissement, un corps solide et cohérent, composé de larges lames qui se croisent en tout sens, et qui laissent entre elles des interstices trapézoïdaux, dans lesquels l'eau mère se trouve si bien enfermée, que la masse peut être retirée du vase sans que le liquide s'écoule. Si l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée dans un vase plat, le sel cristallise en tables carrées; si le liquide a plus de profondeur et que l'évaporation soit lente, on obtient des cubes. Il est très-peu soluble dans une liqueur qui contient de l'acide fluorhydrique libre, mais il se dissout très-facilement dans l'eau pure. Quand on le chauffe, il entre en fusion, donne de l'acide fluorhydrique qui s'échappe sous forme de vapeurs, et laisse du fluorure potassique; au rouge naissant, la décomposition est complète. Dans ce sel, le fluorure potassique et l'acide fluorhydrique contiennent la même quantité de fluor. Il ne renferme point d'eau de cristallisation; mais lorsqu'on le fait fondre avec de l'oxyde plombique, il donne 11,6 pour cent d'eau, qui provient de l'hydrogène de l'acide, et de l'oxygène de l'oxyde plombique.

Fluorure borico-potassique (fluoborate de potasse), $\text{KF} + \text{BF}_3$. Ce sel prend naissance, quand on verse goutte à goutte de l'acide hydrofluoborique dans une dissolution de fluorure potassique ou de

tout autre sel potassique neutre. Le fluorure se dépose sous forme d'un précipité gélatineux, transparent, qui, lorsqu'on étend la liqueur d'eau et qu'on y ajoute de l'acide en excès, prend les couleurs chatoyantes de l'arc-en-ciel quand il est frappé par la lumière. Recueilli sur un filtre, il perd sa transparence; et quand on le comprime encore humide, il produit un bruit semblable à celui que l'amidon fait entendre lorsqu'on y appuie le doigt. Après la dessiccation, il forme une poudre farineuse, très-fine et blanche. Il a une légère saveur amère, nullement acide, et ne rougit point le papier de tournesol. 100 parties d'eau froide en dissolvent 1,42 de ce sel; mais l'eau bouillante le dissout en bien plus grande proportion, et pendant le refroidissement la liqueur laisse déposer de petits cristaux brillants qui ne contiennent point d'eau de cristallisation. L'alcool en prend aussi une petite quantité; mais le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur. Quand on le chauffe, il fond peu de temps avant de rougir, entre en ébullition et dégage du gaz fluorure borique, qui, lorsque le sel n'était pas parfaitement exempt d'eau, se condense sur les parties moins chaudes des parois du vase, sous forme de gouttelettes fines, parfaitement semblables à un sublimé. Il exige, pour se décomposer complètement, une chaleur forte et soutenue, et laisse enfin du fluorure potassique. Quand on le fait rougir dans un creuset de platine, il se dépose, autour du bord du couvercle, de l'acide borique fondu, précipité du gaz fluorure borique par l'eau de l'air ou celle de la flamme, aux endroits où le gaz sort du creuset. En versant de l'eau sur le sel incomplètement décomposé par la calcination, la portion non décomposée reste sans se dissoudre. L'acide sulfurique décompose ce sel difficilement, et seulement à l'aide de la chaleur; il se dégage d'abord du gaz fluorure borique, ensuite il distille un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide hydrofluoborique liquide. Les bases salifiables ne le décomposent pas. L'ammoniaque caustique ne le dissout qu'en raison de l'eau qu'elle renferme; et si l'on fait bouillir le mélange, le sel potassique cristallise par le refroidissement, sans avoir subi d'altération. Si on le rencontrait mêlé avec du fluorure silico-potassique, avec lequel il a beaucoup de ressemblance, on pourrait séparer ces deux sels l'un de l'autre par le moyen de l'ammoniaque, qui décompose le second. Les carbonates potassique et sodique dissolvent, à la température de l'ébullition, le fluorure borico-potassique, sans qu'il se dégage de l'acide car-

bonique; la potasse caustique bouillante le dissout aussi, et par le refroidissement de la liqueur il se dépose sans avoir éprouvé aucun changement. Cette affinité puissante explique un phénomène paradoxal, qui consiste en ce que, lorsqu'on ajoute de l'acide borique à une dissolution de fluorure potassique acide, la liqueur réagit à la manière des alcalis; il se précipite du fluorure borico-potassique, et la dissolution retient une certaine quantité de fluorure potassique, qui produit cette réaction. Dans ce sel, comme dans tous les fluoborures, le fluorure (fluorure potassique) est combiné avec une quantité de fluorure borique, qui contient le triple de fluor.

Fluorure silico-potassique (fluorure silico-potassique), $3\text{KF} + 2\text{SiF}_3$. Ce sel se forme quand on fait tomber goutte à goutte de l'acide hydrofluosilicique dans une dissolution de fluorure potassique ou de tout autre sel potassique. Le fluorure silico-potassique se précipite alors, sans qu'on aperçoive d'abord un trouble dans la liqueur, surtout quand celle-ci est étendue; mais elle finit par réfléchir les couleurs de l'arc-en-ciel, qui paraissent très-belles, surtout à la lumière immédiate du soleil. Peu à peu le précipité se rassemble au fond du vase, où il forme une couche demi-transparente, dans laquelle le jeu des couleurs se concentre. Reçu sur un filtre, lavé et desséché, il perd son apparence gélatineuse, et se transforme en une poudre blanche, fine, et douce au toucher. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu plus; et lorsqu'on évapore une dissolution saturée, on obtient de petits cristaux semblables à ceux du fluorure borico-potassique, mais ordinairement plus petits; ils ne contiennent point d'eau de cristallisation. Ce sel entre en fusion au rouge naissant, bout ensuite, et dégage du fluorure silicique en devenant de plus en plus épais, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du fluorure potassique. Dans des vases ouverts, le dégagement du gaz commence avant la fusion du sel. Celui-ci exige, pour se décomposer complètement, une chaleur rouge longtemps soutenue, moins cependant que celle nécessaire pour la décomposition du fluorure borico-potassique. Le vase dans lequel on opère la calcination se couvre tout autour d'acide silicique, qui y adhère avec force, et que l'humidité de l'air précipite, par suite de la décomposition, du gaz fluorure silicique. A la température ordinaire, le fluorure silico-potassique n'est altéré ni par l'hydrate, ni par le carbonate potassique; mais quand on le fait bouillir avec la dissolution d'un

de ces corps, il s'y dissout, et la liqueur donne, par le refroidissement, un dépôt gélatineux d'acide silicique, pendant que le sel s'est transformé en fluorure potassique. Il ne se combine pas avec un excès de potasse, de sorte qu'on ne lui connaît pas de sous-sel.

Fluorure tantalico-potassique (fluat de tantale et de potasse).

On l'obtient en mêlant de l'acide hydrofluotantalique avec de la potasse, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. Le mélange doit être fait à chaud; par le refroidissement, le sel cristallise en paillettes. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, qui le dissout toutefois complètement quand on en emploie une quantité suffisante. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution, le sel se décompose et donne un dépôt blanc pulvérulent, qui contient plus d'acide tantalique que le sel qui reste dans la liqueur. On obtient aussi ce sel en mêlant du fluorure potassique acide avec de l'acide tantalique et de l'eau, et chauffant la liqueur: après que le sel a cristallisé, la dissolution contient du fluorure potassique neutre. — Si l'on dissout du tantale potassique dans l'eau bouillante, et qu'on ajoute un excès d'acide fluorhydrique à la dissolution, on obtient un sel composé des mêmes éléments, mais en proportions différentes; il cristallise en petites aiguilles courtes, et il est, comme le précédent, peu soluble dans l'eau. Aucun de ces sels ne contient de l'eau combinée, et l'on peut les fondre, sans les décomposer, en les chauffant jusqu'au rouge blanc dans des vases fermés. Ils ne sont même pas décomposés quand même on les fait fondre avec du bisulfate potassique: l'acide sulfurique se dégage, et le sel fondu donne de l'acide fluorhydrique, lorsqu'on vient à le traiter par l'acide sulfurique aqueux. D'après les analyses qu'on a faites de ces sels, mais qu'on ne saurait considérer comme parfaitement certaines, le premier paraît avoir pour composition $2KF + TaF^3$, et le dernier $3KF + TaF^3$.

Fluorure titanico-potassique. $KF + TaF^3$. On prépare ce sel en versant de la potasse dans de l'acide hydrofluotitanique jusqu'à ce que le précipité produit commence à ne plus se dissoudre dans la liqueur. Le sel cristallise, par le refroidissement, en paillettes semblables à celles de l'acide borique. Par la dessiccation, il devient d'un blanc de lait et soyeux. L'eau le dissout sans le décomposer. Ce sel ne renferme point d'eau combinée; il fond au rouge blanc, sans perdre de fluorure titanique. Si on le fait fondre avec

du bisulfate potassique, il subit une décomposition partielle; un peu de fluorure titanique se volatilise, mais la plus grande partie reste. Dans ce sel, le fluorure titanique contient deux fois autant de fluor que le fluorure potassique.

Le fluor ne donne point, avec le chrome et le potassium, de combinaison analogue aux précédentes; du moins n'a-t-on pas pu la produire. Il forme, au contraire, des combinaisons semblables avec le sélénium, l'antimoine, le phosphore et l'arsenic; mais ces composés n'ont pas été étudiés jusqu'à présent. On n'est pas parvenu à obtenir des combinaisons du fluor avec le chlore, ou l'iode et le potassium.

Cyanure potassique (prussiate de potasse), K_4Cy . Il se forme quand on brûle des matières animales avec de la potasse; mais ce procédé n'est pas avantageux pour l'obtenir à l'état de pureté. La meilleure manière de le préparer consiste à l'extraire du prussiate de potasse du commerce, qui est du cyanure ferroso-potassique. Après avoir privé ce sel de son eau de cristallisation, on l'introduit dans une cornue de porcelaine, et on le calcine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz nitrogène. Le cyanure ferreux est décomposé, et il reste du cyanure potassique mêlé avec du carbure de fer. A une chaleur blanche très-intense, le cyanure potassique commence aussi à développer du gaz nitrogène, en laissant du carbure potassique. Dans ce cas, le résidu refroidi développe du gaz hydrogène, lorsqu'on vient à l'arroser avec de l'eau. Dans l'opération qui vient d'être décrite, le carbure de fer se dépose contre la paroi intérieure de la cornue; quant au cyanure potassique, il reste fondu au milieu, et il se cristallise en cubes par un lent refroidissement; de sorte que, d'après les expériences de *Geiger*, une quantité de cyanure potassique égale, en poids, au quart du sel mis en expérience, peut être obtenue à l'état de pureté parfaite sans autre purification. On peut même séparer par décantation le sel fondu d'avec la portion infiltrée dans le carbure de fer. Du reste, on sépare le cyanure du carbure, en dissolvant le premier dans la plus petite quantité d'eau possible; puis on évapore la dissolution à siccité, dans le vide, sur de l'acide sulfurique. On l'obtient ainsi sous la forme d'une masse cristalline. D'après l'observation de *Geiger*, il se forme de nouveau une portion de cyanure ferroso-potassique, si l'on ne se hâte pas de séparer le cyanure potassique du carbure

par la filtration. Lorsqu'on exécute l'opération dans un creuset de fer muni d'un couvercle, on peut, à l'aide d'un fil de fer, retirer de temps en temps un échantillon, pour s'assurer si l'opération est terminée. A cet effet, on recourbe en anse le bout du fil, on le plonge dans la masse fondue, et on en retire ainsi une goutte qui remplit l'anse du fil. Si la goutte est incolore, c'est un indice que la préparation du sel est terminée. Le creuset est ensuite retiré, et le sel, bien liquide, est coulé avec précaution sur une pierre lisse ou dans un vase convenable, où il se solidifie : il reste dans le creuset un magma de carbure de fer, imprégné de sel fondu. Le sel ainsi coulé et solidifié est brisé en fragments pendant qu'il est encore chaud, et on conserve ces fragments dans un flacon sec, bien bouché. Ce qui s'est attaché au creuset, on le dissout dans une petite quantité d'eau privée d'air; on traite la solution par l'alcool, on presse le précipité, et on le dessèche. Le cyanure ferroso-potassique se compose de 2 atomes de cyanure potassique et de 1 atome de cyanure ferreux. Par la calcination, ce dernier se détruit : il se dégage du gaz nitrogène, et il reste du carbure de fer. Afin de ne pas perdre le cyanogène, qui se trouve combiné avec le fer, les frères *Rodgers* ont proposé de mêler ensemble 1 atome (8 parties) de cyanure ferroso-potassique avec 1 atome (3 parties) de carbonate potassique anhydre, et de calciner le mélange. Mais *Liebig*, qui a également recommandé cette méthode, montra que l'avantage qu'on en retire n'est qu'apparent, et que le cyanogène du fer n'est pas entièrement converti en cyanure potassique, mais qu'une partie de ce dernier forme du cyanate potassique, pendant qu'une autre partie se décompose en laissant pour résidu un composé de fer et de carbone. On l'obtient exempt de cyanate potassique, mais souillé de charbon, lorsqu'on ajoute au mélange indiqué une nouvelle quantité de charbon, ainsi que nous l'avons dit dans le tome I, p. 776.

Pour obtenir ce sel parfaitement pur, on emploie le mieux, suivant le précepte de *Wiggers*, de l'hydrate potassique et de l'acide cyanhydrique purs. A cet effet, on mêle, dans une cornue, 2 parties de cyanure ferroso-potassique pulvérisé, avec $1 \frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique, préalablement étendu avec autant d'eau, puis refroidi, et on fait exactement communiquer la cornue avec un récipient tubulé, muni d'un tube de sûreté. On verse dans le récipient une solution de 1 partie d'hydrate potas-

sique dans 3 à 4 parties d'alcool de 0,90, et on l'entoure d'un mélange d'eau et de glace. L'acide cyanhydrique passe très-doucement à la distillation, et la liqueur du récipient l'absorbe avec dégagement de chaleur. Le cyanure potassique se précipite dans l'alcool, de manière que le liquide finit par devenir pulvace pendant l'opération. Dès que l'ébullition dans la cornue commence à se faire par soubresauts, l'acide cyanhydrique a passé à la distillation, et l'opération doit être interrompue. La masse est portée sur un filtre, où on la laisse égoutter. On lave le récipient avec de l'alcool de même densité, on lave avec ce même liquide le sel afin d'enlever l'hydrate potassique qui pourrait s'y trouver en excès, on le presse et on le dessèche rapidement dans le filtre sur une plaque chaude. On recouvre l'alcool en le distillant sur du vitriol de fer faiblement calciné, afin d'enlever toute trace d'acide cyanhydrique. — Le cyanure potassique a une saveur âcre, un peu alcaline et amère, qui laisse dans le gosier un arrière-goût prononcé d'acide cyanhydrique. Il réagit à la manière des alcalis, et répand l'odeur de l'acide cyanhydrique. Sa dissolution dans l'eau le fournit cristallisé en octaèdres exempts d'eau de cristallisation. Ces cristaux fondent avec une faible décrépitation, en un liquide incolore, qui cristallise en cubes par le refroidissement. Ils sont très-fusibles. Si la fusion s'opère au contact de l'air, une portion du sel s'oxyde, mais lentement. A l'air libre, il se liquéfie; c'est pourquoi on doit le garantir avec soin de l'humidité. Dissous ou seulement à l'état humide, il est attaqué par l'acide carbonique de l'air, qui en dégage de l'acide cyanhydrique, et finit par le transformer en carbonate potassique. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution dans un vaisseau distillatoire, à l'abri du contact de l'air, il est également décomposé, mais d'une autre manière. Il se produit de l'acide formique qui reste en combinaison avec la potasse, et de l'ammoniacque qui se dégage avec l'eau. Si l'on pousse cette distillation à peu près jusqu'à siccité, et qu'on la réitère plusieurs fois, le cyanure potassique se décompose entièrement, et il reste du formiate et de l'hydrate potassiques. L'alcool précipite le cyanure potassique de sa dissolution aqueuse et concentrée. L'alcool de 0,94, et bouillant, dissout à peine 0,01 de sel; l'alcool de 0,78 en dissout un peu plus; à partir de ce terme, la faculté dissolvante de l'alcool augmente en raison de l'eau qu'il contient. — On a commencé à employer le cyanure potassique en médecine. Cependant

il faut faire observer ici qu'il est aussi vénéneux et tue aussi promptement que l'acide cyanhydrique. C'est, suivant *Liebig*, un bon moyen de réduction pour les oxydes métalliques, pendant la fusion. Il n'est pas précisément, sous ce rapport, supérieur aux sels noirs ni aux sels potassiques à acides végétaux; mais il a l'avantage de ne pas carburer le métal; car le sel se change, aux dépens de l'oxyde métallique, en cyanate potassique. Si l'oxyde métallique prédomine, le reste sera réduit par l'acide cyanique, sans qu'il se sépare du carbone.

Mellanure potassique (mellanure potassique), $K + C^6N^8$. On l'obtient, soit en chauffant le potassium avec du mellan (ces deux corps se combinent avec production de feu et de lumière), soit en dissolvant du mellan dans de l'hydrate potassique modérément concentré, soit en chauffant le mellan avec de l'iodure potassique. Mais comme, dans tous ces procédés, il faut avoir à sa disposition du mellan tout préparé, et que sa préparation est aussi longue que coûteuse, on obtient, d'après *Liebig*, le mellanure potassique avec d'autres matériaux, par la méthode suivante : On fait fondre 3 parties de rhodanure potassique dans un vaisseau de fer muni d'un couvercle; on y ajoute, en augmentant graduellement la chaleur, 2 parties de rhodanure cuivrique, par portions successives, et on agite la masse. A chaque addition de ce sel, il se produit une effervescence due à un dégagement gazeux de sulfide carbonique, qui s'enflamme et brûle. Après que tout a été ajouté, on augmente la chaleur de manière à porter le fond du vaisseau à l'incandescence, et on l'y maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sulfide carbonique. Ensuite on ajoute $1 \frac{1}{2}$ à 2 parties de carbonate potassique pulvérisé pour 16 parties de rhodanure potassique employés. La masse, d'épaisse et pultacée qu'elle était, devient coulante, en même temps qu'il se dégage du gaz acide carbonique. Dès que la masse commence à couler, pendant l'application d'une chaleur modérée, on l'enlève pour la laisser refroidir; puis, dans le même vaisseau, on la dissout dans l'eau bouillante, et on filtre la solution pour la séparer de ce qui est insoluble. La liqueur évaporée donne, par le refroidissement, d'abondants cristaux de mellanure potassique; mais ce sel n'est pas encore pur : il est coloré en jaune par un composé sulfuré, et renferme, en outre, un peu de rhodanure potassique. Ce dernier peut être enlevé par l'alcool; mais, pour séparer le premier, on dissout le mellanure

potassique dans l'eau chaude, mais non bouillante, et on mêle la solution avec de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. L'acide ne décompose pas le mellanure potassique, mais bien le composé sulfuré, dont l'élément électronégatif se précipite sous forme de flocons épais, gélatineux, qui sont séparés par le filtre. Dans le cas où la liqueur, malgré l'acide acétique libre qu'elle renferme, serait encore jaunâtre, on pourrait la décolorer en la faisant bouillir avec du charbon de sang lessivé; après quoi on filtre la solution chaude, et on la mêle avec une certaine proportion d'alcool, mais de manière à ne pas la précipiter immédiatement; le sel cristallise alors mieux et plus rapidement. Après avoir chassé l'alcool par la distillation, on peut obtenir encore une plus grande quantité de sel, en évaporant l'eau mère presque jusqu'à siccité et épuisant le résidu par l'alcool, qui enlève l'acétate potassique. — Dans la formation de ce sel, 4 atomes de rhodan, $=C^2N^2S^2$, donnent 1 atome de sulfide carbonique, $=CS^2$, et 6 atomes de sulfure cuivrique, CuS ; et le mellan, $=C^6N^2$, reste en combinaison avec le potassium. L'addition du rhodanure cuivrique a pour but d'enlever le soufre; on peut aussi employer pour cela d'autres rhodanures métalliques anhydres, dont les sulfures ne sont pas décomposés au rouge. — Une solution de mellanure potassique concentrée à chaud cristallise, par un refroidissement lent, en aiguilles fines, incolores, groupées concentriquement, qui paraissent translucides sous le microscope. Il arrive souvent que la liqueur se prend tout d'un coup en une bouillie d'aiguilles fines. Le mellanure potassique est insoluble dans l'alcool; aussi ce dernier, ajouté en quantité suffisante, en précipite-t-il la dissolution. On l'obtient le mieux cristallisé en le dissolvant jusqu'à saturation, dans un mélange bouillant de parties égales d'esprit-de-vin et d'eau. Les cristaux ont une saveur amère, et contiennent 5 atomes, ou 23,38 pour cent d'eau, dont ils perdent une partie à l'air par l'efflorescence. A $+120^\circ$, il n'en retient que 1 atome, qui s'en va entre $+120^\circ$ et $+150^\circ$, en occasionnant un léger boursoufflement. A une température plus élevée, le mellanure potassique fond; il coule comme un liquide épais et devient jaunâtre. Par le refroidissement, il se prend en une masse opaque, cristalline, remplie de vésicules où se déposent de petits cristaux. Soumis à une chaleur très-forte, il donne, par la distillation sèche, du gaz nitrogène et du cyanogène, en

laissant du cyanure potassique. Fondu au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et produit du cyanate potassique, ainsi qu'un sel potassique beaucoup moins soluble, dont on n'a pas encore examiné la nature. Il ne faut pas le fondre dans un creuset de platine, parce qu'il l'attaque.

Rhodanure potassique (sulfocyanure potassique, prussiate de potasse sulfuré), $K + C^2N^2S^2$. On l'obtient en mêlant du cyanure ferroso-potassique avec la moitié de son poids de soufre, et chauffant le mélange dans un matras de verre, jusqu'à ce que la masse soit en fusion complète. Le soufre se combine alors avec les cyanures pour donner naissance à des rhodanures. Mais, à la chaleur nécessaire pour opérer la combinaison, le rhodanure ferreux commence déjà à se décomposer ; il se forme du sulfure de fer, et il se dégage du nitrogène et du sulfide carbonique. Le sulfure de fer donne à la masse fondue une couleur noire. La combinaison du soufre avec les cyanures commence déjà à s'effectuer à une température peu supérieure à celle du soufre fondant ; mais, pour qu'elle soit complète, il est nécessaire que la masse entière soit fondue. A une température trop élevée, le rhodanure ferreux se décompose complètement, ce qui doit être évité, parce qu'on peut décomposer ensuite le sel de fer par le carbonate potassique, de manière à augmenter la quantité du produit. La masse fondue est dissoute dans l'eau, et la liqueur est filtrée. Le résidu noir, qu'on trouve sur le filtre, est du persulfure de fer. La liqueur ne tarde pas à devenir rouge par l'oxydation du fer. On la mêle avec du carbonate potassique, et, après l'avoir filtrée, on l'évapore à siccité, et on traite le résidu par l'alcool, qui ne dissout pas le carbonate potassique mis en excès. On concentre la dissolution alcoolique, puis on l'abandonne à elle-même dans un endroit sec, où le sel cristallise peu à peu.

Liebig a indiqué une méthode de préparation, d'après laquelle on obtient du rhodan au moyen du cyanure ferreux, sans que la liqueur contienne du fer en dissolution. A cet effet, on mêle très-intimement 46 parties de cyanure ferroso-potassique anhydre avec 17 parties de carbonate potassique récemment calciné, et 3a parties de soufre sec, exempt d'acide ; et on chauffe le mélange dans un vaisseau approprié, jusqu'à la fusion, ce qui n'exige pas une forte chaleur. A cause du boursoufflement qu'éprouve la masse par le dégagement du gaz acide carbonique, le vaisseau

doit être assez spacieux. Après que la masse s'est affaïssée, on la chauffe plus fortement, jusqu'à ce qu'elle fonde sans dégager de gaz, ce qui a lieu à une faible chaleur rouge. Le résultat de cette fusion, c'est le rhodanure potassique, formé de tout le cyanogène du cyanure double; en même temps il s'est produit du sulfate potassique aux dépens de l'oxygène de la potasse, et, en outre, du sulfure de fer; mais il ne reste pas de carbonate potassique. Pour séparer le sulfure potassique, on dissout la masse dans l'alcool bouillant, et on filtre la solution chaude: le sel pur cristallise par le refroidissement. On en obtient une quantité plus grande encore en chauffant l'alcool par la distillation.

D'après *Wiggers*, on peut obtenir ce sel par la voie humide, en dissolvant 1 atome de cyanure potassique dans un peu d'eau, et faisant bouillir la solution avec 2 atomes de soufre pulvérisé, jusqu'à ce que celui-ci se soit dissous.

D'après *Duflos*, on peut aussi préparer ce sel par la voie humide, en ajoutant une dissolution de cyanure mercurique à une dissolution de trisulfure potassique, tant qu'il se précipite encore du sulfure de mercure. Le mercure se sépare en combinaison avec un atome de soufre, et le cyanogène retient les deux autres atomes de soufre avec le potassium. Cette méthode de préparation intéresse plus sous le rapport théorique que sous le point de vue pratique. Il en est de même quant à l'observation que *Woehler* avait déjà faite auparavant, et qui concerne la possibilité de former le rhodanure potassique en conduisant du gaz cyanogène dans une dissolution de sulfure potassique, ou en calcinant ce sulfure dans une atmosphère de gaz cyanogène. Dans ce cas, le bisulfure potassique se change tout entier en rhodanure potassique, tandis que les degrés supérieurs de sulfuration laissent du soufre. En revanche, il ne se forme, d'après *Duflos*, que du cyanure ferroso-potassique, lorsqu'on traite le bleu de Prusse par le foie de soufre dissous.

Le rhodanure potassique cristallisé ressemble beaucoup au nitre. Il est très-soluble dans l'eau, et attire même l'humidité de l'air. *Marchand* a constaté que, pendant la dissolution de 500 grammes de rhodanure potassique dans 500 grammes d'eau à $+18^{\circ}$, la température descendit sur-le-champ à -16° , et enfin à -20° . Il a une saveur saline et fraîche, semblable à celle du nitre. Il ne renferme point d'eau combinée. Quand on le chauffe à l'a-

bri du contact de l'air, il entre en fusion, devient transparent, et supporte la chaleur rouge sans se décomposer; par le refroidissement, il redevient solide, cristallin et opaque. Chauffé au contact de l'air, il se décompose; et quand l'air est humide ou que le sel n'a pas été complètement séché, le carbone s'oxyde, il se dégage du carbonate ammonique, et il se forme du sulfure de potassium; l'eau que l'on verse sur cette masse calcinée acquiert la saveur et les propriétés des dissolutions hépatiques. Dissous dans une grande quantité d'eau, le rhodanure potassique se décompose, avec le temps, aux dépens de l'air.

La composition de ce sel est telle que, le potassium étant oxydé et les autres éléments se trouvant convertis en oxacides, le nitrogène suffirait pour donner naissance à du nitrate potassique neutre, le carbone pour produire du bicarbonate, et le soufre pour former du bisulfate potassique.

Xanthanure potassique (persulfocyanure potassique), $K + C^2N^2S^3$. Il n'a pas été bien complètement examiné. On l'obtient probablement en saturant de l'hydrate potassique concentré par l'acide xanthanhydrique. Lorsqu'on dissout cet acide dans une lessive de potasse étendue, il se sépare un peu de soufre, et on obtient un sel potassique, dans lequel l'élément électronégatif a éprouvé un changement, ainsi que nous l'avons déjà dit dans le tome I, page 796. Le composé en dissolution peut être représenté par $2K + (2C^2N^2 + 5S)$, ou considéré comme une combinaison de 1 atome de rhodanure et de 1 atome de xanthanure potassiques. Mis en contact avec d'autres sels, il ne donne aucune de ces réactions qui indiquent la présence du rhodanure potassique; ainsi, par exemple, sa solution n'est pas rougie par les sels ferriques neutres. Mais, par l'addition d'un acide libre, il se précipite de l'acide xanthanhydrique, et la solution renferme de l'acide rhodanhydrique, reconnaissable par ses réactions.

Sélénicyanure potassique. Il se forme quand on fait fondre du cyanure ferroso-potassique dans une cornue avec du sélénium, ou quand on fait bouillir une solution concentrée de cyanure potassique avec un excès de sélénium précipité: du gaz nitrogène et du sélénide carbonique se dégagent, et il reste dans la cornue un mélange de sélénure de fer et de sélénicyanure potassique. Dissous dans l'eau et évaporé à consistance de sirop, le sel donne des cristaux qui ressemblent parfaitement à ceux de sulfocyanure

potassique, et qui ne contiennent point d'eau combinée. On peut le fondre à la chaleur rouge, dans des vases clos. Sa dissolution est précipitée en rouge par les acides, et le précipité ressemble à du sélénium. Tous les sels à base faible donnent aussi un semblable précipité. Ce précipité pourrait être, pour le cyanure de sélénium, ce que l'acide xanthanhydrique est pour le rhodan.

Telluricyanure potassique. On l'obtient en faisant fondre du tellure avec du cyanure potassique, opération pendant laquelle ces deux corps se réunissent, de manière à former une masse homogène. Mais celle-ci est décomposée par l'eau, qui dissout le cyanure potassique et laisse un dépôt pulvérulent de tellure.

Boronitruure potassique. Il a été découvert par *Balmain* (1). On

(1) A ce qui a été communiqué, tome II, page 33, sur le borure de nitrogène, je dois ici ajouter ce qui a été publié plus récemment sur ce sujet. *Balmain* a réussi à préparer le borure de nitrogène à l'état isolé; il paraîtrait même que le boronitruure potassique, ci-dessus décrit, ainsi que les autres boronitruures métalliques mentionnés par *Balmain*, ne sont autre chose que du borure de nitrogène libre. Ce chimiste a trouvé qu'il existe entre le bore et le nitrogène deux combinaisons intermédiaires, dont l'une est plus facile à décomposer que l'autre. 1^o La combinaison la plus stable s'obtient lorsqu'on traite le nitroborure potassique, lavé à l'eau bouillante, par l'eau régale: il se forme du chlorure potassique, et il reste du borure de nitrogène qui n'a pas changé d'aspect; c'est ce qui fit d'abord considérer la combinaison potassique comme non altérée. On peut aussi l'obtenir en mêlant intimement ensemble 12 parties de cyanure mercurique, 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide borique anhydre, et 1 partie de soufre, et chauffant le mélange dans un creuset de porcelaine couvert, exactement comme pour la préparation du nitroborure potassique. Le composé reste après le refroidissement. D'après *Woehler*, on peut obtenir ce corps d'une manière très-simple, en faisant fondre ensemble du sel de sang lixiviel et du borax, bien calcinés et finement pulvérisés; la masse est d'abord bouillie avec l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, par la potasse, et enfin de nouveau par l'acide chlorhydrique; la combinaison ainsi obtenue, encore grise et desséchée, est, pour en éliminer le charbon, fondue à une douce chaleur avec du nitre, et enfin lavée à l'eau. Le produit est une poudre blanche, légère comme la magnésie blanche, fixe, incombustible, et répand, chauffé au chalumeau, une lumière fortement colorée en vert. Chauffé jusqu'à l'incandescence avec le potassium ou d'autres métaux bien pulvérisés, il s'y combine en formant des boronitruures métalliques. Au reste, il est insoluble dans l'eau et dans toutes les liqueurs, tant acides qu'alcalines; il ressemble en cela au boronitruure potassique, dont il partage l'action à l'égard des réactifs, tant par voie humide que par voie sèche. A cause du vif éclat qu'il répand au chalumeau, *Balmain* l'a appelé *éthogène* (de *αἶθρα*, luisant), et *éthonides*, les combinaisons de ce corps. D'après notre nomenclature, on pourrait changer ces noms en *éthan* et *éthanaures*, s'ils ne se rapprochaient pas trop du mot *éther* et de ses dérivés. 2^o On obtient une combinaison moins stable de bore et de nitrogène, en mêlant 9 parties de mellau (ou même de sulfocyanogène, tome I, page 796) exactement avec 7 parties d'acide borique anhydre, et chauffant le mélange comme on vient de le dire. Dès que le creuset est assez refroidi pour

l'obtient en mêlant 7 parties d'acide borique anhydre avec 20 parties de cyanure potassique en poudre fine, et en exposant le mélange, dans un creuset bien couvert qui laisse cependant échapper des gaz, à une chaleur blanche; il reste, après le refroidissement, une masse blanche poreuse, dont une partie a été portée sous le couvercle par le dégagement gazeux. Dans ce mélange, les proportions sont telles que le carbone du cyanure potassique suffit pour réduire l'acide borique, et former, avec l'oxygène de celui-ci, du gaz oxyde carbonique. La masse est ensuite retirée, bien lavée à l'eau, et desséchée. Dans cet état, elle est blanche, poreuse, légère, et se laisse facilement réduire en poudre. Elle est infusible, insoluble dans l'eau, tant froide que bouillante, ainsi que dans une lessive froide de potasse caustique. En la traitant à l'ébullition par l'eau régale, on enlève le potassium, pendant qu'il reste du borure de nitrogène, d'un aspect non altéré. Chauffée au chalumeau dans la flamme de réduction, elle ne change pas, tandis qu'elle colore la flamme d'oxydation, dans laquelle on la chauffe, en vert intense, et se fond peu à peu en une perle limpide, qui conserve sa transparence par le refroidissement. Avec le chlorate potassique, ainsi qu'avec le nitre, elle détone; la détonation est accompagnée d'une flamme verte. Elle n'est pas attaquée par le potassium et le sodium avec lesquels on la chauffe; elle n'est pas non plus attaquée par le chlore, pas même au rouge sombre. L'iode, le soufre et le chlorure mercurique peuvent en être séparés par voie de sublimation. Le produit en question ne s'altère pas par une forte calcination dans le gaz hydrogène; mais, déjà avant d'atteindre la chaleur rouge, il est décomposé par la vapeur d'eau: il se dégage de l'ammoniaque, pendant qu'il reste

pouvoir être manipulé, on en retire le produit et on l'introduit dans un flacon sec bouché à l'émeri. Ce composé ressemble tout à fait au précédent; il est également fixe, à l'abri du contact de l'air. Chauffé à l'air, il brûle, surtout au chalumeau: la flamme se colore en vert, et il reste de l'acide borique fondu; mais il ne répand pas autant d'éclat que le composé qui vient d'être décrit. Il absorbe l'humidité de l'air, et répand alors une faible odeur ammoniacale, qui devient plus manifeste par l'application de la chaleur. Il ne se dissout pas dans l'eau, mais il s'y décompose partiellement en rendant l'eau ammoniacale. Les acides sulfurique et nitrique concentrés le dissolvent avec effervescence: la liqueur renferme de l'ammoniaque et de l'acide borique. Il détone facilement avec le nitre. Il se combine avec le potassium, le zinc, et peut-être avec d'autres métaux; mais on n'a pas encore examiné sous quels rapports ses combinaisons diffèrent, par leurs propriétés, de celles du composé précédent.

de la potasse et de l'acide borique. Il produit de l'acide borique, de la potasse et de l'ammoniaque, avec tous les corps qui retiennent de l'eau à une température élevée, tels que l'hydrate potassique, l'acide phosphorique hydraté, l'hydrate calcique.

Balmain le considère, relativement aux quantités d'acide borique et de cyanure potassique employées pour le préparer, comme composé de $3K + B^2N^5$. Mais comme, avec les proportions employées, il reste ordinairement du cyanure potassique qui doit être lavé, il se peut que le carbone se soit changé en acide carbonique, et une partie du potassium en potasse; on aurait donc plus de raison d'assigner à la combinaison dont il s'agit la formule $K + BN$.

Le *silicio-nitrure potassique* s'obtiendrait, d'après les expériences de *Balmain*, en mêlant 6 parties d'acide silicique finement pulvérisé avec 13 parties de cyanure potassique, et chauffant le mélange avec les précautions indiquées pour le composé qui vient d'être décrit. C'est, dit-on, une matière cassante, poreuse, vitrée, insoluble dans l'eau et dans les acides, et développant de l'ammoniaque par sa fusion avec l'hydrate potassique.

B. Oxydes de potassium.

Sulfate potassique. 1° *Sulfate neutre*, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{K}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$. On l'obtient ordinairement comme produit secondaire dans la préparation de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique anglais. Ses cristaux affectent la forme de prismes obliques à quatre pans, ou de doubles pyramides à six faces; souvent, lorsqu'il cristallise par l'effet d'une évaporation lente, favorisée par une douce chaleur, on aperçoit au fond du liquide une scintillation qui semble partir des grains cristallisés; la lueur qui en résulte est d'un jaune pâle. Ceci cependant n'a lieu, d'après les expériences de *H. Rose*, que lorsque le sel, avant d'être dissous, a été fondu, surtout lorsqu'il renferme en même temps un peu de sulfate sodique (1). Les cristaux sont durs, compactes, et ne s'altèrent pas à l'air; ils ne renferment

(1) Les expériences de *Rose* sur cette production de lumière ont fait supposer que le sel fondu se trouve dans un autre état isomérique, qu'il abandonnerait avec un phénomène de lumière, au moment de la cristallisation, ainsi que j'ai eu l'occasion de le dire à l'article *Acide arsénieux*. Au reste, *Rose* a examiné de plus près les circonstances pendant lesquelles ce phénomène s'obtient sûrement avec le sulfate potassique. On peut faire fondre ensemble 11 parties de sulfate potassique avec 9 parties de sulfate sodique,

point d'eau de cristallisation, décrépitent au feu, et ne fondent qu'à une très-haute température, en donnant naissance à une masse qui se brise tellement par le refroidissement, qu'elle perd toute sa cohérence. Son poids spécifique est 2,662. 100 parties d'eau en dissolvent 8,36 de ce sel, à la température de 0°; et pour chaque degré au-dessus de ce point, l'eau en dissout 0,1741 parties de plus. Il est insoluble dans l'alcool. Suivant *Liebig*, il est insoluble dans une liqueur d'hydrate potassique de 1,35 densité. En dissolution, il est facilement décomposé par d'autres acides moins forts que l'acide sulfurique : ils enlèvent la moitié de la base, et donnent naissance à du sursulfate potassique. On en fait usage en médecine ; dans les pharmacopées, il portait anciennement le nom d'*arcantum duplicatum*, puis de *tartarus vitriolatus*.

2° *Bisulfate potassique*, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. On l'obtient en ajoutant au sulfate neutre la moitié de son poids d'acide sulfurique, et en chauffant le mélange dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'à la chaleur rouge naissant il ne se dégage plus d'acide sulfurique. Après la dissolution du résidu et l'évaporation de la liqueur, le sel cristallise en prismes. Sa saveur est acide, presque mordicante; il entre facilement en fusion, devient liquide comme de l'huile, et perd son excès d'acide par une forte calcination. Exposé à l'air, il s'effleurit légèrement à la surface. Il est soluble dans deux parties d'eau froide, et se dissout dans moins d'une partie d'eau bouil-

2 parties de sulfate potassique avec 1 partie de chlorure de sodium, 8 parties de sulfate potassique avec 3 parties de carbonate sodique; enfin, on peut faire fondre ensemble des atomes égaux de sulfate sodique et de chromate ou de séléniate potassique; et, dans tous ces cas, on obtient un sel plus fusible que le sulfate potassique seul, qui conserve, par le refroidissement, une cassure vitreuse. Quand on le dissout jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, il cristallise, avec production de lumière, un sel qui a parfaitement la forme du sulfate potassique, mais qui renferme du sulfate sodique comme élément essentiel, bien que la quantité n'en soit pas toujours la même, ce qui semble être dû à la formation de deux sels doubles isomorphes, qui cristallisent mélangés, mais tous deux avec dégagement de lumière. La masse fondue peut être conservée longtemps dans un vase bien fermé, sans perdre la propriété de cristalliser, après sa dissolution, avec dégagement de lumière. Exposée au contact de l'air libre, elle perd cette propriété, probablement par l'influence de l'humidité. Le sel récemment cristallisé luit dans l'obscurité lorsqu'on le frotte sur un corps dur. Par une dissolution et une cristallisation répétées, il ne se produit pas de lumière : le sulfate potassique cristallise seul, pendant que le sulfate sodique reste en dissolution. Pour préparer un sel qui donne naissance à un phénomène lumineux, il est, en général, nécessaire que la solution contienne plus de sulfate sodique que n'en exige la formation de ces cristaux.

lante; l'alcool, versé dans la dissolution de ce sel, précipite du sulfate neutre. Le bisulfate potassique, en dissolution dans l'eau, peut s'obtenir cristallisé tantôt avec, tantôt sans eau chimiquement combinée. S'il cristallise, par refroidissement, dans une liqueur saturée à chaud, on l'obtient, suivant *Jacquelain*, anhydre sous forme d'aiguilles fines, qui ont 2,277 de poids spécifique, et fondent à $+210^{\circ}$. *Mitscherlich* a trouvé que ces aiguilles ont la forme allotropique du soufre $S\beta$, et que les cristaux qui se produisent par le refroidissement du bisulfate potassique ont la forme cristalline du feldspath; il semble suivre de là que le sel est dimorphe et affecte différents états isomériques. Lorsqu'on redissout le sel ainsi cristallisé par voie humide et qu'on l'évapore, on l'obtient de nouveau cristallisé anhydre. On l'obtient encore anhydre, en dissolvant 1 atome de sulfate neutre dans l'eau, mêlant la solution avec 1 atome d'acide sulfurique, et l'évaporant. Lorsqu'on abandonne une semblable dissolution à elle-même, elle forme sur les bords une efflorescence magnifique de petits cristaux; mais ils contiennent de l'eau. En dissolvant le sulfate neutre dans l'eau, mêlant la solution avec 2 atomes d'acide sulfurique et l'évaporant, on obtient encore, par le refroidissement, un bisulfate anhydre. Mais ces cristaux aciculaires, laissés quelques jours dans l'eau mère, se changent en rhomboèdres hydratés, $= \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, qu'on peut considérer comme un sel double, dans lequel l'eau est l'une des bases. Ce sel a 2,163 de poids spécifique, et fond à $+197^{\circ}$. L'eau qui s'y trouve est de 6,61 pour cent, et est opiniâtrément retenue pendant la fusion. — On se sert principalement du bisulfate potassique pour préparer les acides acétique et formique, ainsi que pour analyser certains minéraux, surtout ceux qui contiennent du tantale ou du tungstène.

Lorsqu'on dissout tout à la fois du sulfate neutre et du bisulfate potassiques dans l'eau, et évaporant la solution jusqu'à cristallisation, on obtient des sels acides qui, suivant que l'un ou l'autre sel prédomine, renferment le sulfate neutre et l'acide hydraté en différentes proportions. *Phillips* et *Jacquelain* ont obtenu un sel ayant pour formule $2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. *Mitscherlich* en obtint un autre, $= 4\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$; peut-être y en a-t-il encore dans d'autres proportions. Ces sels sont décomposés par l'eau, qui dissout du bisulfate potassique; il reste un sulfate neutre, si la quantité d'eau n'est pas suffisante pour le dissoudre.

Suivant *Jacquelain*, le *sulfate potassique* forme, avec l'*acide nitrique*, un composé cristallin qu'on prépare en dissolvant du sulfate potassique dans de l'acide nitrique chaud et concentré. Dans cette dissolution, il cristallise d'abord du bisulfate potassique anhydre, puis du nitrate potassique, enfin un sel sous forme de prismes obliques, ayant pour formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Il a pour poids spécifique 2,381, et fond à + 150°. Par la distillation sèche, il donne de l'acide nitrique concentré, et laisse du sulfate potassique. On en retire l'acide nitrique tant par l'eau que par l'alcool.

Le *sulfate potassique* donne également, suivant *Jacquelain*, un composé cristallin avec l'*acide phosphorique*, lorsqu'on dissout du sulfate potassique dans une solution d'acide phosphorique. Il ne se forme pas ainsi de bisulfate potassique; mais le composé, après une concentration suffisante, cristallise en prismes hexagonaux, ayant pour formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$; ces cristaux ont pour poids spécifique 2,296, et ils fondent à + 240°, après qu'ils ont commencé à perdre de l'eau à + 120°. Le sel est décomposé, tout comme le précédent, tant par l'eau que par l'alcool. La formation de ces sels exige donc la présence d'un grand excès d'acide étranger dans l'eau mère.

L'acide chlorhydrique ne produit que du chlorure et du bisulfate potassique. L'acide acétique n'agit que comme dissolvant.

Sulfite potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Il se forme quand on fait passer du gaz acide sulfureux à travers une lessive de potasse, jusqu'à ce qu'elle soit saturée. On peut se servir à cet effet du carbonate potassique. Le sulfite cristallise en feuilles ou en aiguilles, décrépite quand on le chauffe, et s'effleurit à l'air, en absorbant de l'oxygène. Il se dissout dans parties égales d'eau froide. L'acide sulfureux forme, avec la potasse, deux sels, dont l'un pourrait être nommé *bisulfite potassique*, et cristallise plus facilement que l'autre. Les auteurs confondent ordinairement ces deux sels; mais tout récemment ces sels ont été plus exactement étudiés par *Muspratt*. Le *sulfite neutre*, $= \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, cristallise en octaèdres à base rhomboïdale assez gros, qui ont une saveur amère, sont déliquescents à l'air, et se dissolvent facilement dans l'eau. Dans cette dissolution, le sel est précipité par l'alcool. Par une forte chaleur, il se dégage de l'acide sulfureux avec de l'eau (18,5 pour cent), et le résidu est un sulfite anhydre, mais à excès d'alcali. Le sul-

fite acide, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, lorsqu'on abandonne une solution concentrée quelque temps au repos dans un flacon couvert, cristallise assez régulièrement en prismes rhomboïdaux, tandis que, par l'alcool, il est précipité sous forme d'aiguilles. Il ne rougit pas la teinture de tournesol, mais il perd de l'acide sulfureux à l'air. Il contient 7,46 pour cent d'eau. Le *sulfite acide anhydre*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2$, s'obtient, d'après *Muspratt*, en sursaturant une solution concentrée de carbonate potassique par du gaz acide sulfureux : le sel se précipite sous forme grenue, et le liquide prend une teinte verdâtre. Les granules sont durs, et susceptibles d'être lavés à l'alcool. Ce sel ne s'altère pas à l'air, et se dissout lentement dans l'eau ; il est peu soluble dans l'alcool, et tout à fait insoluble dans l'éther. Calciné à l'air sec, il donne de l'acide sulfureux et du soufre, en laissant du sulfate potassique.

L'*oxynitrosulfite potassique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, s'obtient en faisant absorber, par la potasse caustique, un mélange de 1 partie de gaz acide sulfureux et 2 parties ou plus de gaz oxyde nitrique ; ces gaz sont absorbés dans le rapport de 1 volume de $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ pour 2 volumes $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, de manière qu'un excès du dernier reste non absorbé. La solution, encore alcaline, est évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique : le nouveau sel se dépose dans une eau mère alcaline, sous forme de prismes irréguliers, hexagonaux, semblables au salpêtre. Il ne contient pas d'eau chimiquement combinée ; il a une saveur amère ; sa réaction n'est ni acide ni alcaline ; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, ne précipite pas les sels de baryte, et n'altère pas la couleur bleue du sulfindigotate potassique. Il supporte, sans changement, une température de $+115^\circ$; mais, à $+130^\circ$, il perd du gaz oxyde nitrique, et laisse du sulfite potassique. Lorsqu'on plonge, dans la dissolution du sel, de l'éponge de platine ou de l'oxyde argentique, l'acide se décompose par suite d'une influence catalytique : il se dégage du gaz oxyde nitreux, et il reste du sulfate potassique en dissolution. La même chose arrive lorsqu'on y ajoute un acide plus puissant.

Hyposulfate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On le prépare en précipitant l'hyposulfate barytique par le sulfate potassique, ou l'hyposulfate manganeux par l'hydrate potassique, et évaporant la liqueur : le sulfate potassique mis en excès cristallise le premier, car il est moins soluble ; et en continuant ensuite à concentrer la dissolution, on

obtient des cristaux d'hyposulfate. Il ne contient point d'eau de cristallisation. A $+ 16$ degrés, il se dissout dans 16,5 parties d'eau ; mais, à $+ 100$ degrés, il n'exige que 1,58 parties de celle-ci pour se dissoudre. Il est inaltérable à l'air, et a une saveur amère. Il ne contient pas d'eau.

Le *dithionite* (hyposulfite) *potassique*, $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}}$, peut s'obtenir par plusieurs méthodes. 1° On fait digérer une solution de sulfite potassique dans un vaisseau couvert, avec un excès de soufre en poudre, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Si le sel renferme un excès d'acide sulfureux, celui-ci sera expulsé sous forme de gaz. 2° On dissout du soufre jusqu'à saturation dans une lessive de potasse caustique, et on fait arriver du gaz acide sulfureux dans la liqueur, jusqu'à ce que le soufre soit presque complètement précipité. 3° On verse goutte à goutte une solution de bisulfite potassique dans une solution de soufre par la potasse caustique, de manière qu'une petite portion de sulfure potassique reste non décomposé. Dans tous ces cas, 1 atome d'acide sulfureux s'unit à 1 atome de soufre pour former 1 équivalent d'acide dithioneux, qui s'unit à la base. On laisse un léger excès de foie de soufre dans la solution, afin que celle-ci, étant concentrée sans exclusion complète de l'air, donne, par l'oxydation, naissance à du dithionite potassique : après que tout le sulfure potassique a été décomposé, il se produit ensuite du sulfate potassique par l'action de l'air sur la solution. Après une concentration convenable, on place la liqueur dans un appareil à dessiccation, où elle laisse peu à peu déposer des cristaux. Lorsqu'on laisse reposer, dans un flacon ouvert, une solution alcoolique de foie de soufre, le même sel se produit par oxydation, et, à mesure qu'il se forme, il se dépose aux bords de la liqueur sous forme de petits cristaux incolores. Le sel cristallisé contient, suivant *Rammelsberg*, sur 3 atomes de sel, seulement 1 atome d'eau de cristallisation, ce qui fait 3,05 pour cent. Au-dessus de l'acide sulfurique, une partie de cette eau commence à s'en aller à la température ordinaire ; mais, par l'application de la chaleur, le sel ne se déshydrate qu'à $+ 200^\circ$. Il est très-déliquescent à l'air. Il est extrêmement soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. Soumis à la distillation sèche, il devient rouge cinabre, et se décompose en sulfate sulfo-potassique, $= \overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot}{\text{K}}$. L'alcool en enlève, par voie de dissolution, le sulfure potassique. Le sel reste inaltérable à l'air, s'il est complètement neutre ; mais

s'il renferme de l'alcali libre, il s'oxyde très-rapidement, pour former d'abord du sulfite, puis du sulfate potassique.

Döpping a découvert une modification isomérique de ce sel; on l'obtient en mêlant, par petites portions successives, une solution étendue presque bouillante de chromate potassique neutre avec une solution de soufre, dans une lessive de potasse; cette dernière solution est un mélange de dithionite potassique et de pentasulfure de potassium, K_2S_5 , dont le soufre s'oxyde aux dépens de l'acide chromique, pour former de l'acide dithioneux, qui s'unit à la potasse pendant qu'il se précipite de l'oxyde chromique vert. Si la solution a été trop concentrée, elle se prend aisément en une masse verte gélatineuse, ce qu'il faut éviter en l'étendant suffisamment. On y ajoute le foie de soufre en faible excès, on filtre, et on fait bouillir la solution. Quelquefois celle-ci dépose d'abord un peu de sulfate potassique, qu'on sépare, puis on concentre encore davantage la liqueur; par le refroidissement, il se dépose de gros octaèdres à base rhomboïdale; en concentrant davantage l'eau mère qui reste, on obtient des prismes moins jaunes, hexagonaux, à sommet dièdre. Si la liqueur est trop concentrée, elle se prend, par le refroidissement, en une masse d'aiguilles brillantes. Les deux sels sont déliquescents à l'air; mais le sel octaédrique l'est plus que l'autre. Soumis à la chaleur, ils perdent leur eau de cristallisation, et deviennent blancs. Les cristaux octaédriques renferment 1 atome, ou 8,62 pour cent d'eau, tandis que les cristaux prismatiques en contiennent 3 atomes pour 2 atomes de sel, ou 12,4 pour cent d'eau. La composition est, au reste, la même que celle du sel qui vient d'être décrit.

Trithionate potassique (hyposulfate potassique sulfuré), $K_2S_3O_6$. La préparation de ce sel, d'après *Langlois*, a été mentionnée à l'article *Acide trithionique*. Suivant *Baumann*, on l'obtient encore plus facilement en faisant digérer le dithionate potassique à $+70^\circ$ avec du soufre. Au bout d'une heure, la liqueur devient jaune, et au bout de quelques heures la couleur a disparu; après quoi on évapore la solution à une douce chaleur, pour la faire cristalliser. D'après *Plessy*, on l'obtient aussi en sursaturant avec du gaz acide sulfureux une solution de dithionite potassique tellement concentrée, qu'elle n'est plus miscible à l'alcool, pendant qu'on la maintient à une température de $+25^\circ$ à $+30^\circ$. Lorsque la liqueur est devenue jaune et qu'elle exhale une odeur d'acide sulfureux, on

la laisse reposer pendant 12 heures : le trithionate cristallise, mêlé de soufre précipité. L'eau mère donne encore plus de sel lorsqu'on la concentre par l'alcool, et qu'on la sature de nouveau par le gaz acide sulfureux. — Le trithionate potassique est alors dissous dans l'eau de $+ 50^{\circ}$ à $+ 60^{\circ}$; la solution est filtrée pour séparer le soufre non dissous, et mêlée avec $\frac{1}{8}$ de son volume d'alcool de $0,84$ à la même température : par le refroidissement il se dépose des cristaux de sel pur. Si la solution est moins concentrée, et qu'on la sature par le gaz acide sulfureux, il ne se précipite pas de soufre avec le sel qui cristallise; mais l'eau mère qui reste contient du sulfate et du tétrathionate potassiques en mélange. Le trithionate potassique cristallise en prismes droits rhomboïdaux, à sommet dièdre, formé par les arêtes aiguës; il a une saveur saline amère; il est inaltérable à l'air et complètement neutre. Il est très-soluble dans l'eau, mais il ne supporte pas l'ébullition sans se décomposer de la même manière que l'acide trithionique.

Tétrathionate potassique (hyposulfite potassique sulfuré), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{O}^5$. Il n'a pas encore été décrit.

Nitrate potassique (salpêtre, nitre, *nitrum prismaticum*), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Ce sel remarquable était déjà connu des anciens. On ne l'obtint d'abord que par l'efflorescence du sol en Égypte, aux Indes, dans quelques contrées du midi de l'Europe, et en Amérique. Plus tard on apprit dans tous les pays à le préparer. L'analyse des végétaux l'a fait découvrir aussi dans différentes plantes, telles que la bourrache, l'aneth, et plusieurs autres. En France, en Espagne et aux Indes orientales, on en trouve dans le calcaire secondaire, d'où l'on peut l'extraire avec avantage par la lixiviation. On prétend qu'il se reproduit au bout de quelques années dans la pierre dont on l'a tiré par le lavage, de sorte que celle-ci peut en donner plusieurs fois de suite. *John Davy*, qui a examiné la pierre à nitre de l'île de Ceylan, paraît croire que l'acide nitrique se forme aux dépens des éléments de l'air, dans une roche poreuse et humide, composée de carbonate calcaïque mêlé avec du feldspath, et dans laquelle on trouve depuis $2\frac{1}{2}$ jusqu'à 8 pour 100 de nitre. Il a rencontré dans cette roche des traces légères de matières animales; mais il ne croit pas que ce soit cette matière qui ait fourni le nitrogène nécessaire pour la production du nitre, lequel, en outre, ne se trouve qu'à la surface où l'air pouvait pénétrer dans

la roche. Cependant on peut opposer à cette opinion toutes les expériences qui ont été faites relativement à la production artificielle du nitre, et qui s'accordent dans ce résultat, que ce n'est pas le nitrogène de l'air qui donne naissance à l'acide nitrique, mais qu'il faut pour cela des matières organiques nitrogénées. Si, dans les grottes à nitre visitées par *John Davy*, le sel ne se trouve qu'à la surface, cela peut dépendre de ce que la roche (pendant que des nitrates se forment avec le temps dans l'intérieur de sa masse, aux dépens des matières organiques qu'elle renferme) se dessèche peu à peu à la superficie, par l'effet du contact de l'air; de sorte que la capillarité amène petit à petit les liquides de dedans au dehors, et que ces liquides laissent à la surface, ou près de là, le nitre qu'ils contiennent. La production artificielle du nitre a lieu ordinairement aux dépens des matières animales qu'on expose à l'influence de l'air, après les avoir mêlées avec de la cendre et de la terre calcaire. La plupart des matières d'origine animale renferment de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène, du nitrogène, un peu de soufre et de phosphore. Lorsqu'elles se putréfient dans un endroit clos, ou après avoir été mises en tas, les corps combustibles se combinent entre eux, et le nitrogène produit de l'ammoniaque avec l'hydrogène; mais si l'accès de l'air n'est pas limité, ces éléments s'oxydent, et se transforment en acide carbonique, en eau, etc.; tandis que le nitrogène passe à l'état d'acide nitrique, qui se combine ensuite avec les alcalis et les terres, de manière à donner naissance à des nitrates. Les endroits où l'on veut produire du nitre doivent être couverts d'un toit, pour que la pluie n'entraîne pas le sel.

On donne le nom de nitrières artificielles à ces emplacements. On met sous le toit une terre meuble, que l'on mêle avec des débris de matières animales et végétales, de la cendre et de la chaux, ou de la marne, au milieu de laquelle on place quelquefois des ramilles, qui entretiennent la porosité de la masse. Du reste, on dispose le mélange par rangées ou par petits tas, qu'on remue fréquemment, ou dans lesquels on pratique de petits trous, afin de donner plus d'accès à l'air. De temps à autre il faut arroser le mélange avec de l'urine, qui contient plus de nitrogène qu'aucune autre substance animale. Au bout de deux ou trois ans, le nitrogène est converti en acide nitrique, et le nitre est formé. On s'en assure en lessivant une petite quantité

de la terre, et évaporant la liqueur pour la faire cristalliser. Quand le terrain est bon à exploiter, il donne 125 grammes de nitre par pied cube. On prétend avoir remarqué qu'on obtient dans ce cas plus de nitrate potassique que n'en pourrait fournir la potasse primitivement contenue dans la terre. Si cette observation était exacte, ce serait une nouvelle preuve de la formation des alcalis par des voies qui ne nous sont pas connues.

On lessive la terre nitrifiée avec de l'eau bouillante, et on verse cette eau à plusieurs reprises sur la terre fraîche, jusqu'à ce qu'elle ait acquis un certain degré de concentration. Cette eau contient alors principalement du nitrate potassique, du nitrate calcique et du nitrate magnésique, des chlorures potassique et sodique, et une matière extractive qui donne au liquide une couleur brune. Les nitrates terreux ne sont point susceptibles de cristalliser : il suffit donc d'ajouter à la dissolution de la lessive de cendres de bois, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien, ou bien de mêler la terre à nitre, avant le lessivage, avec une suffisante quantité de cendres, pour séparer les bases terreuses, et combiner tout l'acide nitrique avec la potasse des cendres. On évapore ensuite la dissolution brune, et l'on enlève la croûte de sel marin qui se forme : en laissant refroidir la liqueur concentrée, le nitrate potassique cristallise en prismes d'un brun jaunâtre, qu'on appelle *nitre cru*. L'eau mère donne encore du nitre quand on la soumet à une nouvelle évaporation.

Le nitre cru contient des chlorures alcalins et de la matière extractive jaune, qui en altèrent la pureté. C'est surtout la présence des chlorures qui est nuisible, car il est très-difficile de s'en débarrasser; ils proviennent des matières animales qu'on emploie, et qui en contiennent toujours beaucoup. Pour purifier le nitre cru, on le fait d'abord fondre à une douce chaleur, afin de détruire la matière extractive; puis on le redissout dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur, et on la laisse cristalliser par le refroidissement. En redissolvant les cristaux et les faisant cristalliser une seconde fois, le nitre devient encore plus pur. On l'appelle alors *nitre purifié*.

En France, pour purifier le nitre cru, on le met en tas, et, pour le laver, on verse dessus peu à peu l'eau mère provenant de la purification du nitre. Cette eau mère est déjà saturée de nitre, et ne dissout plus que des sels étrangers. Après que le nitre a

été lavé de cette manière, on le dissout dans l'eau bouillante, on clarifie la dissolution avec $\frac{1}{2000}$ (du poids du nitre) de colle forte, puis on laisse refroidir la liqueur dans une chaudière de cuivre large et peu profonde, sous le fond de laquelle l'air circule librement, en ayant soin de remuer continuellement vers la fin, de sorte que le nitre se précipite en petits grains; on enlève ces grains avec des vases particuliers, dans lesquels ils s'égouttent; ensuite on les arrose avec de petites portions d'eau pure, jusqu'à ce que le sel soit débarrassé de l'eau mère; après quoi on les fait sécher. L'eau mère, qui reste, et qui contient encore beaucoup de nitre, est mêlée avec la dissolution de celui qui n'a pas été purifié.

D'après les procédés prescrits en Suède, on fait bouillir la dissolution du nitre jusqu'à ce qu'on voie paraître une croûte saline, et qu'une petite quantité de la liqueur qu'on fait refroidir cristallise. On enlève cette croûte, qui consiste en sel marin, et on la met à part. Lorsque la dissolution est assez concentrée pour cristalliser, on la filtre, et on y ajoute $\frac{1}{48}$ d'eau; alors le sel marin, dont il cristalliserait une partie par le refroidissement de la dissolution bouillante, trouve assez d'eau pour rester dans la liqueur, de sorte que le nitre seul cristallise. Quand la liqueur est assez refroidie pour pouvoir cristalliser, on la remue constamment, de manière que la rapidité du mouvement l'empêche de produire de gros cristaux, et qu'il se forme seulement de petits grains cristallins. Dès qu'il ne se dépose plus de nitre, on décante le liquide, et on met la poudre saline dans un sac de toile grossière, que l'on suspend pour faire égoutter l'eau. En même temps on fait tomber de l'eau pure, goutte à goutte, dans le sac, au moyen d'un entonnoir; l'eau mère brune se porte alors peu à peu vers la partie inférieure, et les dernières portions de liquide qui s'écoulent sont presque incolores. On presse ensuite le sac sur un plan incliné, pour exprimer mieux encore la dissolution, que l'on reçoit dans un vase placé au-dessous; ensuite on retire le sel du sac, et on le dessèche. Aujourd'hui on ne se sert plus de sac, et on lave le nitre, d'après la méthode française, dans des vases de bois. Le sel sec est mis dans un pot de fonte, et chauffé jusqu'au point où il entre en fusion; lorsqu'il cesse d'écumer, on verse la masse fondue dans des moules en tôle, de la capacité de 5 à 10 kilogrammes, et dans lesquels on la laisse refroidir. Cette méthode

est avantageuse, soit parce que le nitre occupe, sous cette forme, moins d'espace, et qu'il est impossible d'en perdre pendant le transport ; soit aussi parce que le nitre fondu porte par cela même le cachet de la pureté, et que l'on n'a plus besoin de recourir à des moyens particuliers pour s'assurer de sa bonté. En effet, la cassure du nitre pur est rayonnée, et ordinairement à gros rayons. Or, il suffit d'un huitième de kilogramme de sel marin, sur 10 kilogrammes de nitre, pour que les rayons soient moins gros ; l'addition d'un quart de kilogramme de sel fait naître, au milieu de la masse, une bande qui n'est point rayonnée ; et lorsque la masse en contient un tiers de kilogramme, elle n'offre plus une cassure rayonnée que sur les bords. Enfin, si l'on ajoute encore plus de sel, la cassure cesse tout à fait d'être rayonnée (1). Cependant, malgré ces avantages, la méthode de fondre le nitre et de le conserver en pains a des inconvénients qui ne permettent pas qu'on l'introduise partout, et qui restreignent son application à des essais que l'on veut faire promptement sur de petites quantités. En effet, 1^o la composition du nitre s'altère quand on l'expose à une trop forte chaleur pendant la fusion, quand du charbon vient à y tomber, et par l'action que produit la matière organique qu'il contient ; matière qui, répandue dans toute la masse du nitre, et chauffée peu à peu avec lui, donne naissance à une assez grande quantité de nitrite potassique. Cet inconvénient aurait

(1) En Suède, où chaque propriétaire est obligé de fournir à l'État une quantité déterminée de nitre de bonne qualité, il importe d'avoir un moyen à l'aide duquel les contribuables et les préposés du gouvernement puissent se convaincre de la bonté du produit ; et la fusion du nitre, envisagée sous ce point de vue, est d'une grande utilité. Autrefois on projetait le sel sur un tas de charbons incandescents, et on jugeait de son degré d'impureté d'après le petillement qu'il produisait ; mais il arrivait souvent que dans ses propres intérêts, et au détriment du contribuable, le receveur estimait la qualité du nitre au-dessous de la valeur réelle. Aujourd'hui, au contraire, il est tenu d'accepter le nitre rayonné ; et quiconque donne du nitre assez impur pour qu'il n'y ait point une cassure rayonnée, après avoir été fondu, doit s'en rapporter à la taxe arbitraire du receveur, et donner une quantité de nitre impur correspondante à celle prescrite de sel recevable. Quant au nitre non fondu, le receveur l'essaye en en faisant fondre une certaine quantité dans une cuiller de fer, et la versant dans de petits moules en tôle, de manière que le pain ait au moins 3 centimètres d'épaisseur après la solidification. Cette épreuve se fait assez rapidement, et l'on peut très-commodément employer trois cuillers à la fois, et faire trente essais dans l'espace d'une heure. — Cette manière de traiter le nitre a été imaginée assez récemment par *Gustave Schwartz*, et le gouvernement l'a fait publier, en invitant les contribuables à s'y conformer, sans cependant les obliger de fournir du salpêtre fondu.

peu d'importance, si ces substances convertissaient en carbonate potassique la portion de nitre qu'elles peuvent décomposer; mais le nitrite potassique qui résulte de leur action cristallise avec le nitrate, et le rend moins propre à beaucoup d'usages. Ainsi, quand les pharmaciens se servent de nitre fondu pour préparer des poudres sédatives, qui consistent en un mélange de ce sel et de surtartrate ou de suroxalate potassique, la poudre exhale l'odeur de l'acide nitreux, et n'est plus propre à l'usage auquel on la destine. 2° Le sel fondu se dissout difficilement dans l'eau, et lorsqu'on veut l'employer pour fabriquer de la poudre à tirer, pour préparer de l'acide nitrique, etc., il faut le soumettre à une pulvérisation lente et difficile, qui diminue la valeur du produit en raison de la peine et du temps qu'elle exige.

Le nitre affecte la forme de longs prismes irréguliers et striés, quand il cristallise au sein d'une liqueur dont le volume est borné, c'est-à-dire, de 1 à 400 pintes. Quand, au contraire, le volume du liquide s'élève de 3 à 4,000 pintes, ce qui rend le refroidissement fort long, il cristallise en gros prismes à six pans, avec deux faces plus larges, et terminés par un sommet dièdre. Ces cristaux présentent ordinairement des cavités longitudinales dans leur intérieur. Ils sont tellement sensibles aux variations rapides de la température, que, quand on les prend dans la main, ils se brisent ordinairement en un ou plusieurs points, avec petillement. Les cristaux prismatiques du nitre ressemblent beaucoup aux cristaux du carbonate calcique, connu, en minéralogie, sous le nom d'arragonite; ils ne s'en distinguent que par une différence insignifiante des angles. De même que le carbonate calcique, le nitre peut cristalliser sous deux formes, dont l'une est le rhomboèdre; les angles du cristal rhomboédrique du nitre ne diffèrent que d'un degré de ceux du spath calcaire, ou du carbonate calcique naturel. Les cristaux prismatiques ont de la tendance à devenir bacillaires et dendritiformes, et ce n'est que dans certaines circonstances qu'on les obtient bien isolés et nettement détachés. Le nitre rhomboédrique donne presque constamment des cristaux bien isolés; ce n'est que çà et là qu'on les rencontre en jumeaux, et parallèlement unis; mais les véritables dendrites sont extrêmement rares. Leur formation est celle de toutes les solutions salines donnant des cristaux isolés. Au bord de la goutte de la liqueur saline, naissent des tables rhomboédriques, qui gros-

sissent d'abord rapidement, mais qui restent ensuite presque stationnaires. A mesure que l'évaporation avance, il se forme sur le nouveau bord, ou dans des points convenablement disposés par l'inégalité du verre ou des molécules de poussière, d'autres cristaux rhomboédriques, dont plusieurs se rapprochent les uns des autres par l'adhésion ou par le mouvement qui a lieu dans la gouttelette, et forment ordinairement des agrégats irréguliers. Des gouttelettes isolées, microscopiques, qui d'ordinaire se conservent liquides, mais fortement saturées, lorsque les gouttes plus grosses qui les entourent sont desséchées, se changent subitement en un seul rhomboèdre, sur lequel on peut souvent à peine reconnaître une faible trace d'eau mère.

Dans les gouttes très-planes et dans les solutions alcooliques du nitre, il ne se forme quelquefois que des cristaux rhomboédriques, et on n'y aperçoit pas de prismes. Ceci cependant n'a jamais lieu dans les gouttes plus étendues. Il se rencontre toujours un point qui favorise la formation du nitre prismatique; celui-ci s'accroît, comme tous les cristaux dendritiques, en longs rameaux au-dessous de la liqueur, envoie çà et là des ramifications latérales, et envahit un large champ de cristallisation.

Là où les deux espèces de nitre se rencontrent, il se présente des phénomènes particuliers, qui ressemblent, sous quelques rapports, à ceux que je décrirai à l'article *Sel marin*, mais qui sont ici plus faciles à observer. Dès que le rameau (prisme) qui se développe arrive dans le voisinage d'un cristal rhomboédrique, celui-ci se dissout en partie du côté qui regarde le prisme, et ses arêtes s'arrondissent, pendant que le prisme continue à s'accroître et conserve ses arêtes très-aiguës. Tantôt le cristal rhomboédrique se dissout complètement, et la matière cristallisable passe au prisme. Tantôt le rhomboèdre reste à distance du prisme, le liquide intermédiaire s'évapore, et, après que toute l'eau a été éloignée, on trouve les deux genres de cristaux l'un à côté de l'autre. Mais, ordinairement, les deux cristaux arrivent en contact, soit que le prisme s'accroisse plus rapidement que le rhomboèdre ne se dissout, soit aussi par l'adhésion. Le rhomboèdre est alors instantanément détruit; avec lui disparaissent tous les cristaux de même forme qui viennent à le toucher. La masse se trouble, la surface devient inégale, les bords irréguliers, et bien-

tôt on voit sortir, de beaucoup de points du bord, des cristaux prismatiques qui continuent à grossir, suivant les mêmes lois que ceux auxquels ils doivent leur origine, et produisent des effets semblables sur les autres cristaux rhomboédriques qu'ils rencontrent. Les prismes n'éprouvent pas la moindre altération; le changement des cristaux rhomboédriques consiste évidemment dans leur transformation en un agrégat de prismes.

Les cristaux rhomboédriques secs, bien qu'ils soient plus stables que pendant leur état humide, ne supportent pas non plus un contact trop prolongé sans éprouver la même transformation. Mis en contact avec du nitre prismatique, ou rayés par un corps aigu, ils se transforment immédiatement, bien que cet effet ne soit pas aussi sensible que dans la liqueur. Du point où ils ont été touchés, il s'irradie une légère couche demi-transparente, tandis que le reste conserve sa transparence et l'acuité des arêtes. Mais il s'est alors formé un agrégat de petits cristaux prismatiques, qui n'offrent pas de résistance à la pointe d'une aiguille qu'on promène sur la surface cristalline.

Ces deux genres de cristaux sont anhydres; mais les prismes, qu'ils soient volumineux ou petits, renferment constamment une multitude d'intervalles longitudinaux, contenant de l'eau mère retenue par l'attraction capillaire; de sorte que le sel, quoique bien pur par lui-même, est sali par de l'eau mère impure. C'est précisément pour cette raison qu'il est si avantageux de troubler la cristallisation pour obtenir le sel en grains. Cette eau mère est encore cause que le nitre cristallisé, qui n'a point été séché à l'aide de la chaleur, s'agglomère et s'humecte quand on le pile dans un mortier, même après avoir été conservé pendant longtemps, parce qu'elle est mise en liberté dès qu'on brise les parois des cavités qui la renferment. En séchant alors la masse concassée, cet effet cesse, et l'on peut ensuite pulvériser le sel. Les cristaux de nitre sont inaltérables à l'air. Le sel entre en fusion avant de rougir, et coule alors très-facilement. A une température plus élevée, il donne du gaz oxygène, et se convertit en nitrite potassique. La fusion doit s'effectuer dans un creuset d'argent, ou, au besoin, dans un vase de fer; car les autres vases sont attaqués par la potasse du nitre, et il se dégage de l'acide nitrique: tels sont les creusets de platine, de porcelaine, ou de pâte à creuset ordinaire. Le poids spécifique du nitre fondu

est = 2,058. Il a une saveur âcre, fraîche et amère; il est très-soluble dans l'eau. 100 parties d'eau en dissolvent, d'après les expériences de *Gay-Lussac*, 13,3 à 0°; 29 parties à + 18 degrés; 74,6 à + 45 degrés, et 236 à + 97 degrés. Une solution de nitre, saturée à la température de l'ébullition, contient, d'après *Lepage*, pour 100 parties d'eau, 335 parties de nitre, et le point d'ébullition est à + 115°,9.

Quand le nitre contient du sel marin en mélange, il se dissout en plus grande quantité; cela tient à ce qu'une partie du nitre se décompose et se transforme en nitrate sodique, pendant qu'il se forme du chlorure potassique. On a prétendu que le nitre se volatilise pendant l'évaporation de sa dissolution. Mais cette assertion tire sans doute son origine d'une perte survenue, par des causes inconnues, pendant la purification; au moins cette observation n'a-t-elle pas été confirmée par des expériences exactes. Ce qu'il y a de certain, c'est que, quand on distille une dissolution de nitre, il ne passe point de nitre avec la vapeur aqueuse dans le récipient. Le nitre est très-peu soluble dans l'alcool de 0,833, et tout à fait insoluble dans l'alcool absolu.

Si l'on mêle du nitre avec le tiers de son poids de charbon de bois, et qu'on touche le mélange avec un corps en ignition, il brûle avec vivacité; le charbon se transforme en acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique, il se dégage du gaz nitrogène et du gaz acide carbonique, et il reste du carbonate potassique. En général, on peut dire que l'oxyde du corps qui brûle ainsi, aux dépens de l'acide nitrique, reste en combinaison avec la potasse. La grande fusibilité du nitre fait que la combustion, aux dépens de l'acide nitrique, s'opère très-violemment, et avec production d'une forte chaleur.

En mêlant trois parties de nitre avec deux de potasse sèche et une de soufre, on obtient une poudre qui, chauffée lentement jusqu'à ce qu'elle entre en fusion, s'enflamme subitement, et brûle avec un bruit étourdissant; on lui a donné le nom de *poudre fulminante*. La potasse qui, par la fusion, s'unit au soufre, pour produire du sulfure de potassium, fait que la masse, devenue liquide, se mêle parfaitement; de sorte que la décomposition s'opère au même instant sur tous les points. La détonation provient de la rapidité avec laquelle le nitrogène se dégage sous forme de gaz.

Si l'on mêle trois parties de nitre en poudre fine avec une partie de soufre et une de sciure de bois bien sèche, qu'on tasse cette poudre, en même temps qu'une petite pièce de monnaie en argent, dans une moitié de coquille de noix, et qu'on y mette le feu, elle brûle avec tant de vivacité, que la pièce fond avant que la coquille de noix soit brûlée. Le métal passe à l'état de sulfure, ce qui augmente sa fusibilité. On appelle ce mélange *fondant de Baumé*.—Lorsqu'on enveloppe d'un morceau de papier 1 gramme de nitre en poudre fine et 25 centigrammes de phosphore, et qu'on applique un coup violent sur ce mélange avec un marteau large et chaud, il prend feu, et produit une explosion extraordinaire.

La majeure partie du nitre que l'on prépare sert à la fabrication de la poudre. Celle-ci se compose de nitre, de soufre et de charbon, mêlés ensemble dans des proportions qui varient suivant les pays et suivant les usages auxquels on destine la poudre. La proportion la plus ordinaire est celle de 76 parties de nitre, 15 de charbon et 9 de soufre. Après avoir pulvérisé ces trois substances, on les mêle, soit dans un mortier de bois dur, à l'aide d'un pilon garni de laiton, soit dans des tonnes de bois qui tournent sur leur axe, et dans lesquelles on introduit, en même temps que la masse, une grande quantité de petites balles métalliques, qui, mises en mouvement par la rotation du cylindre, la réduisent en poudre et la mélangent. Cette trituration exige plusieurs heures. Quand elle est terminée, on humecte la masse avec de l'eau, et on la pétrit; puis on l'expose à une douce chaleur jusqu'à ce qu'elle soit presque sèche, et on la passe à travers un crible en la comprimant, ce qui lui donne la forme de grains. Pour polir ces grains, on les introduit dans un tonneau qu'on remplit à moitié, et qu'on fait tourner pendant quelque temps sur son axe. La dernière opération consiste à faire sécher la poudre sur des plaques, qui ne doivent être chauffées qu'à la vapeur. Du reste, pour ce qui concerne le mécanisme de la préparation de la poudre, il y a un grand nombre de méthodes.

Le soufre rend la poudre plus inflammable, le charbon augmente la force de l'explosion, et quand le mélange est bien fait, la masse entière brûle en un instant. Le charbon et le nitre seuls donneraient une poudre plus forte, mais moins facile à brûler. Pendant la combustion de la poudre, le soufre et le charbon se

combinent avec l'oxygène de l'acide nitrique contenu dans le nitre, d'où résultent de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique. L'acide sulfurique et une partie de l'acide carbonique restent combinés avec la potasse du nitre. Mais la plus grande partie de l'acide carbonique se dégage, avec le nitrogène de l'acide nitrique, sous forme de gaz, dont le volume surpasse plusieurs milliers de fois celui que ces corps occupaient dans la poudre. Après la combustion, il reste une masse charbonneuse, qui consiste en sulfate et carbonate potassiques et en sulfure de potassium, mêlés avec du charbon qui n'a point brûlé.

L'explosion violente que la poudre produit tient à la rapidité avec laquelle se dégagent les gaz acide carbonique et nitrogène, qui, au moment du dégagement, sont échauffés jusqu'au rouge par la chaleur produite pendant la combustion. Moins la poudre est compacte, plus la combustion est complète, plus l'action de la poudre est grande; et lorsqu'on laisse dans un fusil ordinaire un petit vide entre la charge et la bourre, l'arme peut crever par un coup très-modéré, soit parce que toute la poudre est brûlée, soit à cause de l'expansion de l'air enfermé avec elle. Mais quand on bourre bien la charge, une grande partie de la poudre est chassée au dehors sans avoir été brûlée, comme on le voit souvent lorsqu'on tire un coup de fusil sur un terrain couvert de neige.

Il est facile de déterminer avec exactitude la composition de la poudre; cette analyse est souvent nécessaire, surtout lorsqu'il s'agit de rassembler des munitions de guerre. On pèse la poudre à tirer, on la réduit en poudre fine, et on la délaye dans sept fois son poids d'eau chaude; on jette le résidu sur un filtre pesé, et on le lave bien avec de l'eau tiède. La portion non dissoute consiste en un mélange de soufre et de charbon; on le sèche avec le filtre, et on pèse le tout. La liqueur filtrée et les eaux de lavage contiennent le nitre; on les évapore jusqu'à siccité, et on pèse le nitre. Celui-ci renferme presque toujours un peu de sel marin, et plus il y a de ce dernier, plus la poudre est mauvaise et faible, parce que la quantité réelle de nitre se trouve diminuée d'autant. Pour déterminer cette quantité, on redissout le nitre, et on verse du nitrate argentique dans la dissolution. On reçoit le précipité sur un filtre préalablement pesé, on le lave bien, et on le sèche à une forte chaleur, ou bien, ce qui est préférable encore, on le fait

fondre dans un petit vase de verre, dont on connaît le poids. 100 parties de précipité sec correspondent à 41 parties de sel marin cristallisé. — Pour séparer le soufre du charbon, il existe deux méthodes :

1° D'après *Gay-Lussac*, on fait un mélange intime d'une partie de poudre sèche et d'une partie de carbonate potassique, parfaitement exempt d'acide sulfurique; on y ajoute ensuite une partie de nitre et quatre parties de sel marin, et on chauffe le tout dans un creuset de platine. Le mélange brûle tranquillement, et devient blanc. On le dissout dans l'eau, on sature la potasse par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par un sel barytique. Pour éviter les lenteurs qu'entraînent la précipitation du sulfate barytique, le lavage, etc., on pèse du chlorure barytique rougi au feu, et on le dissout ensuite dans une petite quantité d'eau, dont le poids est également déterminé. On verse cette dissolution dans la liqueur contenant l'acide sulfurique, en ayant soin de n'en pas mettre plus qu'il n'en faut pour précipiter l'acide, ce qui demande une grande attention et beaucoup de patience. En pesant le reste de la dissolution du chlorure, on connaît combien de chlorure a été employé, et on calcule d'après cela la quantité de soufre. Il faut 26 parties de chlorure barytique pour précipiter l'acide sulfurique produit par 4,02 parties de soufre.

2° On souffle sur un tube barométrique deux boules l'une à côté de l'autre, et on introduit dans l'une le mélange de charbon et de soufre. On dirige à travers le tube un courant de gaz hydrogène, qui a d'abord passé sur le chlorure calcique; et dès que ce gaz a chassé tout l'air atmosphérique des boules, on chauffe très-doucement, à la lampe alcoolique, la boule qui renferme le mélange. Le soufre distille, et se trouve conduit par le gaz hydrogène dans la boule vide. Quand il ne passe plus de soufre, on laisse refroidir le charbon et le soufre au milieu du gaz hydrogène, puis on coupe le tube entre les deux boules, on pèse le soufre et le charbon avec les verres; après quoi on nettoie ceux-ci, et on détermine ainsi leur poids. En substituant du gaz chlore au gaz hydrogène, on arrive à un résultat, pour ainsi dire, plus certain encore; mais alors on n'obtient que le poids du charbon, et l'opération est beaucoup plus désagréable à exécuter.

Nitrite potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. On l'obtient, soit en décomposant du sousnitrite plombique par du carbonate potassique, soit en tenant du nitre à l'état de fusion dans un creuset de platine ou de fer, jusqu'à ce que le bouillonnement produit par le gaz oxygène qui se dégage diminue à la même température à laquelle il a commencé. On dissout le sel, et on évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Ordinairement il se forme d'abord des cristaux de nitrate potassique non décomposé, puis, en concentrant de nouveau la liqueur, on obtient des cristaux de nitrite. Ce sel est incolore, ne réagit point à la manière des alcalis, et s'humecte à l'air. La meilleure méthode, pour obtenir ce sel à l'état de pureté parfaite, consiste à décomposer le nitrite argentinique au moyen du chlorure potassique. — Il a une grande tendance à produire des sels doubles. Le nitrite potassique a été regardé pendant longtemps comme une combinaison d'oxyde nitrique et de potasse, à cause de la propriété qu'il a de développer du gaz oxyde nitrique lorsqu'on l'arrose avec un acide fort. *Müscherlich* a démontré qu'une combinaison pareille n'est pas encore connue, et ne se produit pas en calcinant le nitre dans des vaisseaux distillatoires. Il a trouvé que, dans cette distillation, il se dégage d'abord du gaz oxygène, et qu'il se forme du nitrite potassique, qui, à une chaleur plus forte, abandonne son acide et laisse de la potasse.

Phosphate potassique. L'idée d'après laquelle il y aurait trois espèces d'acide phosphorique, saturant 1, 2 et 3 atomes de base, a beaucoup compliqué la théorie des phosphates, et en a rendu la description obscure. Lorsqu'on sature de l'acide phosphorique ordinaire par du carbonate potassique, jusqu'à ce que la liqueur réagisse à la manière des alcalis, et qu'on évapore ensuite celle-ci jusqu'à cristallisation, on obtient un sel sous forme de cristaux irréguliers. Ce sel renferme 1 atome d'eau de cristallisation; il est $= \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Chauffé jusqu'à l'incandescence, il perd l'atome d'eau; et on a admis qu'il se changeait par là en phosphate potassique. Mais il n'en est pas ainsi. Lorsqu'on le redissout, et qu'on traite la solution par le nitrate argentinique, il se précipite du sous-phosphate argentinique jaune. Le sel est insoluble dans l'alcool. En saturant l'acide phosphorique seulement à moitié par la potasse, ou mêlant le sel précédent avec autant d'acide qu'il en contient

déjà, on obtient facilement, par l'évaporation, des cristaux gros et réguliers, surtout si l'eau-mère contient une partie de sel non sursaturé d'acide. C'est là le *biphosphate potassique* $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$; il contient 2 atomes ou 13,18 pour cent d'eau de cristallisation. Il a une saveur acide, et est très-soluble dans l'eau. Il conserve son eau encore à $+204^\circ$, mais il la perd par la calcination. Le sel qui reste après la calcination a reçu le nom de *métaphosphate* (*phosphate*) potassique. Ce n'est qu'une combinaison de *phosphate* potassique avec l'acide phosphorique anhydre comme copule, et dans cet état elle ne donne pas de réaction acide. Ce sel ne se dissout pas d'abord dans l'eau froide; il se dissout peu dans l'eau bouillante; mais la partie soluble se change de nouveau en biphosphate potassique. On a prétendu qu'il se dépose, sous forme granuleuse, dans une solution saturée à l'ébullition, et qu'il est précipité sous cette même forme en traitant par la potasse une solution dans l'acide chlorhydrique. Je n'ai pas trouvé qu'il en fût ainsi.

Sousphosphate potassique, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$. On le prépare en ajoutant de l'hydrate potassique à un des sels précédents, et enlevant l'excès d'hydrate par le moyen de l'alcool; le soussel se précipite sous forme d'un liquide oléagineux. Il est déliquescent, et n'entre point en fusion au rouge naissant. Quelques chimistes prétendent qu'on peut obtenir un soussel insoluble par la calcination. J'ai trouvé qu'il n'en est pas ainsi; l'alcali ajouté en excès reste, soit à l'état d'hydrate, soit à l'état de carbonate potassique. *Graham* rapporte qu'on obtient un soussel par la fusion de 2 atomes d'un sel neutre avec 1 atome de carbonate potassique. Il n'y a qu'une dissolution très-concentrée qui fournisse le sel cristallisé en aiguilles. Conservé à l'état sec, il ne s'altère ni ne s'humecte dans l'air; dissous, il attire l'acide carbonique.

Phosphite potassique, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_5$. C'est un sel déliquescent, qui, évaporé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, donne des indices de cristallisation. Il est insoluble dans l'alcool.

Hypophosphite potassique, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_4$. On l'obtient quand du phosphore s'oxyde aux dépens de l'eau dans laquelle on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique. On obtient ce sel pendant la préparation du gaz phosphure hydrique non spontanément inflammable, en faisant bouillir du phosphore avec une solution alcoolique d'hydrate potassique; mais il se trouve alors mêlé avec de la

potasse en excès. L'opération terminée, on y ajoute une plus grande quantité d'alcool, afin de redissoudre le sel qui pouvait se précipiter, et on fait digérer la solution avec du bicarbonate potassique pulvérulent : l'hydrate potassique se carbonate et se précipite ; l'alcool est séparé par la distillation. On peut aussi l'obtenir avec le sel calcaire, en précipitant la chaux par le carbonate potassique. Il ne cristallise pas, mais forme une masse saline, soluble dans l'alcool, et qui fond à l'air plus promptement que le chlorure calcique. Sa solubilité dans l'alcool fournit un moyen facile de le séparer des sels précédents, lorsqu'il en contient.

L'oxyde phosphorique potassé, K P^{O} , est un composé noir insoluble, qui prend naissance lorsqu'on verse une solution d'hydrate potassique sur de l'hydrate phosphorique. Dès que la combinaison a eu lieu, on décante l'hydrate potassique, on lave la poudre noire avec un peu d'eau froide, on la presse bien, et on la dessèche dans le vide. Si on la laisse dans un liquide alcalin, surtout chaud, elle se dissout avec dégagement de gaz hydrogène : il se sépare de l'hydrate phosphorique, et du phosphate potassique reste dans la liqueur. Lorsqu'on traite l'hydrate phosphorique par un peu de potasse dissous dans beaucoup d'alcool, il se dissout un peu d'oxyde phosphorique potassé dans l'alcool, qui se colore en rouge. Il paraît y avoir en dissolution un composé basique ; car s'il y a de l'hydrate phosphorique en excès, celui-ci noircit pendant que la solution devient incolore.

Perchlorate potassique, K Cl^{O} . Ce sel a été découvert par le comte *Stadion*. J'ai déjà rapporté avec détail (tome I, page 544) la manière de le préparer, en traitant de l'acide perchlorique. Mais il faut noter ici quelques changements, par suite de l'investigation plus tard entreprise par *Marignac*. Le chlorate potassique, chauffé jusqu'à fusion, ne se décompose pas en chlorite et en perchlorate potassiques, et le premier n'est pas la cause du dégagement de l'oxygène. Le sel est simultanément décomposé de deux manières différentes, circonstance assez ordinaire dans les métamorphoses chimiques : l'un de ces modes de décomposition fournit du chlorure potassique et du gaz oxygène, l'autre donne du chlorure et du perchlorate potassiques. Par une chaleur lente et modérée, le dernier mode prédomine ; on aura alors plus de perchlorate potassique qu'on n'en obtient par le partage du sel en

chlorite et en chlorure potassiques. Lorsqu'on chauffe le chlorate potassique doucement jusqu'à ce que le gaz oxygène commence à se dégager, et qu'on maintient le sel à cette température jusqu'à ce qu'il ait perdu $4\frac{1}{2}$ pour cent de son poids en oxygène, on remarque que le résidu se compose de 64 à 65 pour cent de perchlorate potassique, et de 12 à 13 pour cent de chlorate potassique; le reste est du chlorure potassique. En poussant la chaleur plus loin, jusqu'à ce que le sel ait donné 8 à $8\frac{1}{2}$ pour cent de gaz oxygène (ou $6\frac{1}{2}$ litres de gaz pour 100 parties de sel), on n'obtient pas un rendement bien considérable en perchlorate potassique; car la quantité de celui-ci ne s'élève tout au plus qu'à 66 pour cent du poids du sel employé; mais le chlorate potassique est alors complètement détruit, ce qui rend plus facile la préparation du perchlorate potassique parfaitement pur. Après la séparation du chlorure potassique, on doit obtenir au moins 60 pour cent de sel parfaitement pur.

L'acide perchlorique a une affinité tellement grande pour la potasse, qu'il sépare cette base à l'état de perchlorate de tous les sels potassiques avec lesquels on le mêle. Ce sel se forme également lorsqu'on introduit les pôles d'une pile électrique dans une dissolution concentrée de chlorure potassique; il se dépose alors peu à peu autour du pôle positif. Il est sans couleur, a une faible saveur de chlorure potassique, et forme ordinairement de très-petits cristaux. En laissant sa dissolution refroidir très-lentement, on peut l'obtenir en cristaux plus volumineux, qui sont des octaèdres à bases carrées. Il exige 65 parties en poids d'eau à $+15$ degrés pour se dissoudre; mais il est dissous en assez grande quantité par l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool. Il détone faiblement lorsqu'on le broie avec du soufre. La haute température qu'il exige pour fondre fait qu'il ne donne non plus qu'une faible détonation sur les charbons ardents. Chauffé un peu au delà de 400 degrés, il se décompose, donne 46,17 pour 100 de son poids d'oxygène, et laisse du chlorure potassique.

Chlorate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. La préparation de ce sel a déjà été décrite dans le tome I, page 542, quant aux circonstances principales. Elle consiste à faire arriver du gaz chlore dans une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce que le liquide n'en absorbe plus. Le tube qui conduit le gaz est facilement obstrué par

le sel qui se forme à son orifice; c'est pourquoi j'attache ordinairement à son extrémité, par l'intermédiaire d'un tube flexible de caoutchouc, un entonnoir de verre; le courant de gaz acquiert, par ce moyen, assez de force pour briser la croûte saline plus large et plus mince qui se forme. La lessive est souvent légèrement colorée en rouge par l'acide permanganique (1); mais cette coloration disparaît aussitôt que la liqueur est entièrement saturée de chlore; ce que l'on reconnaît à ce qu'un morceau de papier de tournesol en est de suite blanchi, et que la poudre d'indigo qu'on y jette prend une couleur de rouille. — Les sels qui se forment pendant l'absorption du chlore ne consistent d'abord qu'en chlorite et en chlorure potassiques, dont le premier reste en dissolution, tandis que le dernier se précipite. Il convient donc beaucoup de retirer la lessive quand elle est saturée de chlore environ à moitié, de décantier la portion non cristallisée, de laver les cristaux avec un peu d'eau, de mêler l'eau de lavage avec celle qui a été décantée, et de continuer à faire passer un courant de chlore à travers la liqueur.

Ce qui cristallise d'abord est du chlorure potassique, avec si peu de chlorate que ce n'est pas la peine d'essayer de l'extraire. Pour juger approximativement de la proportion de ce dernier, on fait sécher le sel, et on en jette une petite portion sur des charbons ardents; lorsqu'il décrépite seulement, et qu'il ne produit qu'une fois ou deux une petite détonation, il ne convient pas d'opérer l'extraction du chlorate. — Plus tard le liquide dans lequel on fait arriver le courant de chlore donne plus de sel, et celui-ci devient de plus en plus riche en chlorate; lorsqu'enfin le gaz n'est plus absorbé, et que la liqueur prend une odeur de chlore, il ne se forme plus de chlorate. En général, on peut admettre que la lessive est saturée, quand elle perd la couleur rouge qu'elle a prise pendant l'opération, et qu'elle devient jaune. On la décante alors de dessus le sel, on laisse égoutter celui-ci, on le dissout dans deux fois et demie à trois fois son poids d'eau bouillante, et on filtre la dissolution toute chaude à travers du papier joseph. A mesure qu'elle se refroidit, le chlorate potassique cristallise en paillettes souvent irisées. Après le refroidissement on

(1) L'acide permanganique peut provenir soit du manganèse contenu dans la potasse, soit d'une portion de chlorure manganique volatil.

décante la liqueur, qui contient trop peu de chlorate pour mériter qu'on l'évapore. On redissout le sel, et on le fait cristalliser de nouveau. Il est pur quand sa dissolution dans l'eau n'est pas précipitée par le nitrate argentique.

La liqueur saturée de chlore, qui a donné pendant l'opération des cristaux de chlorate, est réduite à moitié par l'évaporation, puis abandonnée à elle-même; elle donne encore des cristaux qui consistent en un mélange de chlorate, de carbonate et de chlorure potassiques; on en extrait le chlorate, comme nous venons de le dire. Cette solution contient de l'hypochlorite potassique, qui se décompose, par la chaleur, de deux manières différentes: il donne en partie du chlorate et du chlorure potassiques (le premier sel en plus grande quantité), en partie du chlorure potassique et du gaz oxygène qui se dégage avec une légère effervescence, et la liqueur se colore en jaune rougeâtre par du permanganate potassique qui s'y dissout. Le sel qui reste dans l'eau-mère après la cristallisation achevée, contient peu ou ne contient point de chlorate potassique. Par une nouvelle évaporation, on obtient encore de petits cristaux, qui consistent en un mélange cristallin, ou bien en un sel double, composé de chlorure et de bicarbonate potassiques. Lorsqu'on dissout ces sels dans l'eau bouillante et qu'on évapore lentement la dissolution, elle fournit des cristaux octaédriques très-réguliers, qui ne sont autre chose que du chlorure potassique; mais obtenu par cette voie, ce sel ne cristallise pas sous une autre forme. Pendant la préparation du chlorate potassique, il importe que la lessive soit complètement saturée de chlore. Cette saturation contribue à la destruction de l'hypochlorite potassique contenu dans la liqueur, et change ce dernier en chlorate potassique; car tant que la solution renferme un excès de potasse, il se forme en grande partie de l'hypochlorite; et lorsqu'on vient à évaporer une semblable liqueur alcaline, il se dégage beaucoup de gaz oxygène avec effervescence.

Un autre mode de préparation, et, à ce qu'il paraît, plus avantageux, a été indiqué par *Graham*. Il consiste à mêler ensemble atomes égaux de carbonate potassique sec et d'hydrate calcique, ou 19 parties du premier et 10 parties du second, à introduire le mélange dans un vase cylindrique, et à y faire arriver du gaz chlore jusqu'à saturation complète. Le gaz chlore est par là absorbé avec production de chaleur, pendant que de l'eau se dégage

sous forme de vapeur. Si le gaz chlore passe sans être absorbé, on aura un mélange de chlorate potassique, de chlorure et de carbonate calciques : on enlève les deux premiers sels par l'eau bouillante ; le chlorate potassique cristallise par le refroidissement de la liqueur ; on le purifie en le dissolvant à diverses reprises dans l'eau bouillante, et par des cristallisations répétées. *Liebig* a changé les proportions en faisant prendre 1 atome de carbonate potassique et 6 atomes d'hydrate calcique, ou 7,6 parties du premier et 16,8 parties du dernier ; c'est ainsi que la potasse suffit exactement pour saturer l'acide chlorique qui se forme, tandis que l'excès d'hydrate calcique donne naissance à du chlorure calcique, qui, en raison de sa plus grande solubilité, peut être séparé du chlorate potassique plus facilement que le chlorure potassique. Une autre méthode, à laquelle on peut recourir dans certaines circonstances, a été indiquée par *Liebig*. On trouve quelquefois dans le commerce de l'hypochlorite calcique (chlorure de chaux) que la conversion de l'hypochlorite en chlorate a complètement dépouillé de sa vertu blanchissante. On arrose un pareil hypochlorite calcique avec de l'eau, et on évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité, pour compléter la transformation de l'hypochlorite en chlorate. On traite le résidu par l'eau, qui dissout le chlorate, et laisse du souschlorure calcique non dissous. La liqueur est précipitée, à l'ébullition, au moyen du carbonate potassique, filtrée à la même température, et abandonnée au refroidissement. Le chlorate potassique cristallise à mesure que la dissolution se refroidit. L'eau mère donne encore des cristaux au bout de quelques jours. On purifie le sel par une seconde cristallisation.

Si la cristallisation se fait au moyen d'un refroidissement rapide et au contact des rayons directs du soleil, le sel se prend en écailles irisées. On peut l'obtenir en cristaux plus volumineux et plus compactes, par un refroidissement lent ou par l'évaporation spontanée. Il est exempt d'eau de cristallisation. Le chlorate potassique a une saveur fraîche, nauséabonde et désagréable, presque comme celle du nitre. D'après *Gay-Lussac*, 100 parties d'eau en dissolvent $3\frac{1}{3}$ parties à zéro, 6 à + 15 degrés, 12 à + 35 degrés, 19 à + 49 degrés, et 60 à + 104 degrés, terme d'ébullition de la solution saturée. Il est peu soluble dans l'alcool. A + 16°, 1 partie de sel exige, pour se dissoudre, 120 parties d'alcool de 0,83. Quand on le pile avec force dans un mortier, il pette, de-

vient lumineux et jette des étincelles. Chauffé dans une cornue de verre, il fond facilement, entre en ébullition, et développe du gaz oxygène. Ce gaz entraîne souvent une fumée blanche, qui est du sel projeté par le jaillissement, et très-divisé. Cette fumée se dépose contre le col de la cornue; mais elle peut aussi passer avec le gaz dans les cloches, et continuer à le rendre nébuleux pour quelque temps. Dans cette décomposition, il se forme d'abord un mélange ou une combinaison de chlorure et de perchlorate potassiques. A partir de ce moment, la masse devient plus épaisse et exige une température plus élevée, pour dégager encore du gaz oxygène. Quant aux dernières portions de gaz, elle ne les abandonne qu'au rouge. D'après l'indication de *Doebereiner*, quand la masse saline qui reste ne contient plus qu'un atome d'oxygène pour chaque atome de potassium ou de chlore, cet atome est retenu avec une force particulière; mais si on mêle alors le sel avec du peroxyde manganique, la décomposition s'opère à une chaleur très-douce, et le gaz se développe avec ignition. Le suroxyde manganique agit ici catalytiquement. Quand on l'y mêle dès le commencement, il détermine la décomposition du sel à une température à laquelle il ne serait pas autrement altéré, et il se manifeste aisément un phénomène d'ignition, qui rend la décomposition violente. L'oxyde cuivrique produit le même effet; mais l'addition de l'acide silicique n'accélère pas le moindrement le dégagement du gaz oxygène. Cette action du suroxyde manganique est ici tout à fait analogue à celle que ce corps exerce sur le suroxyde hydrique. Le chlorate potassique peut donner en tout 39,16 pour cent de son poids de gaz oxygène; après quoi il s'est converti en chlorure potassique pur.

Quand on broie le chlorate potassique dans un mortier avec du soufre, il détone, soit par portions, soit tout d'un coup; la détonation se produit encore bien plus facilement en frappant ce mélange avec un marteau, après l'avoir posé sur une enclume. Mais il est assez dangereux d'opérer le mélange de ces deux substances, et, pour le conserver, il faut prendre beaucoup de précautions; car on a trouvé qu'il détone quelquefois sans aucune cause apparente.

Un mélange de chlorate potassique et de charbon détone aussi, mais seulement par l'approche d'un corps en combustion. *Berthollet* a proposé de se servir de ce sel pour préparer de la poudre

à canon. Employé à cet usage, il a produit des effets incroyables; mais lorsqu'on voulut fabriquer une quantité plus grande de cette poudre, la masse fit explosion, et tua deux hommes.

Du phosphore enveloppé dans un morceau de papier, avec un peu de ce sel, détone quand on le frappe avec un marteau, et produit une forte explosion, par laquelle le phosphore brûlant est quelquefois lancé de toutes parts; en sorte qu'il faut faire l'expérience dans un endroit où le feu ne puisse causer aucun dommage. Des détonations semblables peuvent être produites avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, les huiles volatiles, etc.; mais elles exigent, pour avoir lieu, une violente percussion avec un marteau échauffé. On peut aussi enflammer le mélange à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, ou en le touchant avec un tube humecté de cet acide. Lorsqu'on pile le sel avec du coton sec, il détone par places, et le coton s'enflamme quelquefois. Si l'on mêle du chlorate avec du sucre, du cinabre, du soufre ou du charbon, et qu'on jette le mélange dans de l'acide sulfurique, on voit paraître une flamme sans qu'il y ait explosion.

La solution aqueuse du chlorate potassique est un puissant moyen d'oxydation. Lorsqu'on mêle des solutions de sels neutres au minimum avec du chlorate potassique, l'oxyde au minimum se suroxyde peu à peu aux dépens de l'acide chlorique, et il se précipite du soussel au maximum. Par la chaleur, ce changement a lieu sur-le-champ. Le chlorate potassique se change en même temps en chlorure potassique. La solution de chlorate potassique, lorsqu'on la mêle avec de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, dissout des corps qui doivent d'abord être oxydés, sans aucun dégagement gazeux. Les sulfures métalliques sont souvent dissous à la fois, de telle façon que le soufre, aussi bien que le métal, s'oxydent.

Chlorite potassique, K⁺Cl⁻. Il a été, pour la première fois, obtenu par *Millon*; on le prépare en saturant la potasse caustique par l'acide chloreux. *Millon* fait observer qu'il se passe d'abord quelque temps avant que l'acide se combine avec l'alcali; le liquide donnerait ainsi pendant plusieurs minutes, quelquefois même pendant une heure, des indices d'une combinaison incomplète. Par l'agitation du mélange, la couleur de l'acide disparaît; mais, en versant quelques gouttes d'un sel plombique, on

obtient un précipité blanc, qui renferme un excès d'oxyde plombique, et qui ne tarde pas à se changer, dans la liqueur, en un mélange de chlorure plombique et de suroxyde plombique brun. Mais si l'on ajoute le sel plombique environ au bout d'une heure, il se précipite du chlorite plombique neutre sous forme d'écaillés jaunes, qui se conservent. Si l'on ajoute l'acide chloreux en excès, la liqueur se colore en rouge foncé : il se produit du bichlorite potassique, mais qui ne s'obtient pas à l'état solide, parce que l'excès d'acide chloreux se volatilise lorsqu'on cherche à évaporer la liqueur. Pour être sûr d'avoir complètement saturé la potasse, il faut continuer d'ajouter l'acide chloreux jusqu'à ce que la liqueur commence à tirer sur le rouge ; après quoi on l'évapore au bain d'eau aussi rapidement que possible, jusqu'à siccité ; le sel neutre reste alors intact. Si l'évaporation se fait, au contraire, à la température ordinaire de l'air dans le vide ou dans le dessiccateur, le sel se transforme en un mélange de 1 atome de chlorure potassique et 2 atomes de chlorate potassique. Par une évaporation plus rapide à chaud, cette transformation ne s'effectue que d'une manière insensible. Le sel sec est incolore, et peut se conserver intact dans des vaisseaux bien fermés. A l'air, il est déliquescent, et se décompose peu à peu. A l'état sec, il supporte une température qui peut aller jusqu'à $+ 160^{\circ}$ sans s'altérer ; mais, au delà de $+ 160^{\circ}$, il subit une transformation et devient d'un jaune vert. On n'a pas encore découvert la cause de cette coloration.

Hypochlorite potassique, K. Cl. Il se produit lorsqu'on sature la potasse par l'acide hypochloreux liquide ; il se forme de même lorsqu'on fait arriver du gaz chlore dans une solution, surtout non concentrée, de potasse. D'après les expériences de *Detmer*, 2 atomes d'hydrate potassique dissous prennent 2 équivalents de gaz chlore, et donnent naissance à 1 atome de chlorure potassique et à 1 atome d'hypochlorite potassique. La solution est incolore, et réagit d'abord alcalinement sur le papier de tournesol rougi ; mais un instant après elle le blanchit. La solution, lorsqu'on la sursature de chlore, se colore en jaune ; elle renferme alors du bihypochlorite potassique : 3 atomes de potasse absorbent 4 équivalents de chlore, ce qui donne 1 atome de bihypochlorite potassique et 2 atomes de chlorure potassique. Lorsqu'on fait passer du gaz chlore dans une solution étendue de carbonate potassique neutre, il se forme de l'hypochlorite neutre et du bicarbonate potassiques ;

si l'on continue à faire arriver dans cette solution du gaz chlore jusqu'à saturation, il se décompose une quantité suffisante du dernier sel pour donner naissance à du bihypochlorite potassique; la liqueur contient donc alors du chlorure, du bihypochlorite et du carbonate potassiques. En continuant ensuite le courant de gaz chlore sans interruption, on voit que la partie qui n'est pas absorbée entraîne toujours du gaz acide carbonique, jusqu'à ce que celui-ci soit expulsé, et que la liqueur renferme enfin du chlorure et du bihypochlorite potassiques, dans le rapport de 2 atomes du premier pour 1 atome du dernier. Lorsqu'on ajoute ensuite de la potasse caustique par petites portions successives jusqu'à ce que la couleur jaune ait disparu, on obtient de nouveau le même nombre relatif d'atomes de chlorure et d'hypochlorite neutre potassiques. On ignore encore comment ces sels se comportent à l'état sec. Par l'évaporation, on ne saurait les obtenir intacts: ils se transforment, au moins en grande partie; le bihypochlorite potassique perd d'abord l'excès d'acide; puis, par une évaporation prolongée, il donne du gaz oxygène, avec un dégagement faible, mais constant; enfin, après une concentration suffisante, il cristallise du chlorate potassique. D'après une donnée bien antérieure à la connaissance de ces oxydes de chlore inférieurs, *Bucholz* a retiré, de l'eau mère restant après la cristallisation du chlorate potassique, un sel qui n'était pas du chlorate potassique, qui détonait sur les charbons incandescents, et qui, distillé avec l'alcool, donnait un corps étheriforme (perchloride formique); selon toute apparence, ce sel contenait de l'hypochlorite potassique. *Mertens* obtint, avec la potasse sur laquelle on faisait arriver de l'oxyde chlorique, d'abord du chlorate potassique, puis un sel qui cristallisait en écailles fines et qui était déliquescents à l'air; mais ce sel ne pouvait guère être autre chose que le chlorite potassique.

Bromate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}$. Ce sel se forme lorsqu'on fait arriver du brôme dans une solution d'hydrate potassique; il se sépare à mesure qu'il se forme, pendant que le bromure reste en dissolution. On l'obtient encore, mais moins pur, en faisant arriver du chlore dans une solution concentrée de bromure potassique, à laquelle on a ajouté de la potasse en excès. Quant à la forme cristalline de ce sel, les données varient. On l'a obtenu cristallisé en fines écailles, en aiguilles, en grosses tables tétra- et hexagonales,

et en cubes à arêtes obtuses; *Fritzsche* assure qu'il l'a constamment obtenu cristallisé, sous des formes qui appartiennent au système régulier. Les cristaux ne contiennent pas d'eau chimiquement combinée; mais ils décrépitent lorsqu'ils se sont formés dans une liqueur alcaline. Le sel ne fond qu'au delà de $+35^{\circ}$; il commence alors à se décomposer avec dégagement de gaz oxygène; suivant *Rammelsberg*, il ne tarde pas à se manifester un phénomène d'ignition. Le sel, dans un certain point, devient incandescent (rouge sombre), et dégage du gaz oxygène avec violence, phénomène qui se propage dans toute la masse. Ce phénomène d'ignition terminé, tout l'oxygène est expulsé, et il reste du bromure potassique à demi fondu. Ici donc a lieu, sans aucune intervention catalytique, ce qui s'effectue pour le chlorate potassique sans l'addition d'un corps catalysant. Le sel donne près de 30 pour cent de gaz oxygène. A $+15^{\circ}$ il exige, pour se dissoudre, 15,2 parties d'eau, et il est bien plus soluble encore dans l'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'alcool. *Fritzsche* a trouvé que le bromate potassique qui cristallise dans une solution parfaitement neutre, ou dans une liqueur alcaline dont on a saturé l'excès par l'acide acétique, décrépité très-violemment à $+35^{\circ}$, et se brise en de minces éclats. Lorsqu'on dissout ensuite ces éclats de sel dans l'eau, on voit que la partie encore non dissoute laisse dégager constamment de petites bulles de gaz oxygène. Si la solution s'effectue dans l'eau froide, la plus grande partie du gaz se dissout dans le liquide; mais dans l'eau bouillante ce gaz se dégage avec effervescence, et on peut le recueillir. Cependant, d'après les expériences de *Fritzsche*, la solution obtenue ne donna par l'évaporation, jusqu'à la dernière goutte, que du bromate potassique. Si la liqueur dans laquelle le sel a cristallisé contient de l'alcali en excès, les cristaux décrépiteront à peine, et ils se dissoudront ensuite dans l'eau, sans aucun indice de dégagement gazeux. On ne sait pas encore exactement se rendre compte de ce phénomène.

Periodate potassique, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$. D'après *Magnus* et *Ammermüller*, on l'obtient en dissolvant l'iodate potassique dans la potasse, et en faisant passer un courant de chlore à travers la liqueur. Par ce moyen il se sépare sous la forme de cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, et en tout semblables au perchlorate potassique. Chauffés, ces cristaux se changent en iodure po-

tassique, et abandonnent 27,892 pour cent de gaz oxygène. Lorsqu'on évapore une dissolution de ce sel dans l'eau, après y avoir ajouté de l'hydrate potassique, il cristallise un *soussel*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$, qui est à peu près aussi insoluble que le sel neutre. Soumis à la chaleur, il dégage 23,13 pour cent de gaz oxygène, et laisse une combinaison d'iodure potassique et de potasse anhydre, $\text{KI} + \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}$.

Iodate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$. On l'obtient en saturant l'hydrate potassique par l'iode, jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer par le biiodure potassique. L'iodate potassique se précipite, et la partie qui reste en dissolution peut être précipitée par l'alcool. Mais il est plus avantageux de faire arriver du gaz chlore dans l'iode, qui absorbe le gaz, et forme avec lui un composé qu'on sature par la potasse caustique : l'iodate potassique, qui est peu soluble, se sépare, et le chlorure potassique reste en dissolution dans la liqueur. On peut aussi oxyder l'iodure potassique pour le changer en iodate, en le mêlant intimement avec un atome égal de chlorate potassique, et chauffant le mélange jusqu'au point de fusion du chlorate potassique, ou broyant l'iodure potassique pulvérisé, par petites portions successives, avec du chlorate potassique fondu. Après le refroidissement, on enlève par un peu d'eau la plus grande partie du chlorure potassique formé, et l'on dissout le résidu dans l'eau bouillante : il cristallise de l'iodate potassique dans la liqueur, et le reste du chlorure potassique se maintient en dissolution. On redissout l'iodate dans de l'eau bouillante, et on le laisse cristalliser. Il donne de petits cristaux qui n'éprouvent aucune altération à l'air, fondent par l'action de la chaleur, entrent en ébullition, et perdent alors 22,59 pour 100 de leur poids d'oxygène. Il se dégage toujours un peu d'iode avec le gaz oxygène : il se forme un peu de potasse; c'est pourquoi le résidu a une réaction alcaline. L'iodate potassique exige, pour se décomposer, une chaleur un peu plus forte que celle qui est nécessaire pour le chlorate : le résidu consiste en iodure potassique. Une partie de sel exige 13,45 d'eau à + 14 degrés pour se dissoudre. Il est un peu plus soluble si l'eau contient de l'iodure potassique. Il est insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout à l'aide de la chaleur, sans décomposer l'acide iodique.

D'après *Sérullas*, l'acide iodique donne deux sursels avec la potasse, savoir, un biiodate et un triiodate. 1° Le *triiodate potas-*

si^{que}, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}^{\cdot}$, s'obtient en mêlant un acide fort, par exemple, de l'acide nitrique, sulfurique ou chlorhydrique, avec une dissolution d'iodate potassique saturée à chaud, et en laissant le mélange refroidir lentement. Le sel cristallise alors en rhomboédres transparents. Il renferme 1 atome ou 3,19 pour cent d'eau, dont 2,65, ou $\frac{5}{8}$, s'en vont, d'après *Millon*, à $+170^\circ$; le $\frac{1}{8}$ restant ne s'en va qu'à $+240^\circ$. Il a une saveur acide et astringente, devient rougeâtre par un long repos, et exige 25 parties d'eau à 15 degrés pour se dissoudre. 2° *Biiodate potassique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}^{\cdot}$. Il se forme lorsqu'on traite une dissolution d'iodate neutre saturée à chaud par une quantité d'acide iodique égale à celle qui s'y trouve déjà. Le bisel cristallise, par le refroidissement, en prismes à base rhomboédrique et à sommet dièdre. Ces cristaux exigent 75 parties d'eau à $+15$ degrés pour se dissoudre. Il contient, d'après *Millon*, 1 atome ou 2,31 pour cent d'eau, qui s'en va totalement entre $+130^\circ$ et $+150^\circ$.

Le biiodate potassique a une grande tendance à former des sels doubles : *a.* avec le *chlorure potassique*, $\text{K Cl} + \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}^{\cdot}$. Ce sel double se prépare en versant un peu d'acide chlorhydrique dans une dissolution d'iodate potassique, et laissant le mélange s'évaporer spontanément. Il cristallise en prismes à bases carrées et avec 4 faces terminales, qui remplacent les arêtes; quelquefois il forme des prismes ou des tables à 6 pans. D'après *Millon*, il contient 1 atome d'eau. Il perd sa transparence dans l'air. On l'obtient aussi en neutralisant incomplètement une dissolution de chlorure d'iode par de la potasse; le mélange s'échauffe, et dépose le sel par le refroidissement. Il a besoin de 18 à 20 parties d'eau à $+15$ degrés pour se dissoudre. Évaporée à chaud, la dissolution donne d'abord du biiodate potassique, et ensuite du chlorure potassique. On ne peut l'obtenir en mêlant les deux sels ensemble. *b.* Avec le *bisulfate potassique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^{\cdot} + \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}^{\cdot}$. On retire ce sel de l'eau mère qui reste, dans la préparation du triiodate potassique, après le traitement par l'acide sulfurique. Il suffit d'évaporer cette eau mère à une douce chaleur, pour que le sel double se prenne en cristaux transparents et réguliers. Suivant *Millon*, il contient 2 atomes ou 2,28 pour cent d'eau. Il lui donne la formule $= \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^{\cdot} + \overset{\cdot\cdot}{\text{I}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}^{\cdot}$. Chauffé, il donne de l'iode, du gaz oxygène et du sulfate potas-

sique neutre. Ce sel double ne s'obtient pas en mêlant ensemble les deux sels dont il est composé.

L'iodate potassique se combine avec une plus grande quantité de potasse, et forme ainsi un *soussel*, qui est soluble dans l'eau et cristallisable, mais dont on n'a encore examiné ni la composition ni les propriétés.

Il ne paraît pas douteux que l'iode possède des degrés d'oxydation inférieurs; mais nous n'avons pas encore découvert de méthode pour produire ces composés et leurs sels. *Reimann* et *Granville* ont préparé des sels de potasse, dans lesquels il y avait évidemment moins d'oxygène que dans l'iodate; ces sels se faisaient remarquer par leur forme cristalline particulière, mais, redissous, ils donnaient de l'iodure et de l'iodate potassiques, dont le dernier reste en grande partie insoluble. Il n'est pas encore décidé s'il faut les considérer comme des sels doubles d'iodure et d'iodate potassiques, ou si, par l'addition de l'eau, le sel à acide moins oxygéné se dédouble en iodure et en iodate potassiques. L'un et l'autre est possible.

Carbonate potassique. 1° *Carbonate neutre*, $\text{K}\ddot{\text{C}}$ (*Alcali végétabile fixum*, *Alcali tartari*, *Sal tartari*, etc., des anciens chimistes). Il est contenu dans la potasse du commerce, où il se trouve mêlé avec divers sels étrangers, et d'où on l'extrait de la manière suivante: On verse sur la potasse brute un poids égal au sien d'eau froide, avec laquelle on la laisse en contact pendant vingt-quatre à quarante-huit heures, en la remuant souvent; après quoi on décante la liqueur et on l'évapore à siccité. Les sels étrangers restent, pour la plus grande partie, sans se dissoudre; aussi doit-on se garder de laver le résidu, parce que ces sels se dissoudraient. On peut aussi dissoudre la potasse du commerce dans une plus grande quantité d'eau, et évaporer la dissolution filtrée jusqu'à ce que son poids spécifique soit de 1,52; on la place alors dans un endroit frais, où les sels étrangers cristallisent, et on décante la liqueur; par ce moyen, on éprouve moins de perte. Mais le sel obtenu de cette manière contient du sulfate, du silicate et du chlorure potassiques.

Pour obtenir le carbonate potassique neutre dans un état plus pur, il faut avoir recours à l'un des procédés suivants:

a. On expose du bicarbonate potassique, dans un creuset de platine, à une chaleur qui ne soit point assez forte pour le faire

rougir, et on le maintient à cette température jusqu'à ce que la moitié de l'acide carbonique se soit dégagée avec l'eau de cristallisation. En dissolvant ensuite le sel dans l'eau, il laisse un résidu gris qui est de l'acide silicique, devenu insoluble par l'action de la chaleur. Lorsqu'on chauffe le sel jusqu'au rouge, l'acide silicique chasse l'acide carbonique, et se dissout ensuite dans la potasse; si, au contraire, on ne chauffe pas le sel, l'acide silicique qui s'est déposé avec les cristaux se redissout dans l'eau. La liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le sel conservé dans un flacon de verre bien bouché. Le carbonate préparé de cette manière est celui qu'on préfère dans les analyses chimiques.

b. On brûle du bitartrate potassique (crème de tartre), dans des vases de fer ou de platine, jusqu'à ce que l'acide tartrique soit détruit; il reste également du carbonate potassique, mais dont la dissolution est chargée de chaux et n'est point exempte d'acide silicique. Si on la laisse en repos dans un vase de verre pendant quelques semaines, elle dépose, sur la paroi interne du vase, de petits cristaux, qui sont du carbonate calcique.

c. On mêle ensemble du bitartrate potassique et du nitre purifié, et on projette le mélange par petites portions dans un creuset de fer chauffé, où ils brûlent; les acides se détruisent réciproquement, et l'on a du carbonate potassique pour résidu. Les anciens chimistes donnaient au sel ainsi préparé le nom d'*alcali extemporaneum*. Si l'on prend parties égales des deux sels, il en résulte ce qu'on appelait autrefois *flux blanc*, parce que le carbone de l'acide tartrique est complètement brûlé; mais ce produit contient du nitrite potassique. Deux parties de bitartrate potassique et une de nitre procurent le *flux noir*, ainsi nommé parce qu'une portion du carbone de l'acide tartrique reste sans être brûlée, et colore la masse saline, que l'on obtient pure en la lessivant. Le nom de *flux* a été donné à cette masse, parce qu'on l'emploie comme fondant dans la réduction des oxydes métalliques.

Le carbonate potassique a une saveur âcre, mais non caustique; aussi l'appelait-on jadis *alcali dulcifié*. Le poids spécifique du sel anhydre est 2,2463. Son affinité pour l'eau est telle, qu'à l'air il se résout en un liquide concentré de consistance oléagineuse, que les anciens chimistes nommaient *huile de tartre par déliquescence*. On peut l'obtenir cristallisé, en évaporant la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait acquis un poids spécifique de 1,62, évalué pendant que

la liqueur est chaude; on la verse alors dans un vase de verre cylindrique, long et étroit, où on la laisse refroidir lentement : le sel y cristallise en longues tables rhomboïdales ou en octaèdres rhomboédriques à sommet tronqué, qui commencent à tomber en déliquium aussitôt qu'on les expose à l'air. L'eau mère, qui, refroidie, a un poids spécifique de 1,62, donne encore des cristaux lorsqu'on la fait évaporer de nouveau. Ce sel est insoluble dans l'alcool, et l'on s'en sert quelquefois pour dépouiller de son eau l'alcool qui n'est pas très-concentré. Les cristaux contiennent 20,47 pour cent, ou 2 atomes d'eau de cristallisation. Le sel obtenu par l'évaporation à siccité est anhydre. Si on le fait rougir fortement dans un courant de vapeur d'eau, l'acide carbonique s'en dégage, et il se forme de l'hydrate potassique. Quand on l'expose à une chaleur rouge blanc très-intense, après l'avoir mêlé avec du charbon, il donne du gaz oxyde carbonique, et passe à l'état de potassium (*voir* la préparation du potassium). Quant à la solubilité du sel, 100 parties d'eau dissolvent, d'après *Poggiale*, 83,12 parties de sel anhydre à 0°; 94,06 parties à + 20°; 112,9 parties à + 50°; 134,25 parties à + 80°; 153,66 parties à + 100, et 205,11 parties à + 135°, température qui est le point d'ébullition de la solution saturée.

Les usages de ce sel en chimie, pharmacie, et dans les arts, sont fort étendus. Il est donc important de pouvoir déterminer la quantité de carbonate potassique ou de potasse pure que renferme le carbonate brut, c'est-à-dire la potasse du commerce; car celle-ci contient un grand nombre de corps étrangers, dont la présence est due au mode de préparation (qui sera décrit à la *Chimie végétale*), et qui s'y trouvent constamment : tels sont le phosphate, le sulfate et le silicate potassiques, ainsi que le sel marin; en outre, elle est quelquefois mêlée à dessein avec de la brique en poudre, du sable, et d'autres matières étrangères; quand elle a été mal conservée, elle contient de l'eau, qui en augmente le poids. La méthode qu'on emploie pour déterminer la proportion de carbonate potassique ou de potasse, consiste à rechercher combien il faut d'acide sulfurique étendu jusqu'à un certain point, pour saturer exactement une quantité connue de potasse. Quand on connaît la quantité de potasse pure qui est nécessaire pour saturer une certaine quantité de l'acide normal, il est facile d'en déduire la proportion de potasse contenue dans une potasse du commerce.

Richter, qui a décrit la première manière de faire cet essai, s'est servi de poids pour déterminer les quantités. Mais en opérant ainsi, l'essai devient plus long, et se rapproche d'une véritable analyse. *Descroizilles* fit donc une amélioration considérable en proposant l'emploi des mesures à la place de celui des poids. Sa méthode, que les fabricants ont mise en usage depuis longtemps, est la suivante :

On dissout 10 grammes de potasse dans une quantité d'eau telle, que la dissolution occupe un volume de 100 centimètres cubes; après avoir filtré la liqueur, on en prend la moitié, c'est-à-dire 100 demi-centimètres cubes. On sature ensuite cette dissolution par de l'acide sulfurique étendu, préparé avec 80 grammes d'acide concentré, et une quantité d'eau telle que la liqueur occupe un volume égal à 0,8 d'un litre. Pour mesurer la quantité de liqueur d'épreuve qu'on emploie, *Descroizilles* se sert d'un vase cylindrique, semblable à une éprouvette à pieds, et divisé en 100 parties, dont chacune a la capacité d'un demi-centimètre cube (ou $\frac{1}{2}$ gramme d'eau distillée). La graduation commence en haut par 0, et se termine au fond du vase par 100; ainsi elle donne immédiatement la mesure de l'acide employé pour la saturation. Le point de saturation est déterminé au moyen du papier de tournesol, et on retranche un degré de l'acide employé, pour compenser la sursaturation qui a nécessairement lieu. Mais comme il s'agit dans cet essai d'arriver au point de saturation avec le plus d'exactitude possible, chose qui n'est pas très-aisée, *Gay-Lussac* a proposé quelques changements à la méthode de *Descroizilles*, qui la rendent plus exacte et d'une exécution plus facile. De même que *Descroizilles*, *Gay-Lussac* se sert d'une liqueur d'épreuve faite avec 5 grammes d'acide concentré, et la quantité d'eau nécessaire pour produire un volume de 100 demi-centimètres cubes (c'est-à-dire 100 divisions de la burette). Pour préparer une quantité de liqueur d'épreuve qui suffise pour plusieurs essais, on fait un mélange de 962^{gram.},09 d'eau distillée avec 100 grammes d'acide sulfurique distillé, dont le poids spécifique soit de 1,8427, à la température de + 15 degrés. Mais, au lieu d'employer 5 grammes de potasse, *Gay-Lussac* n'en emploie que 4^{gram.},807, quantité justement égale à celle de potasse pure et anhydre qui est neutralisée par 5 grammes d'acide sulfurique concentré : par cet arrangement, on arrive directement à un résultat tel, que la quan-

tité de potasse pure contenue dans la potasse, dont on essaye 4^{gram.},807, se trouve exprimée en centièmes par le nombre de divisions vidées (c'est-à-dire de demi-centimètres cubes).

Pour peser la potasse, *Gay-Lussac* recommande de prendre des échantillons dans différents endroits de la masse qu'on veut essayer; après les avoir bien mêlés, on en pèse 4^{gram.},807, puis on en opère la dissolution dans une certaine quantité d'eau, par exemple, dans 300 centimètres cubes, à l'aide d'une cloche à pieds, étroite et haute, sur laquelle se trouve une marque indiquant la capacité d'un demi-litre (ou 500 centimètres cubes) d'eau distillée. La potasse étant dissoute, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour remplir ce volume d'un demi-litre, on remue bien, et on laisse la liqueur s'éclaircir. On prend ensuite, à l'aide d'une pipette graduée, 100 demi-centimètres cubes de la dissolution limpide (ce qui correspond à 4^{gram.},807 de la potasse dissoute); et après l'avoir introduite dans un vase de verre approprié, on la mêle avec une infusion de tournesol, de manière qu'elle devienne d'un bleu pur (1). On met ensuite dans la burette cent mesures (demi-centimètres cubes) d'acide d'épreuve, on en verse peu à peu dans la dissolution de potasse, qu'on a soin de remuer constamment, et on continue ainsi jusqu'à ce que la couleur de la dissolution tire au rouge vineux. Les $\frac{11}{20}$ de la potasse se trouvent alors saturés, et la couleur rouge provient de l'acide carbonique devenu libre. Arrivé à ce point, l'acide ne doit plus être versé que par gouttes; et dès qu'en tombant dans la dissolution il ne produit plus d'effervescence, on ne le verse que par deux gouttes à la fois; on a soin de remuer avec une baguette de verre après chaque addition, et de faire avec la baguette un trait sur un morceau de papier de tournesol. Tant que la liqueur ne renferme pas un excès d'acide, les traits rouges repassent peu à peu au bleu; mais dès qu'il y a excès d'acide, la couleur vineuse de la liqueur devient pelure d'oignon, et les traits rouges faits sur le papier de tournesol persistent. Il faut ajouter de l'acide jusqu'à ce qu'on ait atteint ce point. L'excès est évalué de la manière suivante: Chaque trait rouge persistant correspond à deux gouttes d'acide; en outre, la liqueur ne réagit que quand elle contient trois gouttes d'acide

(1) L'infusion de tournesol contient quelquefois de l'alcali, qu'il est nécessaire de neutraliser par de l'acide sulfurique, avec le plus d'exactitude possible, et sans qu'elle rougisse.

libre ; de sorte qu'en représentant deux gouttes par $\frac{1}{4}$ de mesure de la burette (un quart de centième), on retranchera autant de quarts de mesure qu'on aura de traits rouges, plus 1. Ainsi, lorsqu'on a employé $45 \frac{1}{2}$ mesures d'acide d'épreuve, et qu'on a trois traits rouges persistants, on retranchera pour ces traits $\frac{3}{4}$ de mesure, et $\frac{1}{4}$ pour les deux gouttes qui ne réagissent point, c'est-à-dire, en tout 1 mesure ; de sorte que la quantité d'acide employé est de $44 \frac{1}{2}$ mesures, et le nombre 0,445 correspond à la proportion de potasse pure contenue dans la potasse essayée ; ou, en d'autres termes, la potasse renferme $44 \frac{1}{2}$ pour 100 de potasse pure.

Pour avoir un résultat encore plus exact, on recommence l'essai. Lorsqu'on connaît la quantité d'acide qu'il faut pour arriver au point de saturation, ce point peut être déterminé avec plus de précision encore, et l'essai doit être exact jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour 100 du poids de la potasse. La pipette graduée et la burette dont on se sert pour ces expériences seront décrites dans le dernier volume.

2° *Bicarbonat potassique*, $\overset{\text{K}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{O}} + \overset{\text{H}}{\text{C}} = \overset{\text{K}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{O}} + \overset{\text{H}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{O}}$. On l'obtient en saturant d'acide carbonique une dissolution concentrée de potasse purifiée. La meilleure manière de procéder consiste à verser cette dissolution dans un plat de grès, que l'on place dans un tonneau, au-dessus d'un liquide subissant la fermentation alcoolique ; la potasse absorbe ainsi de l'acide carbonique, et le sel cristallise. Ce procédé est facile à mettre en usage chez les fabricants d'eau-de-vie, qui laissent reposer pendant plus longtemps la masse en fermentation. Pour la préparation de ce sel, *Woehler* recommande d'employer de la crème de tartre bien calcinée, qui est un mélange poreux de carbonate potassique et de charbon ; on l'humecte faiblement et on l'introduit dans un flacon entouré d'eau froide, et on fait arriver, jusqu'au fond du flacon, un courant de gaz acide carbonique. Le gaz est vivement absorbé, et avec un fort dégagement de chaleur ; c'est pourquoi il faut employer un réfrigérant. Lorsque le gaz n'est plus absorbé, on dissout le sel, jusqu'à saturation, dans de l'eau chauffée à $+50^\circ$, et on filtre la liqueur encore chaude : le sel cristallise par le refroidissement ; l'eau mère est abandonnée à l'évaporation spontanée. On peut encore l'obtenir en saturant, dans une solution de sel neutre chauffée à $+40^\circ$, la moitié de la potasse par l'acide acétique, étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau. L'acide est versé, par un entonnoir

à long col, jusqu'au fond de la liqueur : on remue celle-ci fortement avec une tige de verre, de manière qu'il ne puisse pas se dégager du gaz acide carbonique avec effervescence. Après avoir fait cristalliser le bicarbonate potassique, on sature par l'acide acétique l'eau mère décantée; on obtient ainsi le bicarbonate potassique comme produit secondaire dans la préparation de l'acétate potassique, pour l'usage des officines. On peut aussi faire arriver un courant de gaz acide carbonique dans une solution de sel neutre; mais on perd ainsi beaucoup d'acide carbonique, qui s'en va avant d'être absorbé; et le tube qu'il traverse se trouve bientôt obstrué par le bicarbonate potassique cristallisé. On peut prévenir cet inconvénient d'une manière semblable à celle qui a été indiquée dans la préparation de l'acide hydrofluosilicique.

La lessive de potasse saturée d'acide carbonique dépose une certaine quantité d'acide silicique, auparavant combinée avec l'alcali; mais elle est loin de tout abandonner, comme on le prétend ordinairement. Une autre portion d'acide silicique se précipite, pendant que le sel cristallise, après une douce évaporation. Les cristaux sont à peu près exempts d'acide silicique. La lessive saturée d'acide carbonique perd une partie de ce dernier quand on la fait bouillir. C'est pourquoi il faut la concentrer assez pour qu'elle cristallise pendant qu'on la sature d'acide carbonique, ou du moins qu'elle n'exige pour cela qu'une légère évaporation, qu'on facilite en exposant la liqueur dans un vase plat en un endroit chaud. La meilleure manière d'obtenir des cristaux, et de les avoir aussi réguliers que possible, est d'abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée dans un endroit sec. Les cristaux, qui sont souvent mêlés d'acide silicique, doivent être redissous dans la plus petite quantité possible d'eau à + 50 degrés; on filtre la liqueur, qui cristallise par le refroidissement. Les cristaux deviennent souvent très-gros; leur forme fondamentale est le prisme rhomboédrique droit.

Le bicarbonate potassique a une saveur alcaline, mais qui n'est pas âcre. Il réagit faiblement à la manière des alcalis, et se dissout dans quatre parties d'eau froide. Il exige 1200 parties d'alcool bouillant pour se dissoudre. L'air ne lui fait éprouver aucune altération. Il contient 8,915 pour cent, ou 1 atome d'eau de cristallisation, qu'on ne peut pas enlever sans perdre en même temps la moitié de l'acide carbonique. D'après *Poggiale*, 100 parties d'eau dissolvent 19,61 parties de bicarbonate potassique à + 0°;

23,23 parties à + 10°; 26,91 parties à + 20°; 37,92 parties à + 50°; 41,35 parties à + 60°, et 45,24 parties à + 70°; au delà de cette température, il commence à se dégager du gaz acide carbonique avec effervescence. Ce sel ne doit pas être dissous dans des vases en fer, parce que l'excès d'acide carbonique dissout le fer avec dégagement de gaz hydrogène. La liqueur prend, dans ce cas, une couleur jaune ou rouge, et contient un sel double de carbonate ferrico-potassique, qui ne se décompose point pendant la dessiccation, et qui se redissout dans l'eau. Par la calcination ou par l'addition de chaux vive, il est décomposé, et donne de la potasse exempte de fer.

3° *Sesquicarbonate potassique*, K^2C^3 , ou plutôt $\text{K}^2\text{C} + \text{K}^2\text{C} + x\text{H}$. On l'obtient en ajoutant à une solution chaude de 100 parties de carbonate potassique neutre à + 60°, 131 parties de bicarbonate potassique pulvérisé, et faisant refroidir la liqueur. Ce sel, dans lequel l'acide carbonique contient trois fois l'oxygène de la base, fut découvert par *Berthollet*, en 1809. On a prétendu que la solution de bicarbonate potassique, chauffée à + 100°, perd exactement le quart de son acide carbonique, et se change en sesquicarbonate; mais les expériences de *H. Rose* ont démontré que le dégagement de gaz acide carbonique qui a lieu dans cette circonstance ne s'arrête pas à un certain degré, avant que tout ne soit transformé en K^2C . D'après *Poggiale*, 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 85,86 parties du sel qui cristallise après l'ébullition du bicarbonate potassique; et à + 60°, 202,46 parties; mais le sel, obtenu en dissolvant ensemble dans l'eau chaude 1 atome de sel neutre et 1 atome de bicarbonate potassique, et cristallisé dans cette liqueur, possède une solubilité toute différente, que *Poggiale* n'a pas déterminée. Peut-être les deux sels s'unissent-ils en plusieurs proportions.

Oxalate potassique. a. Oxalate neutre, K^2O . On l'obtient en saturant l'acide oxalique ou le suroxalate potassique exactement par le carbonate-potassique, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Il est difficile d'en obtenir des cristaux bien réguliers. Ce sont des prismes rectangulaires rhomboïdaux. Le sel renferme 1 atome, ou 9,683 pour cent d'eau de cristallisation. Exposé à la chaleur et à l'air sec, il devient opaque en perdant de l'eau; mais, même à + 100°, il ne perd que les deux tiers de l'eau qu'il renferme. Ce n'est qu'à + 160° que toute l'eau s'en va. Il la reprend

à l'air humide. Il exige, pour se dissoudre, 3 parties d'eau froide.

b. Bioxalate potassique, $\text{K}\ddot{\text{C}}^2$ (sel d'oseille). Ce sel existe dans plusieurs sucs acides de plantes, telles que l'*Oxalis acetosella*, l'*Oxalis corniculata*, le *Rumex acetosa*, le *Rumex acetosella*, le *Geranium acetosum*, etc. C'est ordinairement du premier de ces végétaux qu'on l'extrait. On exprime le suc de la plante, on le fait bouillir, on le clarifie avec du blanc d'œuf, on le filtre, puis on l'évapore en consistance sirupeuse, ou jusqu'à ce qu'il s'y forme une pellicule saline. Le sel se dépose, au bout de quelques jours, sous forme de cristaux bruns, que l'on purifie en les faisant dissoudre dans de l'eau bouillante, et filtrant la liqueur, qui donne des cristaux par le refroidissement. 50 kilogrammes d'*Oxalis acetosella* en donnent 25 de suc, dont on n'obtient que 125 grammes de sel pur. Ce dernier est préparé en grand dans la Suisse et dans quelques contrées de l'Allemagne. On peut aussi, avec avantage, le composer directement en employant le carbonate potassique et deux atomes d'acide oxalique cristallisé. On dissout 15,8 parties d'acide cristallisé dans six fois son poids d'eau bouillante, et on ajoute à la solution bouillante 8,66 parties de carbonate potassique dissous dans un peu d'eau; puis on laisse la liqueur se refroidir lentement, et le sel cristallise. On en obtient encore en petite quantité par l'évaporation de l'eau mère. Ce sel cristallise en tables qui paraissent appartenir au système rhomboédrique. Il contient, suivant *Graham*, 3 atomes ou 18,42 pour cent d'eau, dont 12,28, ou 2 atomes, peuvent être chassés par l'application de la chaleur; mais le troisième atome ne s'en va que lorsque le sel commence à se décomposer. Il a une saveur très-acide, presque mordicante. Mis sur des charbons ardents, il répand une fumée acide et piquante, mais ne se charbonne pas. Soumis à la distillation, il fournit un liquide acide et jaunâtre, mais ne donne point d'huile. Il ne s'altère pas à l'air. Il se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante, et il n'est pas complètement insoluble dans l'alcool aqueux bouillant. Ce sel forme volontiers des sels doubles quand on sature l'excès d'acide qu'il renferme par une autre base. On s'en sert pour enlever les taches d'encre. En médecine, il est employé comme rafraîchissant.

c. Quadroxalate potassique, $\text{K}\ddot{\text{C}}^4$. Si l'on dissout le sel précédent dans de l'acide chlorhydrique ou nitrique étendu, et qu'on évapore la liqueur, il se forme un sel contenant encore un plus

grand excès d'acide oxalique, dans lequel la potasse est combinée avec quatre fois autant d'acide qu'il y en a dans le sel neutre. On l'obtient aussi en dissolvant ensemble dans l'eau bouillante 1 atome du sel précédent et 2 atomes d'acide oxalique, et laissant refroidir la solution pour la faire cristalliser. Il cristallise en prismes quadrilatères, qui sont quelquefois très-gros. Ce quadroxalate a été découvert par *Wollaston*, qui n'a pas pu produire de trioxalate. Depuis, *Bérard* a prouvé que le sursel qu'on trouve dans le commerce est assez souvent du quadroxalate. Celui-ci est moins soluble que le bioxalate. Il contient 24,72 parties, ou 7 atomes d'eau de cristallisation.

Chloroxalate potassique (chloracétate), $\dot{\text{K}}\ddot{\text{C}} + \text{C}\text{Cl}^3$. On l'obtient en saturant l'acide chloroxalique par la potasse, de manière qu'il ne reste pas d'alcali en excès; car celui-ci décomposerait l'acide du sel par l'application de la chaleur. Par l'évaporation spontanée, le sel cristallise en aiguilles extrêmement fines, qui renferment un atome d'eau de cristallisation. Ces cristaux se conservent à l'air sec; mais dans l'air humide ils absorbent un peu d'eau, sans tomber cependant en déliquium.

L'*oxamate potassique*, $\dot{\text{K}}\ddot{\text{C}} + \text{NH}^2\ddot{\text{C}}$, n'a pas encore été examiné.

Le *mésoxalate potassique*, $\dot{\text{K}}\text{C}^3\text{O}^4$, ne l'a pas été davantage.

Mellitate potassique. a. Mellitate neutre, $\dot{\text{K}}\text{C}^4\text{O}^3$. On l'obtient en neutralisant exactement l'acide par du carbonate potassique, et évaporant la solution. Il forme des cristaux rayonnés. Il a été peu étudié.

b. Bimellitate potassique, $\dot{\text{K}}\text{C}^3\text{O}^3 + \dot{\text{H}}\text{C}^4\text{O}^3$. On l'obtient en dissolvant, dans une quantité suffisante d'eau bouillante, 1 atome d'acide mellitique et 1 atome du sel précédent, et faisant refroidir lentement la liqueur: le sel cristallise en gros prismes transparents quadrilatères rhomboïdaux, dont les arêtes sont tantôt aiguës, tantôt obtuses; les arêtes terminales sont également obtuses. Ces cristaux renferment 5 atomes, ou 23,79 pour cent d'eau, dont ils perdent, à chaud, 4 atomes, ou 17,93 pour cent; le sel devient alors d'un blanc laiteux, sans être déliquescent. Le cinquième atome d'eau appartient à la constitution du sel, et ne s'en va qu'à une température à laquelle le sel se décompose.

Le *bimellitate* et le *nitrate potassiques* forment un sel double,

qu'on obtient lorsqu'on ajoute à une solution de mellitate potassique neutre l'acide nitrique par petites portions successives, et qu'on continue à l'y mêler jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; on chauffe la liqueur jusqu'à ce que le précipité se soit redissous ; on la laisse ensuite refroidir lentement : le sel cristallise en prismes non symétriques, terminés par un sommet aigu partant de deux côtés opposés du prisme. D'après *Woehler*, il se compose de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 4 (\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^3) + 6\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. La totalité de l'eau qu'il renferme est de 10 atomes, ou 11,7 pour cent, dont 6 atomes, ou 7 pour cent, qui n'appartiennent pas à la constitution du sel acide, sont expulsés par la chaleur. A une certaine température élevée, il est carbonisé tout d'un coup par l'action de l'acide nitrique, mais sans production de phénomène lumineux. Le sel a une saveur acide, et il est à peu près aussi peu soluble que le surtartrate potassique.

Rhodicatè potassique. La préparation de ce sel a déjà été décrite tome I, page 621. Le produit d'oxydation du corps noir est souvent un mélange d'une poudre rouge claire et d'une poudre rouge foncé, avec des grains noirs d'un reflet verdâtre, qui paraissent être cristallins. Tout cela est pourtant le même sel dans différents états d'agréation. Le sel est doux au toucher ; il n'a pas de saveur particulière, et colore la salive en jaune rouge. Il est peu soluble dans l'eau froide, et il ne l'est guère plus dans l'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse se change peu à peu en croconate et oxalate potassiques. La transformation s'effectue souvent déjà au bout de 5 à 6 heures. Lorsqu'on évapore rapidement une petite quantité de la solution, la plus grande partie reste non altérée. Tant que la liqueur n'a pas subi d'altération, elle donne, avec les sels de chaux, un précipité rouge, qui est soluble dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique étendu ; mais après qu'elle a commencé à s'altérer, il se précipite en même temps du croconate et de l'oxalate calciques ; ce précipité reste, pendant que le rhodicatè calcique se dissout.

Croconate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^4$. Il cristallise en aiguilles fines, transparentes, d'un rouge jaune ; ces cristaux sont en partie des prismes à quatre pans, dont les angles sont de 106° et de 74° , en partie des prismes à six faces par la troncature des arêtes aiguës, ayant deux angles de 106° et quatre de 127° . Il est parfaitement neutre ; sa

saveur ressemble assez à celle du nitre. Il s'effleurit à une douce chaleur, et perd son eau de cristallisation, qui est de 2 atomes : il devient opaque et d'un jaune citron pâle. Chauffé un peu plus, mais sans atteindre l'incandescence, il présente un phénomène d'ignition rapide qui se propage, en un clin d'œil, dans toute la masse. Le sel est alors devenu noir, et consiste en un mélange de charbon et de carbonate potassique. Ce même phénomène a lieu lorsqu'on chauffe le sel dans un vase distillatoire ; il n'est donc pas le résultat d'une combustion, mais d'une transposition intérieure des éléments du sel ; il se dégage en même temps 0,146 d'acide carbonique par rapport au poids du sel, et 0,045 de gaz oxyde carbonique. Ce dernier se produit probablement aux dépens d'un peu d'acide carbonique, décomposé par le charbon qui reste après l'ignition ; on peut donc admettre que, dans cette décomposition du sel, l'acide croconique se change en acide carbonique et en charbon. 1 atome d'acide carbonique se dégage à l'état de gaz, et 1 atome reste combiné avec la potasse mêlée de 3 atomes de charbon ; celui-ci, par son action sur l'acide carbonique qui se dégage, donne naissance à un peu de gaz oxyde carbonique. — Le croconate potassique est soluble dans l'eau froide, et bien plus encore dans l'eau chaude, de manière qu'une solution saturée à chaud laisse déposer des cristaux par le refroidissement ; la solution est jaune. Il est peu soluble dans l'alcool de 0,84, qui se colore par là faiblement en jaune, et absorbe l'eau de cristallisation du sel. Il est tout à fait insoluble dans l'alcool anhydre.

Borate potassique. a. Sel neutre, $\dot{K}\ddot{B}$. On l'obtient en mêlant 1 atome d'acide borique fondu, et en poudre fine, avec 1 atome de carbonate potassique, et en calcinant le mélange au rouge blanc, température à laquelle le sel finit par fondre. Si l'on employait des matières hydratées, le mélange se boursoufflerait au point de passer par-dessus les bords du creuset. Le sel est très-soluble dans l'eau, et il se prend en cristaux irréguliers dans une dissolution sirupeuse. Comme il attire l'acide carbonique de l'air, l'évaporation de sa dissolution doit se faire sous une cloche d'évaporation sur l'acide sulfurique. Il n'y a pas jusqu'au sel sec qui absorbe l'acide carbonique de l'air et se convertit en baborate.

b. Biborate potassique, $\dot{K}\ddot{B}^2$. On l'obtient en traitant la solution du sel précédent par 1 atome d'acide borique, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Il forme des prismes rectangulaires à

sommet dièdre, qui sont tronqués aux arêtes par deux facettes. Il contient 8 atomes, ou 32 pour cent d'eau de cristallisation, fond facilement, et ne se boursoufle pas beaucoup.

c. Sexborate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}_6$. On le prépare en dissolvant, dans la solution chaude d'un des borates précédents, une quantité d'acide borique suffisante pour faire disparaître toute réaction alcaline. Le sexborate potassique cristallise, par le refroidissement, en prismes rhomboïdaux aplatis, qui souvent sont des cristaux jumeaux, et renferment 10 atomes, ou 25,97 pour cent d'eau. Le sel ne s'altère pas à l'air, et se dissout difficilement dans l'eau bouillante. Les cristaux ont une faible réaction alcaline.

Silicate potassique. Peu de composés chimiques ont des usages aussi étendus que les combinaisons de l'acide silicique avec la potasse. Si l'on ajoute à de la potasse en fusion autant d'acide silicique qu'elle peut en dissoudre à la chaleur rouge blanc longtemps soutenue, il se forme du *verre*, substance généralement connue, qui est transparente, incolore, et insoluble dans l'eau et dans les acides. Cependant la potasse n'est pas la seule base du verre, sur la fabrication duquel je donnerai des détails, à l'article *Silicate sodique*. On se sert fréquemment aussi de la soude pour le préparer : presque tout verre contient, en outre, des silicates calcique et aluminique, et parfois aussi du silicate plombique. Il est difficile d'admettre que les diverses sortes de verre soient des combinaisons définies. On doit les considérer comme des dissolutions solidifiées, dont les principes constituants, à l'état liquide, peuvent varier de plusieurs manières, et dans lesquels l'acide silicique contient, en général, 15 à 18 fois autant d'oxygène que la base vitrifiée avec lui.

Si l'on fait fondre de l'acide silicique avec de plus grandes quantités de carbonate potassique, il produit, avec dégagement d'acide carbonique, des sels qui se dissolvent dans l'eau. Une partie d'acide silicique et quatre d'hydrate potassique étant fondues ensemble, et la masse refroidie lentement, de manière qu'on puisse en décanter une partie tandis que le reste est déjà solidifié sur les parois du creuset, on obtient du silicate potassique en cristaux nacrés. Ces combinaisons sont solubles dans l'eau, et les acides en séparent l'acide silicique, qui tantôt se précipite instantanément, tantôt forme une gelée. Les anciens chimistes donnaient à ces dissolutions le nom de *liqueur des cailloux* (*liquor silicum*).

Les combinaisons de l'acide silicique avec la potasse n'ont jamais été assez étudiées pour qu'on connaisse les différents degrés de saturation qu'ils peuvent produire.

Les combinaisons d'acide silicique qu'offre le règne minéral font voir que l'acide renferme ou la même quantité d'oxygène que la base, ou 2, 3, 4 et 6 fois autant. *H. Rose* a montré que 1 atome d'acide silicique expulse, pendant la fusion, l'acide carbonique de 3 atomes de carbonate potassique; mais il n'en expulse pas davantage lorsque le carbonate est en excès. Le sel qui se forme ainsi est K^3Si , et se dissout dans l'eau pour constituer la liqueur des cailloux (*liquor silicum*). Il reste encore à étudier les autres degrés de combinaison; on y arrive le mieux en combinant l'acide et la base dans des proportions définies, par le moyen de la fusion, ou en dissolvant l'acide silicique dans une solution d'hydrate potassique. Il est étonnant que cette étude, qui n'offre pas de grandes difficultés, n'ait pas encore été entreprise. Dans le cas où on l'entreprendrait, il ne faudrait pas oublier que l'examen des silicates est presque plus important que celui des silicates.

Fuchs a étendu les usages économiques du silicate potassique par la découverte de ce qu'il appelle le verre soluble (*Wasserglas*). On obtient ce corps en faisant fondre ensemble dix parties de carbonate potassique, quinze de quartz pulvérisé et une de charbon, dans un creuset d'argile réfractaire, à une chaleur soutenue pendant six heures. Le charbon est ajouté pour décomposer l'acide carbonique, que l'acide silicique ne chasse pas sans le secours d'un feu violent et prolongé. Le résultat de la fusion est un verre plein de bulles, et coloré en gris noirâtre par le charbon excédant. Il attire légèrement l'humidité de l'air en se fendillant, et en prenant un aspect mat. Plusieurs semaines sont nécessaires pour que ce changement s'opère, quand le verre est en morceaux; tandis qu'il ne tarde pas à avoir lieu lorsqu'on expose celui-ci à l'air après l'avoir pulvérisé. Si l'on cherche à le refondre dans cet état, il se boursoufle par l'effet de l'évaporation de l'eau. Si, après qu'il s'est combiné avec l'eau de l'atmosphère, on verse dessus de l'eau, celle-ci dissout les sels étrangers qui se trouvaient dans la potasse, et qui, quand le verre est dans cet état de division, se présentent librement à l'action de l'eau, dans laquelle la masse vitreuse proprement dite est insoluble ou peu soluble. Quand on abandonne la poudre de verre, pendant quelques semaines, à elle-même, en

la remuant une fois par jour, les sels s'effleurissent, et deviennent encore plus faciles à enlever par le lavage. Le verre se dissout complètement dans l'eau bouillante, quand on le mêle avec quatre à cinq fois son poids d'eau, qu'on a préalablement chauffée jusqu'à l'ébullition, et dans laquelle on projette la poudre de verre par petites portions, en remuant toujours et faisant constamment bouillir la liqueur; si on y jetait toute la poudre à la fois, elle s'agglomérerait, et se dissoudrait ensuite plus difficilement. On continue d'entretenir l'ébullition jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous, ce qui exige trois à quatre heures. Quand la liqueur commence à se concentrer, il se forme à sa surface une pellicule, qui se redissout dès qu'on la remue. Cette liqueur présente alors la consistance d'un sirop peu épais. Son poids spécifique est de 1,24 à 1,25. Elle se conserve dans des vaisseaux couverts, sans être décomposée par l'air. Moins concentrée, elle est décomposée par l'acide carbonique de l'atmosphère. Elle a une teinte opaline, et coule difficilement; sa saveur et ses réactions sont alcalines. Quand son poids spécifique est de 1,25, elle contient 28 pour cent de silicate potassique. Si on continue à l'évaporer, elle devient visqueuse, de sorte qu'on peut la tirer en fils comme du verre fondu. Si on la fait dessécher complètement, à une douce chaleur, elle durcit, et se convertit en une masse vitreuse, incolore, transparente, dont la cassure est conchoïde, et brillante comme celle du verre, mais qui a moins de dureté; dans cet état, elle n'est point décomposée par l'acide carbonique de l'air. La dissolution aqueuse de cette substance est précipitée par l'alcool et par de certains sels, tels que le sel marin, les carbonates alcalins, etc. Elle a, sous ce rapport, de l'analogie avec divers sels potassiques à acides métalliques faibles, qui ne se dissolvent point dans un liquide contenant du carbonate potassique, et qui sont peu solubles dans l'eau froide, mais qui se dissolvent dans l'eau à l'aide d'une longue ébullition. Les terres alcalines précipitent de la dissolution une partie de l'acide silicique, et les sels qui ont pour bases des terres ou des oxydes métalliques le précipitent en totalité. Le même effet est produit par le sel ammoniac, mais alors il y a, en outre, de l'ammoniaque mise en liberté dans la liqueur. *Fuchs* a trouvé le silicate sec composé de 62 parties d'acide silicique, 26 de potasse et 12 d'eau. Cette composition ne correspond à aucune proportion chimique déterminée, et fait supposer que

ce qu'on appelle le verre soluble peut résulter de plusieurs degrés de saturation du silicate potassique. Parmi ceux de ces composés qui sont solubles dans l'eau, le meilleur pour les usages économiques est, sans contredit, celui qui contient le plus d'acide silicique. *Fuchs* a fait voir que la dissolution du *Wasserglas* est un excellent moyen pour rendre le bois, les papiers et les tentures employés au décor des appartements ou autres lieux habités, difficiles à enflammer, et incapables de propager le feu. On s'en est déjà servi pour les décorations du théâtre de Munich. Les étoffes destinées à être peintes sont d'abord enduites d'un mélange d'une dissolution de *Wasserglas* pesant 1,24, avec un autre corps insoluble réduit en poudre fine par la lévigation, tel que la craie, les cendres d'os, l'argile, le verre ordinaire ou le *Wasserglas*. La poudre d'oxyde plombique donne, avec cette dissolution, une masse qui s'écaille et se détache du bois à la surface duquel on l'étend, mais qui est la meilleure qu'on puisse employer pour enduire les étoffes. Ces enduits ne durcissent pas au point d'empêcher qu'on roule les étoffes, mais ils s'écaillent quand on ploie celles-ci.

Formiate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\text{O}$. On l'obtient en saturant la base par l'acide. Il cristallise assez difficilement, mais régulièrement, par l'évaporation d'une solution très-concentrée. D'ordinaire on l'évapore au bain-marie tant qu'il se dégage de la vapeur aqueuse; le sel cristallise par le refroidissement, et se trouve anhydre. Il ne s'allère pas à l'air, et se dissout facilement tant dans l'eau que dans l'alcool.

Acétate potassique. a. Acétate neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\text{c}$ (terre foliée de tartre). On l'obtient en saturant du vinaigre distillé par du carbonate potassique, et évaporant la liqueur. Celle-ci devient alcaline pendant l'évaporation, de sorte qu'il faut y ajouter du vinaigre pour saturer l'excès d'alcali; en même temps elle prend une couleur jaunâtre, dont on la débarrasse aisément en la faisant bouillir avec de la poudre de charbon bien calcinée; le charbon animal est le plus propre à cet usage. On n'obtient une dissolution parfaitement incolore qu'en neutralisant l'acide acétique, concentré par la potasse pure. Concentrée jusqu'à consistance de miel, puis évaporée lentement, cette liqueur donne des cristaux lamelleux. Quand on la fait refroidir rapidement, elle se prend en un sel pailleté, qui s'humecte à l'air. Une solution d'acétate potassique,

saturée à la température de l'ébullition, renferme, dans 100 parties d'eau, 798,2 parties de sel, et son point d'ébullition est à $+169^{\circ}$. L'acétate potassique est soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on dissout de l'acétate potassique dans une grande quantité d'eau, il se moisit et se décompose, jusqu'à ce qu'enfin le résidu consiste uniquement en carbonate potassique.

b. Biacétate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$. Il s'obtient, d'après *Melsens*, en mêlant l'acétate neutre avec de l'acide acétique, et évaporant doucement la liqueur jusqu'à cristallisation; on ajoute à la fin encore un peu d'acide concentré, et on place la solution dans l'appareil dessiccateur. Le sel cristallise en lamelles ou aiguilles prismatiques; ces cristaux deviennent souvent longs et lisses, et paraissent être rectangulaires. Ils sont flexibles et très-clivables. Le sel est déliquescent, mais moins que le sel neutre. Il est soluble dans l'alcool anhydre. A $+120^{\circ}$, il perd son eau de cristallisation. Il fond à $+140^{\circ}$, en perdant un peu d'acide; mais il se solidifie sous forme cristalline par le refroidissement. Chauffé entre $+200^{\circ}$ et 300° , il donne la moitié de son acide, et laisse enfin un sel neutre. A $+300^{\circ}$, ce dernier commence à se décomposer, et l'acide se colore en jaune; la masse ne doit donc pas être chauffée jusqu'à cette température. Dans le récipient, on recueille $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$ cristallisé. *Melsens* regarde cette méthode comme la plus avantageuse pour obtenir immédiatement de l'acide pur. Pendant la production du biacétate, on peut aussi concentrer, sans perte, un acide plus faible; car, par l'addition de l'acétate neutre, on retient l'acide, et l'eau s'en va à peu près seule.

Sulfate d'oxyde formylique et de potasse (sulfacétate de potasse de *Melsens*), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{C}^2\text{H}^2\text{O}$. Il se dépose sous forme de petits cristaux, par le refroidissement d'une solution saturée à chaud; il renferme 1 atome d'eau de cristallisation, qu'il perd par la chaleur sans se fondre. Il est détruit par la calcination.

Tartrate potassique. a. Tartrate neutre (tartre tartarisé), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On l'obtient en neutralisant le bitartrate par la potasse. Il est difficile de le faire cristalliser. Les cristaux qu'on obtient d'une dissolution concentrée sont d'ordinaire très-réguliers, mais ils se forment avec beaucoup de lenteur. Ces cristaux deviennent ordinairement très-gros par l'évaporation spontanée. Leur forme ap-

partient au système rhomboédrique. Les plus simples sont des prismes verticaux à arêtes latérales fortement tronquées, de manière à représenter des prismes à 8 pans, terminés à un bout par un sommet dièdre, tandis que par l'autre bout ils sont nettement tronqués, ou ils ont, outre la face de troncature, plusieurs autres faces, sans avoir cependant aucune symétrie avec les faces terminales de l'autre bout. *Hankel* a montré que c'est de la non-symétrie des extrémités cristallines, ainsi que cela arrive pour d'autres cristaux, tels que ceux d'acide tartrique, de tourmaline, de boracite, etc., que dépend la propriété de prendre, sous l'influence de la chaleur, une polarité électrique. L'extrémité à sommet dièdre devient électro-négative pendant l'application de la chaleur, et électro-positive par le refroidissement; sa polarité est plus forte que celle de l'extrémité opposée. Les cristaux ne renferment pas d'eau chimiquement combinée, mais ils s'humectent à l'air. 100 parties d'eau dissolvent 133 parties de sel à $+15^{\circ}$, et 296,2 parties dans une liqueur saturée à chaud, dont le point d'ébullition est à $+114^{\circ},7$. On évapore ordinairement la solution jusqu'à siccité. Le sel exige, pour se dissoudre, 240 parties d'alcool bouillant.

b. Bitartrate potassique (crème de tartre), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Quand un vin acidule a fermenté, il se dépose, au fond et sur les parois des tonneaux, une croûte cristalline, qu'on appelle *tartre*, et qui est rouge ou d'un jaune grisâtre, suivant la couleur du vin. Cette croûte est composée de bitartrate potassique, mêlé de tartrate calcique, de matière colorante, de lie, et d'autres corps qui se déposent pendant la clarification du vin. On la purifie en la faisant dissoudre dans l'eau bouillante, et laissant refroidir la liqueur saturée, qui donne des cristaux plus blancs que les premiers. Le bitartrate potassique a une saveur acide, moins agréable que celle du bioxalate. Il contient 1 atome, ou 4,78 pour cent d'eau, qu'on ne peut chasser par la chaleur sans détruire le sel. Il se décompose aisément quand on le chauffe, en exhalant une vapeur qui a une odeur particulière, acide et piquante, et laissant une masse de potasse carbonnée et spongieuse, qu'il est difficile de blanchir par la calcination. Soumis à la distillation, le tartre donne une très-grande quantité de gaz acide carbonique, du gaz carbure hydrogène, de l'huile empyreumatique, du vinaigre, et un peu de

carbonate ammonique. La liqueur acide que l'on obtient ainsi est employée dans les pharmacies, où elle porte le nom d'*esprit pyrotartrique*.

Ce sel est peu soluble. D'après *Brandes* et *Wardenburg*, il exige, pour se dissoudre, 204 parties d'eau à 19 degrés, $89\frac{1}{3}$ à 25 degrés, $37\frac{3}{4}$ à 50 degrés, 22 à 75 degrés, et 15 parties d'eau bouillante. Les acides plus forts que l'acide tartrique ne le décomposent pas complètement; et tous les sels potassiques dans lesquels on verse de l'acide tartrique en excès, donnent un précipité de tartre. Aussi emploie-t-on souvent l'acide tartrique pour distinguer les sels potassiques des sels sodiques; toutefois il ne faut pas perdre de vue qu'il existe aussi un bitartrate sodique, mais qui n'a besoin que de neuf parties d'eau froide pour se dissoudre. La crème de tartre qu'on trouve dans le commerce contient des quantités variables de tartrate calcique; *Bucholz* en a trouvé 14,3 pour 100 dans le tartre qu'il a examiné. *Vauquelin*, ayant comparé ensemble plusieurs sortes de ce sel, reconnut que la quantité de tartrate calcique varie entre 5 et 7 pour 100. Ce sel ne se sépare pas entièrement quand on sature le tartre par la potasse. La crème de tartre est souvent falsifiée avec du sable, de l'argile, et autres substances semblables; mais cette fraude est facile à reconnaître en traitant le sel par une lessive alcaline chaude, qui ne dissout pas ces corps étrangers.

Tartrate borico-potassique (*cremor tartari solubilis* de quelques pharmacopées), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{B}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Ce sel, depuis longtemps connu et préparé comme médicament, était, quant à sa nature chimique, inconnu, jusqu'à ce que *Dyfflos* en examina la composition. L'existence de ce sel est due à ce que l'acide borique joue, à l'égard de l'acide tartrique, le rôle d'une base, ainsi que le feraient les acides antimonieux, arsénieux, et même arsénique; dans ce cas, l'acide borique chasse l'eau basique du bitartrate potassique, et en prend la place. On l'obtient en dissolvant dans l'eau bouillante un mélange de 3 parties de bitartrate potassique et de 1 partie d'acide borique cristallisé (ou 1 atome de chaque substance), et en évaporant la solution jusqu'à consistance sirupeuse: par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse opaque. Cette masse contient 34 pour 100 d'eau, qui peut être chassée par une ébullition prolongée, en laissant une poudre saline. Le produit ne

peut être amené à cristallisation ; c'est pourquoi il est difficile d'en déterminer la composition. Mais il est insoluble dans l'alcool, de sorte qu'en le préparant avec un excès d'acide borique, on peut enlever cet excès par de l'alcool. La poudre saline ne s'humecte pas à l'air ; elle a une saveur et une réaction fortement acides, et se dissout dans $\frac{3}{4}$ de son poids d'eau froide et $\frac{1}{4}$ d'eau bouillante. Lorsqu'on mêle cette solution avec du tartrate potassique neutre, il y a décomposition : il reste du borate potassique en dissolution, tandis qu'il se précipite du bitartrate potassique. Par la calcination, le sel se détruit, et laisse du borate potassique. Il n'est pas décomposé par d'autres acides.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution avec du surtartrate potassique, il se combine avec 1 atome de ce sel, qui ne précipite plus. Le composé se maintient intact lorsqu'on évapore la dissolution rapidement à siccité ; mais lorsque, après un certain degré de concentration, on abandonne la liqueur à elle-même, il s'y forme des cristaux de bitartrate potassique. La plupart des pharmacopées prescrivent, pour la préparation de la crème de tartre soluble, tantôt 4, tantôt 5 parties de surtartrate potassique pour 1 partie d'acide borique cristallisé ; on obtient, en évaporant la solution de ces corps jusqu'à siccité, un mélange des deux sels.

Succinates potassiques. a. Succinate neutre, $\text{K}\ddot{\text{S}}\text{C}$. On l'obtient le mieux en saturant la base par l'acide. Il cristallise en évaporant dans le vide la solution jusqu'à consistance sirupeuse. Les cristaux sont de petits prismes stellaires, conglomérés, à trois pans, qui sont rarement bien réguliers. Ils renferment 5 atomes, ou 15,55 pour cent d'eau, qu'ils perdent au-dessous de $+100^\circ$. Le sel anhydre fond à $+200^\circ$, sans éprouver de décomposition. Il est déliquescents à l'air humide.

b. Bisuccinate potassique, $\text{K}\ddot{\text{S}}\text{C}^2$. Il cristallise, suivant *Döpping*, en prismes hexagonaux transparents, qui contiennent 5 atomes, ou 18,6 pour cent d'eau. Les cristaux s'effleurissent superficiellement à l'air, perdent, à $+100^\circ$, toute leur eau, et supportent une température de $+200^\circ$ sans être décomposés. Au delà de cette température le sel fond, et donne de l'acide succinique anhydre sublimé.

Sulfosuccinate potassique, $2\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{K}\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^5$. On l'obtient en saturant exactement une solution d'acide sulfosuccinique par la potasse, en évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et

la portant dans l'appareil dessiccateur; là le sel ne cristallise qu'au bout de plusieurs jours. On peut aussi le faire cristalliser en versant de l'alcool à la surface d'une solution concentrée, et l'abandonnant au repos. Les cristaux sont irréguliers et renferment 5 atomes d'eau, dont 2 atomes s'en vont dans l'appareil dessiccateur ou dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Les 3 atomes restants ne s'en vont qu'à $+100^{\circ}$. Le sel s'humecte à l'air sans tomber, à proprement parler, en déliquium. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool anhydre, et très-soluble dans l'alcool de 0,80.

Sulfosuccinate potassique acide, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^{\text{6}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^{\text{5}}$. On l'obtient en traitant le sel précédent par une petite quantité d'un acide, par exemple, l'acide chlorhydrique, et évaporant la liqueur à cristallisation. Le sulfosuccinate potassique acide cristallise plus facilement que le sel précédent; il ne s'humecte pas à l'air, et offre une réaction acide. Il contient 5 atomes d'eau, dont 1 atome s'en va dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique; il perd un second atome d'eau à une douce chaleur, enfin 2 autres atomes à $+300^{\circ}$. Le cinquième atome, appartenant à la constitution même du sel, ne pourrait être éliminé sans entraîner en même temps la destruction du sel. La composition de ce sel est remarquable en ce qu'elle fait comprendre clairement la constitution de l'acide succinique. Nous savons qu'il se compose de 2 atomes d'acide sulfurique, copulé avec 1 atome d'acide $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^{\text{6}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^{\text{5}}$, sans que celui-ci perde la faculté de saturer des bases. L'acide ajouté, qui donne naissance au sel acide, n'est pas capable de décomposer le sulfate potassique: il ne réagit que sur le sel de l'acide plus faible, lui enlève la base, et la remplace par 1 atome d'eau.

Cyanate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{y}}$. Il s'obtient le mieux par l'une des deux méthodes suivantes:

a. On mêle très-intimement 6 parties de cyanure ferroso-potassique, déshydraté par la caléfaction dans un vase de fer, avec 2 parties de carbonate potassique parfaitement sec, et avec 8 parties d'oxyde manganique bien pulvérisé. On chauffe quelque temps ce mélange dans un creuset, à une chaleur rouge modérée, jusqu'à ce qu'un échantillon, dissous dans l'eau après le refroidissement, ne donne plus de bleu de Prusse avec les sels de fer. L'addition du carbonate potassique fait qu'il se produit aussi du cyanate potassique aux dépens du cyanogène du cyanure ferreux, qui, au-

trement, serait perdu. Après le refroidissement, on pulvérise la masse noire, on la traite, dans une cornue, par plusieurs fois son volume d'alcool d'environ 0,80, on l'y fait bouillir pendant un quart d'heure, et on verse sur un filtre le liquide bouillant, séparé de la masse solide non dissoute. Par le refroidissement, le cyanate potassique se dépose en abondance, sous forme de petites lamelles cristallines. On décante l'alcool et on le reporte sur la masse, qui est de nouveau épuisée par l'ébullition. On répète cette opération, et on remplace l'alcool, qui s'évapore tant qu'il cristallise du cyanate potassique. On laisse bien s'égoutter le sel sur un filtre, on le presse, on le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool froid concentré, on le presse de nouveau, et on le dessèche rapidement à $+100^{\circ}$, ou dans l'acide vide sur l'acide sulfurique. Il faut le conserver dans des vaisseaux parfaitement secs et fermant hermétiquement; car, à l'air humide, il se convertit très-facilement en ammoniacque et en bicarbonate.

b. On chauffe du cyanure potassique brut (1), jusqu'à fusion, dans un creuset d'argile, et on y introduit peu à peu, par petites portions, de l'oxyde plombique en poudre fine et bien desséchée. L'oxyde plombique est instantanément réduit à l'état de métal, pendant que le cyanure potassique s'oxyde pour former du cyanate. On augmente à la fin la chaleur, afin que le plomb fondu se réunisse; on déverse la masse, qui se compose principalement de cyanate potassique; on la réduit en poudre fine, et on la fait, comme ci-dessus, bouillir à différentes reprises avec de l'alcool.

Le cyanate potassique cristallise en lamelles minces, transparentes; on n'en a pas examiné la forme cristalline. Il a une saveur fraîche comme le nitre, et fond facilement sans se décomposer. Il est très-soluble dans l'eau; la solution ne tarde pas à exhaler une odeur ammoniacale: l'acide cyanique se décompose peu à peu complètement, et il se forme à la fin des cristaux de bicarbonate potassique. Par l'application de la chaleur, cette décomposition est instantanée. Il est à peu près insoluble dans l'alcool absolu.

(1) Pour l'obtenir, on chauffe le sel de sang lixiviel dans un pot de fer, jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau, on en mêle intimement 8 parties avec 3 parties de carbonate potassique sec, et on projette la masse tout d'un coup dans un creuset d'argile, qui vient d'être faiblement rougi. On la maintient en fusion jusqu'à ce qu'un échantillon qu'on retire devient blanc par le refroidissement. On sépare du fer réduit la masse, qui est un mélange de cyanure et de cyanate potassiques.

Lorsqu'on ne décompose que partiellement une solution concentrée de cyanate potassique par l'acide acétique ou par quelque acide minéral étendu, on obtient un précipité de cyanurate potassique. Le potassium se dissout tranquillement dans le sel au moment de la fusion, et produit ainsi de la potasse et du cyanure potassique.

Cyanurénate (cyanurate) potassique. L'acide cyanurique forme, avec la potasse, deux composés, dont l'un est peu soluble, et connu sous le nom de *cyanurate acide*; l'autre est très-soluble, et passe pour le sel neutre. Ce dernier ne se dépose que dans une liqueur contenant un excès d'hydrate potassique; ses cristaux sont décomposés par l'eau, qui dissout de la potasse libre et laisse le sel peu soluble. La composition de ces sels, de même que celle de l'acide, est encore problématique. (*Voyez* tome I, page 722.)

Le *cyanurate peu soluble* s'obtient en dissolvant l'acide cyanurique jusqu'à saturation dans une lessive de potasse chaude, et laissant la solution se refroidir: le cyanurate cristallise en cubes blancs, brillants. Il n'est pas acide, et très-peu soluble dans l'eau froide. Chauffé jusqu'à fusion dans un vase distillatoire, il donne un peu d'acide cyanique hydraté, un produit sublimé blanc, insoluble (dans lequel l'acide se convertit si facilement), et du cyanate potassique qui reste.

Le *cyanurate très-soluble* s'obtient en dissolvant le sel précédent dans une lessive d'hydrate potassique, et mêlant ensuite le liquide avec de l'alcool: il cristallise en aiguilles blanches, susceptibles d'être lavées à l'alcool. Il est, comme nous venons de le dire, décomposé par l'eau, et attire l'acide carbonique de l'air, en se changeant en cyanurate peu soluble. Il se comporte donc tout à fait comme le borate potassique neutre.

D'après la composition que nous avons admise pour l'acide cyanurique, le cyanurate peu soluble devrait avoir pour formule, $\text{K} + \text{C}^6 \text{H}^6 \text{N}^6 \text{O}^6$, et le cyanurate très-soluble contenir 2 atomes de potasse. Cependant *Liebig*, conformément aux expériences destinées à démontrer l'existence des acides pluribasiques, a essayé de rendre probable la composition du sel peu soluble $= \text{K} \text{Cy}^3 \text{O}^3 + 2 \text{H}$, et celle du sel très-soluble $= \text{K}^2 \text{Cy}^3 \text{O}^3 + \text{H}$. D'après les formules de *Liebig*, le premier renferme 1 atome, et le dernier 2 atomes d'eau (ou les éléments de l'eau) de moins que ne donnent les for-

mules précédemment établies. Cet objet mérite de nouvelles recherches.

• *Séléniates potassiques.* a. *Séléniate neutre*, $\dot{\text{K}}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}$. On l'obtient en mêlant intimement et faisant détoner une partie de sélénium avec deux de nitre, dissolvant la masse dans l'eau, et faisant cristalliser la liqueur. Le séléniate potassique ressemble parfaitement au sulfate, et, comme lui, ne contient pas d'eau de cristallisation.

b. *Biséléniate potassique*, $\dot{\text{K}}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}^2$. Suivant *Mitscherlich*, ce sel ressemble parfaitement au bisulfate potassique, avec lequel il est isomorphe.

Sélénites potassiques. a. *Sélénite neutre*, $\dot{\text{K}}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}$. Ce sel se dissout dans l'eau, presque en toutes proportions. La dissolution, évaporée jusqu'à consistance de miel, se couvre d'une croûte saline composée de petits grains cristallins, dont je n'ai pu déterminer la forme. Ces grains se déposent aussi au fond du vase. On n'obtient point de cristaux pendant le refroidissement de la liqueur, qui se réduit, par une évaporation prolongée, en une masse inégale et raboteuse, légèrement déliquescence. Chauffée jusqu'au rouge naissant, cette masse entre en fusion; elle est alors jaunâtre, mais elle devient blanche en se refroidissant. Le sel n'est pas soluble dans l'alcool.

b. *Bisélénite potassique*, $\dot{\text{K}} + \ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}^2$. Il ne cristallise qu'avec lenteur, après que la masse a acquis la consistance d'un sirop peu épais, et donne, pendant le refroidissement, des cristaux penniformes, qui finissent par remplir la masse entière, de manière qu'elle se solidifie. Il attire l'humidité de l'air, se dissout en petite quantité dans l'alcool, et abandonne son excès d'acide lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la chaleur rouge.

c. *Quadrisélenite potassique*, $\dot{\text{K}}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}^4$. Ce sel n'est pas susceptible de cristalliser. Après avoir été desséché, il repasse très-promptement à l'état liquide.

Tellurates potassiques. a. *Tellurate neutre*, $\dot{\text{K}}\ddot{\text{T}}\ddot{\text{e}}$. En mêlant de l'acide tellurique en poudre ou en dissolution concentrée avec un excès de potasse caustique ou de carbonate potassique, on obtient le sel neutre sous la forme d'une masse coagulée, molle et visqueuse, qui fond par la chaleur, et qui est peu soluble dans la liqueur alcaline. Si l'on s'est servi de potasse caustique en dissolution assez concentrée, et qu'après avoir dissous le sel visqueux et blanc de

lait par le concours de la chaleur, on abaisse lentement la température de la dissolution jusqu'au-dessous de zéro, le sel neutre cristallise si complètement, que l'eau mère n'est plus troublée qu'à peine par l'alcool. Ce sel forme des groupes de petits prismes conglomérés. Insoluble dans l'alcool, il peut être précipité par ce réactif de sa dissolution dans l'eau. Si l'on n'ajoute pas trop d'alcool, et que l'affusion ne se fasse que peu à peu, le sel peut être précipité en gouttes oléagineuses, qui se prennent ensuite en un amas de cristaux prismatiques. Le sel est très-soluble dans l'eau. En évaporant la dissolution aqueuse à une douce chaleur, on obtient une masse transparente, gommeuse et fendillée, qui se redissout dans l'eau. C'est toujours sous cette forme qu'on obtient le sel, en évaporant jusqu'à siccité un mélange dissous dans l'eau, et formé d'un atome d'acide tellurique et d'un atome de carbonate potassique. La dissolution, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, laisse le sel sous la forme d'une croûte cristalline qui commence promptement à s'humecter à l'air, sans toutefois se résoudre en liquide; dans ce phénomène, il se produit du carbonate et du bitellurate potassiques. Le sel neutre contient 24,95 pour cent, ou 5 atomes d'eau de cristallisation.

b. Bitellurate potassique, K_2Te . Il se forme quand on traite le carbonate potassique par l'acide tellurique, sans le secours de la chaleur. Mais la manière la plus sûre de le préparer consiste à dissoudre ensemble 2 atomes d'acide tellurique hydraté et 1 atome de carbonate potassique dans une petite quantité d'eau bouillante, et à laisser la liqueur refroidir lentement. Pendant le refroidissement, la majeure partie du sel cristallise en houppes qui ressemblent à une laine fine, et qui prennent la blancheur et l'aspect d'une terre par la dessiccation. Ce sel se produit aussi quand on conserve le tellurate neutre dans un vase qui ne soit pas fermé exactement; alors le tellurate attire l'acide carbonique, et le sur-sel se dépose en grains durs, formés d'un amas de petits cristaux. Il a une saveur métallique et un peu alcaline, et il réagit à la manière des alcalis. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout beaucoup plus abondamment. Quand on fait évaporer au bain marie, jusqu'à siccité, la dissolution saturée à la température de l'ébullition, il ne se forme pas de cristaux; au contraire, la dissolution se dessèche en une masse blanche, qui présente l'aspect de la gomme sur les bords. Le sel cristallisé par

le refroidissement contient 13,9 pour cent, ou 4 atomes d'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il abandonne cette eau, jaunit à une température inférieure au rouge, et se transforme en quadritellurate insoluble, tant dans l'eau que dans les acides étendus. L'eau extrait en partie le sel neutre de la masse jaunie.

Lorsqu'on mêle le tellurate potassique neutre avec moins d'acide qu'il n'en faut pour la décomposition complète du sel, il se forme un précipité blanc, qui vient d'être décrit; mais quand on ajoute assez d'acide pour communiquer une faible réaction acide à la liqueur, on obtient le quadritellurate dont il va être question; et si l'on verse plus d'acide encore, le tellurate est complètement décomposé, et la liqueur s'éclaircit de nouveau. Si l'acide qu'on emploie est l'acide acétique, et qu'on fasse évaporer la liqueur, celle-ci se trouble de nouveau par la déposition d'un surtellurate; et si l'on dessèche la masse saline à une température d'environ + 100°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide acétique, le bitellurate se reproduit et reste, quand on extrait l'acétate par l'alcool de 0,85.

c. Quadritellurate potassique, K_4Te^4 . Ce sel se forme lorsqu'on dissout ensemble 4 atomes d'acide tellurique et 1 atome de carbonate potassique dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il se prend en cristaux dont l'aspect est le même que pour le sel précédent. On l'obtient aussi en mêlant une dissolution saturée de bitellurate potassique avec une petite quantité d'acide nitrique, qu'on ajoute peu à peu, tant qu'il se précipite encore quelque chose. Le précipité est le quadritellurate qu'il s'agissait de préparer. Comme il n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, le précipité qui se forme d'abord se redissout par l'agitation. Après qu'il a été lavé avec de l'eau, il est léger et poreux. La manière la plus facile de préparer ce sel consiste à faire fondre l'acide tellureux avec du nitre à une température qui atteigne tout au plus le rouge naissant, à dissoudre la masse dans l'eau, à mêler la dissolution avec un léger excès d'acide nitrique, à y faire macérer le précipité pendant quelques heures, à le séparer par la filtration et à le laver avec de l'eau froide, qui, toutefois, en dissout une petite quantité. Ce sel contient 8,25 pour cent, ou 4 atomes d'eau de cristallisation, dont on ne peut éliminer les dernières portions par la chaleur, sans que le sel se colore en jaune et donne du tellurate,

qui contient alors de l'acide tellurique. Calciné au rouge, il développe du gaz oxygène en passant à l'état de bitellurite.

Ayant préparé le sel d'après la première méthode, si on évapore la dissolution au bain marie jusqu'à siccité, et qu'on traite le résidu par l'eau bouillante, une portion du sel ne se dissout pas; en évaporant de même la nouvelle dissolution, on obtient encore une portion insoluble, et ainsi de suite. Ce sel, qui est pulvérulent, se dissout dans l'acide libre, et il a la même composition que le sel précédent. Ce n'est qu'à une température très-élevée, et en passant à la modification jaune, qu'il abandonne son eau.

Après qu'on a fondu, comme je l'ai indiqué plus haut, l'acide tellureux avec le nitre, à une température rouge à peine perceptible, et que l'acide tellureux s'est acidifié complètement, si on mêle la masse peu à peu, et sans discontinuer la chaleur, avec du bicarbonate potassique en poudre, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, le quadritellurate jaune se dissout insensiblement, et le sel devient clair. Il n'y a pas jusqu'à l'eau froide qui ne le dissolve complètement, et il contient du tellurate, du nitrate et du nitrite potassiques. Cependant il arrive rarement qu'il soit tout à fait exempt de tellurite potassique.

Quand on fait fondre l'acide tellureux avec le nitre jusqu'à ce qu'il s'y dissolve en un liquide clair, il ne se produit pas de sel neutre, mais une masse composée de bitellurate, de nitrate et de nitrite potassiques. Ce mélange est assez soluble dans l'eau froide; traité par l'eau bouillante, il laisse le bitellurate blanc, grenu, insoluble dans la liqueur bouillante chargée de nitre, et soluble, à l'ébullition, dans l'eau pure, d'où il se sépare de nouveau par le refroidissement. Ce sel n'est pas non plus exempt d'acide tellureux, qu'il contient en quantité d'autant plus grande qu'on a opéré la fusion à une température plus élevée. — Dans certaines circonstances, la fusion de l'acide tellureux avec le nitre développe encore le sel précédent sous une autre modification, sous laquelle il est incolore et insoluble, tant dans l'eau bouillante que dans les acides et dans les alcalis. Soumis à l'action de la chaleur, ce nouveau sel jaunit, puis entre en fusion, développe du gaz oxygène avec effervescence, et laisse du bitellurite potassique soluble dans l'eau.

Quand on chauffe l'acide tellureux avec le chlorate potassique, il se dégage du gaz oxygène et du gaz chlore, et on obtient le

“quadritellurate potassique jaune, qui reste après le lessivage de la masse avec de l'eau.

Quand on calcine très-doucement le tellurite potassique dans un courant de gaz chlore, le gaz est absorbé, la masse devient d'un jaune de citron, et laisse le “quadritellurate potassique jaune indissous après le traitement par l'eau. Ce sel jaune, dont les éléments sont réunis par une affinité très-puissante, s'obtient aussi en mêlant intimement l'acide tellurique aqueux avec un autre sel potassique, par exemple, avec le nitre ou le chlorure potassique, et calcinant le mélange à une température très-douce, et qui soit de beaucoup inférieure au rouge. Ce sel est insoluble, à la température ordinaire, dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, et dans les alcalis caustiques, qui ne sont pas trop concentrés. L'hydrate potassique et l'acide nitrique le dissolvent, le premier par la fusion, et le second par une ébullition longtemps entretenue; mais dans l'un et l'autre l'acide “tellurique est transformé en acide “tellurique.

Tellurites potassiques. a. Tellurite neutre, K²Te. La tendance qu'à l'acide tellureux de former des sels à différents degrés de saturation s'oppose à ce qu'on puisse obtenir, par la voie humide, un sel d'une composition déterminée; mais on atteint ce but avec d'autant plus de certitude par la voie sèche, au moyen de la fusion des principes constituants dans les proportions convenables. Ayant fondu un poids déterminé d'acide tellureux avec un excès de carbonate potassique, si on pèse la masse, on trouve que pour chaque atome d'acide tellureux il s'est dégagé un atome d'acide carbonique. En faisant fondre 1 atome d'acide tellureux avec 1 atome de carbonate potassique, avec la précaution d'élever graduellement la température pour empêcher le jaillissement de la masse, on obtient une combinaison qui fond au rouge, et qui, par un lent refroidissement, se prend en un tissu de cristaux gros et réguliers. Il n'est pas difficile de dissocier ces cristaux dans la masse refroidie; du moins celle-ci est clivable dans la direction des faces cristallines. Le sel ne se dissout que difficilement dans l'eau froide; mais l'ébullition augmente sa solubilité. Évaporée sur l'acide sulfurique, dans une atmosphère exempte d'acide carbonique, la dissolution se concentre à peu près jusqu'à la consistance d'un sirop, après quoi elle se prend en une masse cristalline et grenue, qui n'est pas déliquescente dans l'air libre. Le sel a une saveur caus-

tique, et réagit à la manière des alcalis. Sa dissolution attire l'acide carbonique de l'air, et donne un des sursels dont la description va suivre.

b. Bitellurite potassique, K^2Te^2 . On l'obtient en faisant fondre deux atomes d'acide tellureux avec un atome de carbonate potassique. Le sel fond à une température rouge à peine visible, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline d'une dureté remarquable, incolore et demi-transparente. Le sel fondu est jaune; l'eau le décompose. L'eau froide laisse une poudre blanche, mais l'eau bouillante le dissout complètement. En refroidissant, la liqueur dépose un sel grenu, qui est du quadritellurite potassique. Ne pouvant exister en dissolution dans l'eau froide, le sel se décompose en sel neutre, qui reste dissous, et en quadritellurite, qui se sépare. Cependant, il peut aussi s'obtenir par la voie humide, mais seulement d'une dissolution chaude, en le mêlant avec une grande quantité de sel neutre dissous, et en l'évaporant au bain marie; le bitellurite se dépose alors contre les parois du vase, sous la forme d'une croûte cristalline dure, difficile à enlever, et caractérisée par la propriété d'être décomposée par l'eau froide, et de se dissoudre sans altération dans l'eau bouillante.

c. Quadritellurite potassique, K^4Te^4 . Ce sel se prépare en faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide tellureux fondu et pulvérisé avec une dissolution de carbonate potassique, filtrant la liqueur encore bouillante, et la laissant refroidir lentement. Le sel se dépose en grains cristallins; l'eau mère en fournit encore par l'évaporation. Les grains ont un aspect nacré; en les examinant au microscope, on y reconnaît des prismes courts ou des tables à six pans, qui sont tantôt isolés, tantôt concrétionnés. La formation de ce sel tient à ce que l'acide tellureux produit, avec la potasse, du bitellurite potassique, dont la dissolution bouillante se décompose, par le refroidissement, en sel neutre soluble et en quadritellurite insoluble, comme je l'ai dit plus haut. L'eau ne peut redissoudre le quadritellurite sans décomposition. L'eau froide en extrait du sel neutre et du bitellurite, en laissant de l'acide tellureux aqueux sous la forme de cristaux, mais légèrement gonflé et gélatineux. L'eau bouillante le décompose, au contraire, en bitellurite, qui se dissout, et en acide tellureux, qui reste sous la forme d'une poudre lourde. Ce sel contient 4 atomes d'eau. Soumis à la chaleur, il se boursoufle comme le borax, mais plus faiblement, en aban-

donnant son eau ; après quoi il fond, au rouge naissant, en un liquide jaune, et se congèle, par le refroidissement, en un verre limpide et incolore, qui se comporte avec l'eau bouillante comme le sel cristallisé. L'acide tellureux qui, dans ces expériences, reste après l'ébullition avec l'eau, retient encore une trace de base, dont toutefois la quantité ne dépasse pas $\frac{1}{300}$.

Arséniates potassiques. a. Arséniate neutre, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient en neutralisant l'acide arsénique par la potasse. Il forme une masse saline non cristallisable et déliquescente. Ce sel se prépare aussi en faisant fondre de l'acide arsénieux avec de l'hydrate potassique, opération pendant laquelle l'acide arsénieux s'oxyde aux dépens de l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène ; vers la fin de l'opération, on obtient quelquefois de l'arsenic métallique.

b. Biarséniate potassique, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient en ajoutant à la dissolution du sel précédent de l'acide arsénique en quantité égale à celle qu'il contient déjà, ou, si l'on ignore cette quantité, on en ajoute jusqu'à ce qu'un morceau de papier de tournesol plongé dans la liqueur conserve une teinte rouge après avoir été séché. Quand on évapore la liqueur, elle donne de beaux cristaux très-volumineux, dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. Si on les dissout dans l'eau, la liqueur ainsi obtenue rougit le papier de tournesol ; mais celui-ci redevient bleu par la dessiccation. La dissolution ne précipite pas les sels terreux, parce que les surarséniates terreux sont solubles dans l'eau. On obtient également ce sel en mêlant du nitre avec un poids égal au sien d'acide arsénieux, chauffant la masse jusqu'au rouge, la dissolvant dans l'eau et faisant évaporer la liqueur, pour qu'elle cristallise. Les cristaux contiennent 2 atomes d'eau de cristallisation.

Sousarséniate potassique, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$. On le prépare en ajoutant de l'hydrate potassique au sel neutre, et en évaporant la dissolution jusqu'à ce qu'elle soit très-concentrée. D'après *Graham*, il cristallise en aiguilles fines, qui se liquéfient promptement dans l'air.

Arsénite potassique, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$. Pour se le procurer, on met de l'acide arsénieux en digestion avec de la potasse caustique, dont on emploie une quantité suffisante à la saturation de l'acide. On l'obtient aussi en mêlant intimement 2 atomes de carbonate potassique sec et 1 atome, ou un peu plus, d'acide arsénieux, et faisant fon-

dre le mélange dans un vase où l'on empêche le renouvellement de l'air. L'excès d'acide arsénieux se volatilise. Le sel préparé par voie humide s'obtient difficilement exempt d'un excès d'acide arsénieux. En précipitant la solution par du nitrate mercurieux neutre, on obtient un précipité blanc. Si le sel est bien neutre, ce précipité supportera, sans s'altérer, l'ébullition avec l'eau pure; s'il contient, au contraire, un excès d'acide arsénieux, l'oxyde mercurieux sera réduit par la chaleur, il se produira de l'acide arsénique, et le précipité noircira. D'après *Riegel*, on obtient l'arsénite potassique cristallisé en évaporant la solution à consistance sirupeuse, et la laissant reposer quelque temps dans un endroit chauffé à $+ 30^{\circ}$ ou $+ 40^{\circ}$. Lorsqu'on évapore la solution jusqu'à siccité, le sel devient d'un blanc laiteux. A l'air, il devient humide, et se réduit en une masse gommeuse. Il offre une réaction alcaline. Sa solution aqueuse réduit facilement, à chaud, différents oxydes et acides métalliques, en même temps qu'il se forme de l'arséniate potassique. Avec le manganate potassique, il précipite de l'hydrate de suroxyde manganique; il colore le chromate potassique en vert, mais il ne se précipite pas d'oxyde chromique.

Chromates potassiques. a. Chromate neutre, K₂Cr₂O₇. On le prépare en grand par la fusion du fer chromé avec le nitre. (*Voir* t. II, p. 301.) La liqueur jaune, obtenue en lessivant la masse fondue avec de l'eau, est évaporée jusqu'au point de cristallisation; après quoi elle donne le sel en cristaux, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Il est d'un jaune citrin, et devient rouge quand on le chauffe; mais il reprend sa couleur jaune par le refroidissement. Il a beaucoup de tendance à s'effleurir, et forme une masse saline jaune quand on le dessèche rapidement. Il a une faculté colorante si puissante, que, d'après les expériences de *Thomson*, il donne une teinte jaune très-sensible à quarante mille fois son poids d'eau, et que quand on le mêle avec vingt fois son poids de nitre, qu'on dissout le mélange dans l'eau, et qu'on évapore la liqueur jusqu'à ce que le nitre cristallise, celui-ci prend une couleur jaune aussi intense que celle du chromate lui-même. Il a une saveur désagréable, amère, qui se fait sentir dans la bouche pendant vingt-quatre heures. Il a une réaction alcaline. Il se dissout dans $1 \frac{2}{3}$ parties d'eau bouillante, et 100 parties d'eau à $+ 15$ degrés en dissolvent $48 \frac{1}{3}$ de ce sel. On profite de cette solubilité pour l'obtenir assez pur, en fondant du fer chromé avec du nitre, dissol-

172 COMPOSÉ DE BICHROMATE ET DE SULFATE POTASSIQUE.

vant la masse fondue, et faisant cristalliser le nitrate potassique. Il est insoluble dans l'alcool. Il ne contient point d'eau. Il entre très-difficilement en fusion, même à une haute température, et offre un éclat vert tant qu'il est fondu. On a commencé à l'employer comme un médicament interne.

b. Bichromate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}}_2$. On l'obtient en ajoutant un acide, par exemple l'acide nitrique, à la dissolution du sel précédent, et en concentrant la liqueur par l'évaporation. Il cristallise en prismes et en tables à 4 pans d'un grand volume, et d'une belle couleur rouge jaunâtre foncée; ces cristaux ne contiennent pas d'eau chimiquement combinée. Il entre aisément en fusion, et donne, en refroidissant, des cristaux qui, d'après *Mitscherlich*, ont la même forme que ceux obtenus par la voie humide; mais, du moment où les cristaux se sont refroidis jusqu'à un certain point, toute la masse tombe de nouveau en poudre, et ce phénomène se propage rapidement de la circonférence au centre. Sa saveur est métallique et amère. Son poids spécifique est 1,98. L'eau à + 19 degrés en dissout $\frac{1}{10}$ de son poids. L'alcool ne le dissout point. Il supporte une chaleur intense sans se décomposer; mais si la température à laquelle on l'élève est le rouge blanc complet, il dégage du gaz oxygène, et laisse un mélange de sel neutre et d'oxyde chromique vert. Quand on l'échauffe avec du charbon en poudre, la moitié de son acide se décompose avec une faible détonation. Mais quand on chauffe très-fortement le mélange, on obtient du carbonate potassique et de l'oxyde chromique vert. D'après *H. Rose*, ce sel n'absorbe point d'ammoniaque. Ce phénomène, auquel on ne paraît pas s'être attendu, tient probablement à ce que le sel ne renferme point d'eau. Ce sel est d'un usage étendu, tant sous le rapport scientifique qu'industriel; on le fabrique en grand à très-bas prix, et tel qu'on ne pourrait pas le préparer en petit dans les laboratoires.

c. Trichromate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}}_3$. Il a été découvert par *Mitscherlich*. On l'obtient en traitant la solution du sel précédent par une quantité suffisante d'acide nitrique: le sel acide se dépose en cristaux, qui sont d'un rouge plus foncé que ceux du sel précédent. Il ne renferme pas d'eau chimiquement combinée; il n'a été d'ailleurs que peu étudié.

Composé de bichromate et de sulfate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}}_2$. On l'obtient, suivant *Reinsch*, en mêlant une solution concentrée

de bichromate potassique avec moins d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour saturer la potasse qui s'y trouve contenue. Il se précipite par là un mélange d'acide chromique et du sel en question; l'acide chromique est facilement enlevé par un peu d'eau froide. Le sel est purifié par la dissolution dans un peu d'eau bouillante : il y cristallise par le refroidissement. Il forme des cristaux aciculaires, quadrilatères, réunis en étoiles; il est d'une couleur rouge plus claire que le bichromate potassique. Cette couleur devient plus foncée par la chaleur, mais plus claire par le refroidissement. Il fond facilement en un liquide brun foncé, avec dégagement d'un peu d'eau; ce liquide forme, après le refroidissement, une masse foncée d'un éclat métallique, qui prend à l'air un peu d'humidité, et devient d'un brun de foie. Il est très-soluble dans l'eau froide, et y cristallise facilement.

Vanadates potassiques. a. Sel neutre, $\text{K}\ddot{\text{V}}$. Il est très-soluble dans l'eau. La solution, presque sirupeuse, se prend, par l'évaporation spontanée, en une masse saline, qui finit par devenir opaque et d'un blanc terne. Comme la plupart des sels qui contiennent du vanadium, il se dissout fort lentement dans l'eau froide; une partie du sel reste longtemps dans l'eau, et a l'apparence d'une terre blanche. Dans l'eau bouillante, la solution s'opère plus promptement. Le sel est très-fusible au feu. Je ne saurais affirmer positivement si ce sel pourrait exister à l'état coloré sous forme solide. J'en ai obtenu qui était coloré; mais la coloration peut être attribuée à la présence d'une très-petite quantité de bivanadate. Lorsque le sel se colore, la solution incolore, arrivée à un certain degré de coloration, commence à jaunir, et finit par se prendre en une masse d'un jaune pâle. Ce n'est que par l'évaporation spontanée que ce phénomène se manifeste.

b. Bivanadate potassique, $\text{K}\ddot{\text{V}}^2$. On peut obtenir ce sel en combinant le précédent avec de l'acide vanadique, soit par la voie sèche, soit par la voie humide; mais j'ai préféré le préparer de la manière suivante : On dissout le vanadate neutre, qui peut, sans inconvénient, contenir un excès de potasse, et on ajoute à la dissolution une quantité d'acide acétique concentré, plus grande que celle qui est nécessaire pour saturer la moitié de l'alcali; après avoir bien remué le mélange, on l'évapore s'il est trop étendu, et on en précipite le bivanadate au moyen de l'alcool. On lave le précipité à l'alcool, on le redissout dans l'eau bouillante, et on laisse lente-

ment refroidir la solution. Le sel cristallise en feuilles larges, d'une très-belle couleur orangée. Si on trouble la cristallisation, il se dépose en petites écailles cristallines jaunes, douées d'un éclat presque métallique, qu'elles conservent à l'état sec. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau chaude, de manière que la plus grande partie du sel cristallise par le refroidissement. Il contient 10,42 pour cent, ou 3 atomes d'eau de cristallisation. Après avoir perdu son eau, il est terne et d'un rouge briqueté. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de l'eau sous forme d'une poudre d'un jaune citrin.

Vanadite potassique, K_2V . On obtient facilement ce sel en mêlant une dissolution chaude de sulfate ou de chlorure vanadique avec un léger excès de potasse caustique, et laissant le liquide brun se refroidir lentement dans un vase plein et bien fermé. Le vanadite cristallise peu à peu en écailles brunâtres et brillantes, et la dissolution pâlit graduellement, jusqu'à ce qu'elle soit enfin transparente et peu colorée. On sépare les cristaux de l'eau mère; on les lave avec de l'alcool anhydre, et on finit par les sécher en les comprimant entre des doubles de papier joseph. Le vanadite potassique sec se conserve bien à l'air. La masse séchée, quoique foncée de couleur, brille à peu près comme la margarine des savons. Elle se dissout facilement dans l'eau; la solution est si fortement colorée, qu'elle est à peine translucide. La potasse caustique précipite le vanadite potassique de sa dissolution aqueuse, sous forme d'une poudre brune. A l'aide de la chaleur, le sel se dissout à chaud dans le liquide, et cristallise ensuite de nouveau par le refroidissement. Le liquide alcalin conserve une couleur jaunâtre. Au contact de l'air, la dissolution se convertit en peu de jours en un vanadate incolore.

Molybdate potassique, K_2Mo . Il est très-soluble dans l'eau, et donne des cristaux inaltérables à l'air. Il a une saveur métallique, astringente. Les acides en précipitent un sursel, qui est soluble dans quatre parties d'eau bouillante, entre facilement en fusion, et présente une couleur jaune après le refroidissement. Si l'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution concentrée de molybdate potassique, il se forme du chlorite potassique, et il se précipite une poudre saline blanche, qui paraît être du *bimolybdate potassique*. On obtient ce sel en cristaux, lorsqu'on traite une solution chaude du sel neutre par un peu d'acide chlorhydrique :

il cristallise, par le refroidissement, en lamelles brillantes, quadrilatères, assez fusibles. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout instantanément dans l'eau bouillante. La liqueur, en se refroidissant, dépose un sel contenant un plus grand excès d'acide, et qui ne se dissout pas dans l'eau bouillante.

Composé de molybdate potassique et de molybdo-fluorure de potassium, $\text{K}\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}} + (\text{KF} + \text{MoF}^3)$. Ce sel s'obtient lorsqu'on mêle de l'acide fluorhydrique avec une solution chaude de molybdate potassique, ou lorsqu'on ajoute de la potasse à de l'acide molybdique dissous dans l'acide fluorhydrique; dans les deux cas, on continue le mélange jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité. Le composé ne tarde pas à se déposer sous forme de cristaux incolores, brillants, micacés, semblables à ceux de l'acide borique. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, se dissolvent dans l'eau bouillante, et se déposent de nouveau par le refroidissement. Chauffé à $+50^\circ$ ou $+60^\circ$, le sel perd 2 atomes, ou 6,03 pour cent de son poids d'eau de cristallisation, et il devient d'un gris jaune. A une température plus élevée, il peut être fondu sans décomposition; il devient alors jaune brun. Ce sel est, ainsi que le montre la formule, composé de molybdate potassique, et d'une quantité telle de molybdo-fluorure potassique que ces sels renferment des quantités égales de potassium et de molybdène. Le molybdo-fluorure potassique est, de son côté, composé de manière que le fluorure molybdique contienne 3 fois plus de fluor que le fluorure potassique. L'oxygène de l'eau de cristallisation est le double de celui de la potasse.

Tungstates potassiques. a. Tungstate neutre, $\text{K}\ddot{\text{W}}$. On l'obtient en faisant dissoudre de l'acide tungstique dans une dissolution bouillante de potasse. Il cristallise le mieux lorsqu'il y a un excès de potasse dans la liqueur. Les cristaux sont des prismes à six pans, à deux extrémités larges et obliquement tronquées, et souvent si courts qu'ils forment des tables. Exposé à l'air humide, le sel s'humecte; il s'effleurit dans l'air très-sec. Pour se dissoudre, il n'exige que son poids d'eau froide et la moitié d'eau bouillante. Par sa dissolution dans l'eau froide, il se décompose en un sous-sel soluble et en un sursel insoluble; c'est pourquoi il présente constamment une réaction alcaline. Il est insoluble dans l'alcool. Il fond avant d'atteindre la chaleur rouge, et cristallise de nou-

veau en se solidifiant. Il a une saveur amère et astringente. Les cristaux renferment 5 atomes, ou 21,2 pour cent d'eau.

b. Bitungstate potassique, $\dot{K}\ddot{W}^2$. Il se produit lorsqu'on fait fondre le tungstate neutre sec avec une quantité déterminée d'acide tungstique, ou lorsqu'on le fait bouillir avec celui-ci en dissolution. En fondant le sel avec une plus grande quantité d'acide, on obtient une masse cristalline éclatante, d'un gris vert; on en retire, à ce qu'il paraît, le même sel par l'ébullition avec l'eau. Par le refroidissement de la solution saturée bouillante, il se dépose en grains cristallins, formés de lamelles rhomboïdales, dont les arêtes sont diversement tronquées. Il renferme 5,9 pour cent, ou 2 atomes d'eau, qui s'en vont par la chaleur. Avant d'atteindre la chaleur rouge, il fond en un liquide clair, jaunâtre, qui cristallise par le refroidissement et devient verdâtre. Il a une saveur analogue à celle du sel neutre. Pour le dissoudre, il faut 100 parties d'eau froide, et $8\frac{1}{2}$ parties d'eau bouillante. Les données que nous avons sur ces deux sels sont d'*Anthou*.

Composé de tungstate potassique avec le tungsto-fluorure de potassium, $\dot{K}\ddot{W} + (KF + WF^3)$. Il s'obtient d'une manière analogue au sel de molybdène, auquel il ressemble tellement par l'aspect, qu'on ne saurait l'en distinguer. A une température qui dépasse un peu $+100^\circ$, il s'effleurit et perd 2 atomes, ou 4,58 pour cent d'eau de cristallisation, en se réduisant en une poussière fine. Le sel anhydre peut ensuite être fondu sans décomposition. La couleur du sel fondu tire d'ordinaire un peu sur le vert; la lame de platine sur laquelle il est fondu devient d'un rouge brun. Il a une composition analogue à celle du sel précédent; de sorte que, pour l'expliquer, on n'a qu'à substituer le mot molybdène à celui de tungstène.

Surtungstite potassique, $\dot{K}\ddot{W}^2$. Il s'obtient lorsqu'on dissout dans le tungstate potassique fondu autant d'acide tungstique qu'il peut dissoudre, et calcinant le composé qui en résulte dans un courant de gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne donne plus d'eau. Lorsqu'on épuise ensuite le résidu salin par l'eau, la nouvelle combinaison reste sous forme de petites aiguilles, ayant une couleur rouge de cuivre et un éclat parfaitement métallique, surtout à la lumière directe du soleil. Ces cristaux prennent un reflet bleu sous le brunissoir. Ils sont insolubles dans l'eau, dans l'alcool,

dans les acides et les alcalis. Cette combinaison a été découverte par *Woehler* sur un surtungstate sodique (*voir* tome II, p. 341); le sel potassique fut ensuite préparé par *Laurent*.

Antimoniate potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. Il s'obtient le plus facilement lorsqu'on fait détoner un mélange de 1 partie d'antimoine avec 3 à 4 parties de nitre. La masse est d'abord épuisée par l'eau froide, puis bouillie avec l'eau : le résidu se dissout par une ébullition prolongée. Le sel ainsi produit contient l'acide antimonique à l'état d'acide ³antimonique; il est donc insoluble dans l'eau; mais, par une ébullition prolongée, l'acide repasse à l'état d'acide ²antimonique, et le sel commence à se dissoudre insensiblement. Il reste toujours une partie de bi-²antimoniate potassique non dissous, mêlé d'antimoniates métalliques, dont était souillé l'antimoine mis en usage. Le bi-²antimoniate potassique peut, suivant l'expérience de *Buchner*, être diminué de quantité, si l'on y ajoute, avant la détonation, un peu de carbonate potassique sec. La solution aqueuse est incolore; elle a une saveur faible, métallique, mais nullement alcaline, lorsque la masse a été primitivement bien épuisée. Elle offre à peine une réaction alcaline. Évaporée jusqu'à consistance de miel, elle forme à la surface une mince pellicule de grains cristallins; si on la laisse ensuite refroidir, elle se prend en une masse saline blanche; par une évaporation ménagée on peut, suivant *Rammelsberg*, obtenir le sel en cristaux granuleux, contenant 5 atomes, ou 17,23 pour cent d'eau de cristallisation. Mais, en poussant l'évaporation plus loin, la liqueur se réduit en une masse jaune de miel, transparente, fendillée, qui redevient blanche après que toute l'eau en a été expulsée. Ce sel ne se dissout que lentement dans l'eau froide; il se dissout assez promptement et complètement dans l'eau bouillante. Il est précipité par tous les acides, même par l'acide carbonique; le précipité est du *biantimoniate potassique*, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}^2$. On l'obtient le plus sûrement à l'état de pureté, en faisant arriver un courant lent de gaz acide carbonique dans une solution d'antimoniate neutre, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; le précipité blanc ainsi obtenu est du biantimoniate potassique. On peut aussi le précipiter à l'aide de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu : on l'ajoute à la liqueur jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Celui-ci est ensuite mis sur un filtre, et

bien lavé. C'est une poudre d'un blanc éclatant, qui renferme 6 atomes, ou 12,29 pour cent d'eau chimiquement combinée. On l'emploie en médecine. On trouve dans les officines un produit, autrefois connu sous le nom de *calx antimonii elota*, qu'on obtient en calcinant 1 partie de sulfure d'antimoine avec 2 parties de nitre, et épuisant la masse par l'eau froide. Il renferme du surantimoniate et du surantimonite potassiques. D'après le précepte pharmaceutique, le produit ne doit pas fondre pendant la préparation de la masse; car autrement l'acide nitrique serait expulsé par l'acide antimonique, et il se formerait un sel neutre, dont la plus grande partie se dissoudrait pendant le lavage.

Antimonite potassique, K⁺Šb⁻. On l'obtient en faisant fondre 1 atome d'acide antimonieux (oxyde antimonique) avec 1 atome de carbonate potassique, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé; le sel en question reste. Il est décomposé par l'eau, qui dissout de la potasse libre, ainsi qu'une petite quantité de sel, pendant qu'il reste de l'acide antimonieux potassifère. Si la dissolution se fait avec l'eau bouillante, il se dissout une plus grande quantité d'acide antimonieux, mais qui cristallise par refroidissement (*voir* tome II, page 273). Il en reste cependant toujours un peu en dissolution. Le sel acide non dissous n'a pu être analysé, parce que, pendant le lavage, il perd constamment de la potasse, sans que celle-ci soit complètement enlevée, même par l'eau bouillante.

Ce qui avait été autrefois regardé comme de l'antimonite potassique, et qui s'obtient en faisant fondre de l'antimoniate antimonique avec 2 atomes de carbonate potassique, est une combinaison des deux sels de potasse qui, par l'ébullition dans l'eau, sont décomposés de telle manière qu'il se dissout de l'antimoniate potassique, et que l'antimonite se décompose: cependant une portion notable de ce dernier se dissout en même temps que l'antimoniate potassique.

Tantalate potassique. Pour obtenir ce sel, on fait fondre de l'acide tantalique avec du carbonate potassique; après quoi on réduit la masse en poudre, et on la traite par l'eau. Celle-ci s'empare de l'excès du carbonate alcalin, dans la dissolution duquel le tantalate potassique est presque insoluble. On lave le résidu, à plusieurs reprises, avec un peu d'eau froide, et on le fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante. En évaporant la dissolution dans un appa-

reil distillatoire, on obtient une masse saline; mais il ne se forme point de cristaux. Cette masse est susceptible de se redissoudre dans l'eau. Elle a une saveur faible, désagréable, légèrement métallique. Sa dissolution est précipitée par tous les acides, même par l'acide carbonique.

Titanate potassique. On l'obtient en mêlant du carbonate potassique, finement pulvérisé, avec de l'acide titanique, et faisant fondre le mélange dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de gaz. Si le sel alcalin a été mis en excès, on trouve, après le refroidissement, deux couches distinctes, dont la supérieure est du carbonate, et l'inférieure du titanate potassique. Ce dernier sel est décomposé par l'eau, qui dissout la plus grande partie de l'alcali, et laisse l'acide titanique combiné avec une moindre proportion de potasse. Si l'on fait fondre ensemble, au chalumeau, de l'acide titanique et du carbonate potassique en proportions convenables pour produire du titanate potassique, on obtient un globule limpide et jaune, qui cristallise en un verre gris foncé, mais qui, au moment de se solidifier, et quand il a déjà cessé d'être rouge, s'échauffe de nouveau jusqu'au rouge vif, par la mise en liberté du calorique latent.

Stannate potassique, K_2Sn . L'acide stannique présente, comme on sait, deux modifications (voir tome II, page 563). Il paraîtrait cependant que la potasse concentrée a la propriété de porter l'acide stannique à l'état d'acide stannique; le stannate potassique cristallisé serait ainsi de l'acide stannique. L'acide stannique, sous les deux modifications, se dissout facilement dans une lessive concentrée d'hydrate potassique. La solution saturée est concentrée dans le vide, puis lentement évaporée dans un appareil dessiccateur, pour faire cristalliser le sel. La forme fondamentale des cristaux ainsi obtenus est un prisme rhomboïdal; les angles de la vive arête sont très-aigus, mais quelquefois remplacés par des faces. Ces cristaux sont brillants, incolores, d'une forte saveur alcaline; ils ne s'humectent pas à l'air, mais, en vase ouvert, ils attirent l'acide carbonique. D'après *Moberg*, ils renferment 3 atomes d'eau de cristallisation; ils sont très-solubles dans l'eau, et l'alcool y précipite du stannate potassique acide.

Dans certains cas, l'acide stannique se comporte avec la potasse à peu près comme l'acide silicique. Lorsqu'on étend la potasse avec beaucoup d'eau, et qu'on la fait bouillir avec l'hydrate d'oxyde

stannique jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, on obtient une liqueur qui, étant éclaircie, est d'un jaune foncé par réfraction, et d'un blanc bleuâtre et opalin par réflexion. 1 partie de potasse peut ainsi prendre 16 parties d'oxyde stannique. Soumise à l'évaporation, la liqueur se prend en une gelée qui se dessèche lentement en une masse jaune foncée, encore soluble dans l'eau. Lorsqu'on chauffe cette masse jusqu'à l'incandescence, l'oxyde stannique se sépare en grande partie de la potasse; il devient jaune, insoluble, et l'eau enlève la potasse en même temps qu'une petite quantité d'oxyde. Il faut calciner alors l'oxyde avec une plus forte proportion de potasse, pour le rendre soluble par la voie humide. Le carbonate potassique dissout l'hydrate d'oxyde stannique, mais de manière que, par son addition, l'oxyde se combine avec la potasse, sans que la liqueur alcaline se charge de la combinaison. En décantant cette liqueur, lavant l'oxyde avec un peu d'eau pure, et le traitant ensuite par une plus grande quantité d'eau, on obtient un liquide semblable à une émulsion, qui est de nouveau précipité par le carbonate potassique. Cette circonstance fait que l'oxyde stannique, dont les combinaisons sont précipitées par le carbonate alcalin, passe, pendant le lavage et après l'addition d'eau pure, comme un liquide laiteux, ainsi que nous l'avons vu arriver pour l'acide titanique. Cette circonstance ajoute aux difficultés de l'analyse. Dans ce cas, j'ai précipité l'oxyde stannique par le succinate ammonique; il devient ainsi complètement insoluble. Cette action des carbonates alcalins repose sur ce que l'oxyde stannique change une petite quantité des premiers en bicarbonate, et forme un composé soluble dans l'eau, sous forme d'émulsion.

Plombate potassique, $\text{K}\ddot{\text{P}}\text{b}$. Il a été découvert par *Frémy*. On l'obtient en faisant fondre du suroxyde plombique avec de la potasse caustique en excès. Il se produit aussi lorsqu'on fait fondre de l'oxyde plombique avec de la potasse, et qu'on laisse le mélange longtemps exposé au contact de l'air : l'oxyde plombique se sur-oxyde par l'action de l'alcali. La masse fondue étant dissoute dans l'eau, et évaporée dans le vide ou dans l'appareil dessiccateur, donne des cristaux incolores et réguliers de plombate potassique. Ce sel exige un excès de potasse pour se dissoudre dans l'eau. Par l'eau pure, il est décomposé de manière qu'il se sépare une grande partie de suroxyde plombique, pendant qu'une petite por-

tion de sel se dissout dans l'eau par l'action de la potasse devenue libre. Mais ce n'est pas là une combinaison définie ; sa décomposition est d'autant plus complète, que la quantité d'eau qu'on ajoute est plus grande. Lorsqu'on étend une solution limpide tout d'un coup avec beaucoup d'eau, elle devient d'abord rouge foncé ; il commence ensuite à se déposer du suroxyde plombique.

Osmiate potassique, $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot}{\text{s}}$? On l'obtient en faisant fondre de l'osmium avec du nitre : le métal s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique. Il se produit une masse jaune orangé, qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune. Il a une réaction alcaline, et se décompose même par l'action des acides faibles : il se développe de l'acide osmique, qui communique au mélange une odeur insupportable. L'acide carbonique de l'air exerce une action moins manifeste. Au reste, ce sel a été peu étudié.

Osmite potassique. C'est un composé qui a été obtenu par *Frémy*. On le prépare en mêlant la solution du sel précédent avec un peu d'alcool : le mélange s'échauffe, prend une couleur rouge, et dépose l'osmite sous forme d'une poudre cristalline. D'ordinaire, il ne reste que peu ou même aucune trace d'osmium en dissolution. Après le lavage à l'alcool, il peut se conserver intact. Il est soluble dans l'eau, et peut être obtenu cristallisé en beaux octaèdres rouges. Mêlé avec un acide, il se décompose, et donne de l'osmium réduit et de l'acide osmique. Il paraît donc contenir un degré d'oxydation inférieur à l'acide osmique, mais supérieur à l'oxyde osmique, $\overset{\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot}{\text{s}}$. Peut-être faudra-t-il le représenter par $\overset{\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot}{\text{s}}$; mais on n'a pas encore examiné ce point. L'osmite potassique, étant traité par une solution froide de sel ammoniac, se dissout d'abord ; puis il se précipite sous forme d'un sel double jaune, peu soluble dans l'eau, et dont la composition est encore inconnue.

Aluminate potassique, $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot}{\text{l}}$. Il cristallise, suivant *Frémy*, dans une solution d'alumine dans l'hydrate potassique. Lorsqu'on évapore la solution dans le vide sur l'acide sulfurique, il se dépose des cristaux incolores, qui renferment 2 atomes d'eau de cristallisation.

Uranate potassique, $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{U}}$. On l'obtient en exposant dans un creuset de platine, à une forte chaleur rouge, 1 atome d'acide uranique et 1 atome de carbonate potassique, jusqu'à ce que le

mélange ne diminue plus de poids, par suite du dégagement de l'acide carbonique. Le résidu est rouge. L'uranate potassique est décomposé par l'eau : il se dissout de la potasse caustique, tandis qu'il reste du *biuranate potassique*, K_2UO_6 , sous forme d'une belle poudre d'un rouge de minium. On obtient ce même sel à l'état de précipité jaune et hydraté, en versant, goutte à goutte, la solution d'un sel uranique dans une solution de potasse caustique : le précipité qui se forme est floconneux et demi-gélatineux. Par l'élimination de l'eau au moyen de la chaleur, le sel devient rouge. Par l'action de l'eau bouillante, le biuranate potassique n'est ni décomposé ni dissous.

Ferrate potassique. Le peu que nous savons de ce sel a déjà été communiqué à l'article *Acide ferrique*, tome II, page 676.

Manganate potassique, K_2MnO_4 . D'après *Mitscherlich*, on l'obtient en mêlant 1 partie du suroxyde manganique avec 2 à 3 parties d'hydrate potassique, et chauffant le mélange au rouge sans le contact de l'air. La masse est verte après le refroidissement. Traitée par l'eau, elle laisse une poudre brune, qui est composée d'hydrate manganique et d'hydrate de suroxyde, et que *Mitscherlich* regarde comme pouvant être une combinaison définie. Il faut bien se garder de filtrer la dissolution à travers du papier ; on la laisse déposer, on la décante et on l'évapore, dans le vide, sur l'acide sulfurique. Le sel se prend alors en cristaux d'un beau vert. Il se cristallise en même temps du carbonate potassique. On décante l'eau mère, qui est de l'hydrate potassique dissous, et on met les cristaux sur une brique propre et sèche, qui laisse les cristaux verts et absorbe l'hydrate et le carbonate potassiques ; car ce dernier ne tarde pas à se liquéfier de nouveau. Les cristaux verts ont la même forme que ceux du sulfate potassique. On peut les conserver dans de l'air sec. L'eau ne peut dissoudre ce sel sans altération ; il n'y a qu'une lessive caustique qui le dissolve. Mais cette dissolution même est décomposée par la dilution, et sa couleur verte passe au rouge par toutes les nuances de bleu et de violet. Voilà pourquoi les anciens chimistes ont donné à ce sel le nom de *caméléon minéral*. Quelquefois une dissolution verte de ce sel devient rouge par la chaleur, et conserve aussi cette couleur en refroidissant, mais reprend sa couleur verte par l'agitation. — Lorsqu'on arrose du manganate potassique avec de l'eau, on obtient une dissolution rouge de permanganate potassique, et il se forme

un précipité noir et cristallin, qui est également un sel potassique, et qui est composé de suroxyde manganique et de potasse, dans des proportions encore inconnues. L'eau s'empare de la potasse et laisse l'hydrate de suroxyde.

Lorsqu'on expose la solution alcaline verte concentrée de manganate potassique longtemps à l'air, de manière que l'alcali en absorbe l'acide carbonique, il se dépose, suivant *Mitscherlich*, un surmanganate potassique vert, dont la composition, à en juger d'après son isomorphie avec le sursulfate potassique, est probablement $\equiv 3\text{K}\ddot{\text{Mn}} + \text{H}\ddot{\text{Mn}}$.

Permanganate potassique, $\text{K}\ddot{\text{Mn}}$. On l'obtient en mêlant parties égales de suroxyde manganique et d'hydrate potassique, ou 1 partie de suroxyde et 2 parties de nitre, et en faisant fondre le mélange à une forte chaleur rouge. On traite la masse refroidie par l'eau; et si la dissolution qui s'opère est verte, on y ajoute de l'acide nitrique en petite quantité, pour la faire repasser au rouge. Quand elle s'est clarifiée, on la décante et on l'évapore lentement, jusqu'au point de cristallisation. Pour obtenir le mieux ce sel, on se sert du procédé de *Woehler* perfectionné par *Gregory*, et qui a déjà été décrit dans le tome II, page 725. A cet effet, on dissout l'hydrate potassique dans une petite quantité d'eau, on y ajoute l'oxyde manganique et le chlorate potassique, on évapore le mélange à siccité, et on expose la masse pendant une heure et demie à la chaleur rouge sombre. On obtient un tiers du poids de l'oxyde manganique employé, à l'état de permanganate potassique cristallisé. L'eau mère rouge laisse à la fin déposer du chlorure potassique incolore. Le permanganate potassique se prépare, par la voie humide, en traitant un sel de manganèse par un mélange de bicarbonate et d'hypochlorite potassiques, et faisant digérer la masse à une douce chaleur. Cependant, la plus grande partie du manganèse se précipite ainsi à l'état de suroxyde.

Les cristaux de permanganate potassique, même les plus petits, ont une couleur rouge tellement intense, qu'ils paraissent noirs avec un reflet vert métallique; mais leur poudre est d'un rouge purpurin foncé. A l'air, ils deviennent ordinairement d'un bleu d'acier foncé, sans éprouver d'autre altération. Ils ont la même forme que le perchlorate potassique. En se dissolvant, ils communiquent à l'eau une très-belle couleur purpurine. Très-peu de

sel suffit pour donner une forte teinte rouge à une grande quantité d'eau. Une dissolution saturée à + 15 degrés contient 0,06 de ce sel en poids. La moindre quantité d'une substance organique qu'on ajoute à la dissolution de ce sel dans l'eau, suffit pour réduire l'acide permanganique; de l'hydrate de suroxyde se précipite, et la liqueur devient verte ou incolore, selon les circonstances. Les dissolutions ne tardent pas à perdre leur contenu en acide permanganique, par la poussière que le hasard y fait tomber. Si l'on veut faire cristalliser ce sel une seconde fois, le mieux est de le dissoudre dans une lessive de potasse caustique, et d'évaporer la dissolution dans le vide.

Si l'on calcine des cristaux de permanganate potassique au rouge, ils dégagent du gaz oxygène et laissent un mélange de manganate et de suroxyde potassiques, formant une solution verte.

Le permanganate potassique est très-facilement décomposé par les corps combustibles. Sous ce rapport, il ressemble au nitrate ou au chlorate. Chauffé rapidement à + 160° dans du gaz hydrogène, il se décompose avec production de feu, et donne un mélange d'hydrate potassique et d'oxyde manganoux. Le phosphore détone vivement avec lui déjà à + 70 degrés, ou même quand on broie les deux corps ensemble dans un mortier. Le soufre, mêlé à parties égales de permanganate potassique, produit, à + 177 degrés, une explosion accompagnée de flamme. En frottant ce sel avec du soufre, il se produit des détonations partielles et moins fortes. Le charbon, l'arsenic et l'antimoine ne brûlent que quand on fait chauffer le mélange.

Permanganate et perchlorate potassiques. Comme sels à acides isomorphes, ils peuvent, d'après l'observation de *Woehler*, cristalliser ensemble dans toute proportion. Si l'on prend une dissolution bouillante et concentrée de perchlorate potassique, et qu'on n'y fasse dissoudre que très-peu de permanganate, le premier sel se prend, par le refroidissement, en cristaux d'une très-belle couleur rouge rubis. Avec environ parties égales des deux sels, on obtient des cristaux d'un rouge tellement intense, qu'ils paraissent noirs. Dans cette combinaison avec le perchlorate potassique, le permanganate paraît être beaucoup plus stable qu'à l'état isolé.

C. Sulfosels de potassium.

Sulfhydrate potassique (hydrosulfate de potasse), K_2S . Cette combinaison peut être produite tant par la voie sèche que par la voie humide. Pour l'obtenir par la voie sèche, on fait chauffer du potassium dans du gaz sulfide hydrique en excès : le métal brûle, d'après les expériences de *Gay-Lussac* et *Thenard*, avec une flamme vive; une partie du gaz sulfide hydrique se décompose, et son hydrogène est mis en liberté, tandis que l'autre portion, qui reste intacte, se combine avec le sulfure de potassium produit. Il est plus facile de préparer le sel de la manière suivante : On introduit du carbonate potassique anhydre dans une cornue tubulée, et on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la cornue; lorsque ce gaz a chassé l'air atmosphérique, on chauffe la cornue jusqu'à ce que le sel commence à rougir; il est décomposé par le courant continu de gaz, la masse devient noire et entre en ébullition, ce qui continue tant qu'il reste encore du carbonate potassique non décomposé. On chauffe ainsi la masse dans le gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau avec le gaz qui s'échappe, ou jusqu'à ce que l'ébullition cesse; après quoi on continue à faire arriver le gaz jusqu'à ce que l'appareil soit refroidi. Le sel, qui, dans l'état de fusion, était noir, devient blanc après le refroidissement, ou, si l'appareil n'avait pas été bien purgé d'air, il devient légèrement jaunâtre et cristallin. Le sulfure de potassium y est combiné avec le sulfide hydrique dans une proportion telle, que ces deux corps contiennent une égale quantité de soufre.

Par la voie humide, on prépare ce sel de la manière suivante : On verse une dissolution d'hydrate potassique pur, et exempt d'acide carbonique, dans une cornue tubulée, d'où l'on chasse l'air atmosphérique par le moyen d'un courant de gaz hydrogène; après quoi l'on fait arriver du gaz sulfide hydrique dans la liqueur, jusqu'à ce que celle-ci n'en absorbe plus. Alors on substitue à ce gaz du gaz hydrogène pur, et l'on évapore, toujours au milieu du courant d'hydrogène, le gaz sulfide hydrique en excès, ainsi que l'eau, jusqu'à ce que le résidu ait acquis une consistance sirupeuse. A ce moment, on bouche la cornue pleine de gaz hydrogène, et on la laisse refroidir lentement. Si l'air en a été totalement exclu, la

liqueur est parfaitement incolore; mais si l'air a eu accès dans l'appareil, elle contient une petite quantité de bisulfure de potassium, qui la colore en jaune pâle. La combinaison pure cristallise en gros prismes incolores à quatre ou six pans, terminés par des sommets à quatre ou six faces. Elle a une saveur âcre, alcaline, amère. Elle attire l'humidité de l'air, et s'y convertit en un liquide sirupeux, qui colore la plupart des corps en vert; mais cette couleur ne tarde pas à disparaître. Elle se dissout facilement dans l'alcool. Les acides et les sulfides métalliques pulvérulents en chassent le gaz sulfide hydrique avec effervescence. Le soufre en poudre, mis en contact avec une dissolution concentrée de ce sel, en dégage aussi peu à peu le sulfide hydrique, et alors la sulfobase passe à l'état de persulfure de potassium. D'après les expériences de *Thenard*, le soufre dégage, à l'aide de la chaleur, le sulfide hydrique sous forme de gaz; et réciproquement, quand on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution étendue et froide de persulfure de potassium, le soufre se précipite, du moins en partie.

Sulfonitrite potassique, $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{N}}$. On l'obtient en dissolvant du sulfide de nitrogène dans une solution, soit aqueuse, soit alcoolique, de sulfure potassique $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{N}}$. La dissolution qui se produit est d'un beau rouge foncé, mais elle se décompose peu à peu, et devient incolore : le soufre, tant du sulfide que celui de toute la sulfobase, s'oxyde aux dépens de l'eau et donne naissance à de l'acide dithioneux, pendant que l'hydrogène et le nitrogène forment de l'ammoniaque, de manière que la liqueur renferme du dithionite potassique et du dithionite ammonique.

Sulfocarbonate potassique, $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{C}}$. La manière la plus facile d'obtenir ce sel consiste à dissoudre du sulfure de potassium dans très-peu d'alcool, et à verser du sulfide carbonique dans la liqueur, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. La liqueur se partage en trois couches, dont la plus inférieure, qui a la consistance de sirop, est le sulfocarbonate; tandis que la seconde est formée par le sulfide carbonique en excès, et la première par une dissolution de sulfure de potassium, de soufre et de sulfide carbonique. On obtient aussi ce sel en mêlant du sulfide carbonique en excès avec une dissolution concentrée de sulfure de potassium obtenu par la décomposition du sulfate potassique au moyen du charbon, et faisant digérer le mélange dans une bouteille qui en soit pleine, et qu'on a

soin de bien boucher, à une température de + 30 degrés, jusqu'à ce que le sulfure de potassium soit saturé. Lorsqu'on emploie de la potasse caustique, la combinaison s'opère difficilement, et la liqueur contient en même temps du carbonate, qui s'est formé simultanément. La dissolution concentrée de ce sel est d'un orange foncé, presque rouge. Évaporée à + 30 degrés, jusqu'à consistance de sirop, elle donne, par le refroidissement, un sel cristallin, jaune, qui attire promptement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. Si on expose ce sel jaune à une chaleur de + 60 à + 80 degrés, il perd sa texture cristalline avec son eau de cristallisation, et prend une couleur plus foncée, tirant sur le rouge. Chauffé dans un appareil distillatoire, il ne donne aucun produit volatil, mais entre en fusion au rouge naissant et devient noir; après le refroidissement, il est d'un brun foncé. L'eau en extrait le trisulfure de potassium, et laisse du charbon sous forme d'une poudre noire. Ce sel est peu soluble dans l'alcool, qu'il colore cependant en orange. L'alcool peut donc servir à dépouiller le sulfocarbonate potassique des degrés supérieurs de sulfuration du potassium qui peuvent se trouver mêlés avec lui.

Sulfo-urénate potassique, $K + C^2H^2N^2S^2$. On l'obtient, d'après les expériences de *Zeiss*, en mêlant le sel ammoniac correspondant avec moins de potasse caustique qu'il n'en faut pour le décomposer, débarrassant ensuite le mélange de l'ammoniacque, le plaçant dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique, puis ajoutant une nouvelle quantité de potasse, et continuant ainsi jusqu'à ce qu'on soit arrivé au point où la décomposition est complète. On évapore ensuite la liqueur à siccité dans le vide, sur du chlorure calcique. C'est un sel incolore, cristallin et soluble, tant dans l'eau que dans l'alcool.

Sulfotellurite potassique, K^2Te . On ne l'obtient à l'état neutre que par la voie sèche. Lorsqu'on décompose une solution aqueuse de tellurate potassique par le gaz sulfure hydrique, il se produit du *sulfotellurite tribasique*, K^3Te , qui est soluble dans l'eau, et se dépose, par l'évaporation dans le vide, sous forme de prismes quadrilatères d'un jaune pâle. Une solution très-concentrée de ce sel peut être évaporée au contact de l'air, même à + 40°, et cristallise mieux pendant l'évaporation que par le refroidissement. A l'air humide, ce sel est déliquescent, et ne tarde pas à se décomposer. Il est difficile à fondre; pendant la fusion, il prend un as-

pect noir, devient d'un jaune orange après le refroidissement, et se dissout sans résidu dans l'eau, qu'il colore en jaune.

Sulfarséniates potassiques. a. *Sulfarséniate neutre*, $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{K}} + \overset{\overset{\text{As}}{\text{As}}}{\text{As}}$. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à décomposer l'arséniat potassique neutre par le gaz sulfure hydrique. Évaporée dans le vide, la liqueur laisse une masse visqueuse, jaunâtre, qui offre quelques traces de cristallisation, et ne se dessèche pas complètement. A l'air, elle se maintient liquide pendant quelque temps; mais ensuite elle se prend en une masse cristallisée, dans laquelle on peut distinguer des tables rhomboïdales. Si l'on évapore à l'air la dissolution saline qu'on obtient en faisant réagir du sulfhydrate potassique sur un excès de sulfure arsénique, elle se couvre d'abord d'une pellicule de soufre, puis dépose une croûte rouge, et finit par se convertir en un sirop très-épais, qui ne contient plus de sulfure arsénique en excès. Desséché complètement, ce sel est d'un jaune citrin. A l'air, il se ramollit peu à peu et devient visqueux.

b. *Sulfarséniat sesquipotassique*, $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{K}} \overset{\overset{\text{As}}{\text{As}}}{\text{As}}$. Il se produit quand on verse de l'alcool dans la dissolution du sel neutre, qui devient d'abord laiteuse, et dépose ensuite un liquide oléagineux, lequel est une dissolution concentrée du sel basique. Ce sel est déliquescent, prend une texture cristalline rayonnée lorsqu'on le fait sécher à une douce chaleur, mais il s'humecte de nouveau à l'air.

c. *Bisulfarséniat potassique*, $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{K}} \overset{\overset{\text{As}}{\text{As}}}{\text{As}}$. Il reste en dissolution dans l'alcool quand on prépare le précédent. On ne le connaît point sous forme solide; car, lorsqu'on l'évapore, il subit le genre de décomposition dont j'ai parlé dans le tome II, page 250.

d. *Sulfarséniat potassique sursaturé*, $\overset{\overset{\text{K}}{\text{K}}}{\text{K}} \overset{\overset{\text{As}}{\text{As}}}{\text{As}}$. On l'obtient en précipitant le sulfarséniat neutre par l'acide carbonique, ou en décomposant l'oxysel acide par du gaz sulfure hydrique, qui précipite le sel sursaturé. C'est une poudre jaune, qui, bien lavée, se compose, en centièmes, de 97,1 parties de sulfure arsénique et 2,9 de sulfure potassique.

Sulfarsénite potassique. Ce sel prend naissance quand on dissout du sulfure arsénique dans du sulfhydrate potassique, à la température ordinaire de l'air, jusqu'à ce que tout le sulfure hydrique soit dégagé. La dissolution contient du *bisulfarsénite potassique*,

K^{As} . Elle se trouble par l'évaporation, même à la température ordinaire, et dépose une poudre brune, qui est de l'hyposulfarsénite potassique. On ne peut donc point obtenir le bisulfarsénite à l'état solide, en ayant recours à l'évaporation. Mais si l'on fait fondre du sulfarséniate potassique neutre dans un appareil distillatoire, il se dégage du soufre, et il reste du sulfarsénite neutre, sous forme d'une masse fondue, de couleur foncée, qui devient jaune après le refroidissement. En dissolvant cette masse dans l'eau, elle éprouve le même genre de décomposition que quand on cherche à évaporer la dissolution du sel, et se convertit, avec précipitation d'une poudre brune, en soussulfarséniate potassique. Si l'on mêle une dissolution aqueuse de ce sel avec de l'alcool, il se précipite, dans le premier moment, un sel blanc, qui est un sulfarsénite sesquipotassique, et se rassemble au fond de la liqueur sous forme d'un sirop, qui devient en peu de temps d'un brun foncé, et dépose du soussulfure d'arsenic. Quand on fait fondre, dans une cornue, du carbonate potassique avec un excès de sulfide arsénieux, à une chaleur suffisante pour chasser l'excédant du sulfide, on obtient un sursulfarsénite potassique, qui est décomposé par l'eau, laquelle dissout du bisulfarsénite, et laisse un sel contenant un plus grand excès encore de sulfide arsénieux.

Hyposulfarsénite potassique, K^{As} . Quand on fait bouillir du sulfide arsénieux avec une dissolution un peu concentrée de carbonate potassique, et qu'on filtre la liqueur encore bouillante, il passe un liquide incolore, qui, après le refroidissement, et dans l'espace de douze heures, dépose, en grande quantité, une matière parfaitement semblable à du kermès minéral. Cette substance est l'hyposulfarsénite potassique. Par elle-même, elle est soluble dans l'eau, tant que celle-ci ne contient point de sulfarséniate potassique. C'est pourquoi on la rassemble sur un filtre, et, après que le liquide s'est écoulé, on la lave à plusieurs reprises avec une très-petite quantité d'eau. Elle ne tarde pas à se gonfler, devient gélatineuse, et donne une teinte fauve au liquide qui filtre. Mais le sel se précipite de nouveau lorsqu'on reçoit cette eau de lavage dans la liqueur qui a déjà traversé le filtre; on verse alors une nouvelle quantité d'eau sur le sel. La dissolution qui passe est, en masse, d'un beau rouge foncé. Lorsqu'on l'évapore, elle se prend en gelée avant de se dessécher, effet qui tient probablement à du sulfarséniate qu'elle renferme, et qui enlève à l'hyposulfarsénite

l'eau dans laquelle il est dissous. Elle finit par se dessécher en une masse rouge et translucide. Cette dissolution contient un soussel. Sur le filtre reste une poudre d'un brun foncé, tout à fait insoluble dans l'eau, qui est du *bihyposulfarsénite potassique*, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{As}}}$. Quand on chauffe cette poudre, elle entre aisément en fusion, ne donne aucun produit volatil, et laisse une masse translucide d'un rouge foncé, insoluble dans l'eau. La potasse caustique la dissout avec les mêmes phénomènes que le sulfide hyparsénieux.

Sulfantimoniates potassiques. a. Sulfantimoniate neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}}$. On ne l'obtient à l'état neutre que par la voie humide. Lorsqu'on le traite par l'eau, celle-ci dissout un sel basique et laisse du sulfure antimonique, mêlé de sulfure potassique.

b. Sulfantimoniate bibasique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}} = \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}$. On l'obtient en triturant exactement ensemble 18 parties de sulfure d'antimoine lavé par suspension, 20 $\frac{1}{2}$ parties de carbonate potassique anhydre, 13 parties de chaux caustique et 13 $\frac{1}{4}$ de soufre, en traitant le mélange par l'eau, et le conservant, pendant 24 heures, dans un flacon fermé, qu'on agite fréquemment. On filtre ensuite la liqueur limpide, on la concentre par l'ébullition, et on la met dans un appareil dessiccateur pour la faire cristalliser. On obtient ainsi le sel sous forme de cristaux légèrement jaunâtres, déliquescents à l'air : il se forme du dithionite potassique, et le sel se recouvre de sulfure d'antimoine brun. Le sulfantimoniate tribasique contient, suivant *Rammelsberg*, 9 atomes, ou 17,75 pour cent d'eau ; il fond, par la chaleur, d'abord dans son eau de cristallisation, puis, après que cette eau a été chassée, il se réduit, à une température plus élevée, en une masse brune hépatique.

Sulfantimoniate potassique tribasique combiné avec l'antimoniate potassique neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}} + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}}$. Il a été découvert et examiné par *Rammelsberg*. On l'obtient en traitant le sulfure antimonique par une lessive de potasse médiocrement concentrée : le sulfure change de couleur et se dissout en grande partie, pendant qu'il laisse une poudre blanche insoluble, $= \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}} + 6\text{H}$. La solution, étant évaporée jusqu'à un certain degré de chaleur, donne, par le refroidissement, de longs cristaux aciculaires du sel double en question. Ce sel contient 10 atomes, ou 11,453 pour cent d'eau. Il ne s'humecte pas à l'air, mais il s'y oxyde comme le sel simple,

et se recouvre d'une pellicule brune. Il se décompose dans l'eau froide : le sulfosel se dissout, tandis que l'oxysel reste. Il se dissout sans altération dans l'eau bouillante ; lorsqu'on mêle la solution chaude avec un sel terreux, l'antimoniate terreux se précipite, pendant que le sulfosel reste en dissolution.

Lorsqu'on mêle la solution du soussulfantimoniate potassique avec une solution de bicarbonate potassique ou de carbonate ammonique, il se forme, selon *Rammelsberg*, un précipité brun de kermès, composé de $3\overset{\overset{\text{K}}{\parallel}}{\text{Sb}} + 5\overset{\overset{\text{S}}{\parallel}}{\text{Sb}}$.

Sulfantimonite potassique. En dissolvant du sulfure d'antimoine fraîchement précipité dans une lessive de potasse concentrée, on obtient une liqueur incolore, ou tirant légèrement sur le jaune. Soumise à l'évaporation dans le vide, cette liqueur donne des cristaux qui ont une forte saveur alcaline, et paraissent être du soussulfantimonite potassique ; mais leur composition n'a pas été examinée davantage. Ce sel est déliquescent à l'air. Suivant *Kohl*, on le prépare en faisant fondre 100 parties de sulfure d'antimoine avec 274 parties de sulfure potassique $\overset{\overset{\text{K}}{\parallel}}$, en dissolvant le résidu dans l'eau exempte d'air, et traitant la solution par un peu d'alcool, afin que la partie non dissoute se sépare et que la liqueur s'éclaircisse ; puis on évapore, par l'ébullition, le liquide clair décanté sur une poudre fine d'antimoine métallique, et on le laisse se clarifier après un certain degré de concentration ; après quoi on le décante de nouveau, et on l'évapore jusqu'à faible consistance sirupeuse : tout cela doit se faire à l'abri du contact de l'air. Si, pendant l'opération, il se sépare du sulfure d'antimoine, il faudra ajouter, pour le redissoudre, un peu d'hydrate potassique. Par le refroidissement, le sel cristallise en lamelles incolores, rhomboïdales, diversement entrelacées ; on les presse et on les dessèche sur l'acide sulfurique. On obtient aussi ce sel en dissolvant à froid du sulfure d'antimoine précipité dans une solution de $\overset{\overset{\text{K}}{\parallel}}$ jusqu'à saturation. Le sulfantimonite potassique a une saveur hépatique et désagréable. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il perd de l'eau et devient brun ; mais il ne fond pas à la température à laquelle le verre se ramollit. Après le refroidissement, il est jaune orange et se dissout dans l'eau, qu'il trouble très-légèrement. Le sel cristallisé est insoluble dans l'alcool anhydre, mais se dissout dans l'alcool hydraté, en proportions d'autant plus fortes

que l'alcool est plus hydraté. Exposé à l'air, il tombe lentement en déliquium. Il se dissout facilement dans l'eau, et la solution ne tarde pas à se décomposer. A chaud, il se dissout du sulfure d'antimoine, et, par le refroidissement, il se dépose beaucoup de kermès. Une solution aqueuse concentrée étant traitée par de l'alcool anhydre, le sel se précipite sous forme de gouttelettes liquides oléagineuses. Les acides étendus et les bicarbonates alcalins y précipitent du sulfure d'antimoine sous forme d'une poudre jaune orange; les carbonates alcalins donnent un précipité couleur de kermès. D'après l'analyse de *Kohl*, le sulfantimonite potassique, en centièmes, ne contient pas plus de $8 \frac{1}{2}$ de sulfure d'antimoine pour $69 \frac{1}{2}$ de sulfure potassique; le reste est de l'eau; ce qui semblerait indiquer un mélange de sulfure potassique hydraté cristallin.

Une dissolution de sulfure d'antimoine dans une lessive concentrée de sulfure potassique $\overset{\text{K}}{\text{S}}$, ou de potasse caustique, se colore peu à peu en brun foncé, lorsqu'on continue à l'étendre d'une plus grande quantité d'eau; au bout de quelque temps, elle se prend en une gelée brune, qui n'est autre chose que du kermès minéral qui se sépare sous cette forme particulière.

Sulfochrome potassique. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution d'acide chromique dans une solution de sulphydrate potassique, il se produit un trouble brun qui se redissout bientôt; et colore le liquide en brun. Il reste un peu d'hydrate chromique non dissous. Le liquide brun contient alors le sulfochrome potassique. On obtient une dissolution semblable en faisant arriver un courant de gaz sulfure hydrique dans une solution de chromate potassique neutre. La liqueur filtrée est d'un brun foncé; si elle est très-concentrée, elle s'oxyde à l'air, en même temps qu'il se sépare du sulfure de chrome brun. Si elle est plus étendue, il se forme de nouveau, par une douce digestion, du chromate potassique, avec séparation de soufre. Lorsqu'on fait fondre de l'oxyde chromique avec du foie de soufre, K_2S^2 , l'eau enlève à la masse fondue du sulfate potassique avec le foie de soufre en excès, pendant que le sulfure de chrome, $\overset{\text{Cr}}{\text{S}}$, reste sous forme de paillettes brillantes grises.

Sulfovanadate potassique, $\overset{\text{K}}{\text{V}}$. On l'obtient, soit en décomposant le vanadate potassique par du gaz sulfure hydrique, soit en dissolvant l'acide vanadique dans le sulphydrate potassique. Sa

dissolution a une belle couleur de bière. L'alcool le précipite de cette dissolution. Le précipité, qui est d'un rouge cinabre, devient brun par le lavage. Lorsqu'on évapore sa dissolution aqueuse dans le vide, il reste sous la forme d'une masse brune noire, terreuse, sans vestige de cristallisation, et susceptible de se redissoudre complètement dans l'eau.

Sulfovanadite potassique, $\overset{\text{K}}{\text{K}}\overset{\text{V}}{\text{V}}$. Il est noir, et l'eau le dissout avec une belle couleur rouge de pourpre.

Sulfomolybdate potassique, $\overset{\text{K}}{\text{K}}\overset{\text{Mo}}{\text{Mo}}$. Voici quel est le meilleur procédé à suivre pour se procurer ce sel. On mêle du carbonate potassique avec un peu plus de soufre qu'il n'en faut pour donner naissance au persulfure de potassium, et avec un peu de charbon en poudre, afin de décomposer le sulfate potassique qui se forme en même temps; on ajoute à ce mélange un grand excès de sulfure molybdique naturel, réduit en poudre, puis on met le tout dans un creuset de Hesse, en le couvrant avec de la poudre de charbon, et on le chauffe d'abord assez doucement pour qu'il se produise un sursulfure de potassium, ce qui n'exige pas la chaleur rouge. Lorsqu'on ne voit plus brûler de soufre à travers la jointure du couvercle et du creuset, on pousse la chaleur jusqu'au rouge, et on soutient cette température tant que l'air qui s'élève du fourneau sent l'acide sulfureux. L'excès de soufre produit du sulfide molybdique, qui chasse le soufre excédant du sursulfure, d'où résulte l'odeur d'acide sulfureux que répand le creuset en ignition. On élève ensuite la température jusqu'au rouge blanc, et l'on continue ainsi pendant trois heures. La masse refroidie est noire, poreuse et non fondue; elle s'échauffe légèrement avec l'eau, et donne une dissolution d'un rouge foncé, qui est tout à fait opaque. On l'évapore à $+ 40$ degrés dans un verre cylindrique, et l'on met sur du papier gris les cristaux d'un rouge foncé qui s'y forment. Lorsque le papier a absorbé l'eau-mère, ces cristaux, vus par réflexion, offrent un éclat métallique du plus beau vert, tout à fait semblable à celui des élytres de certains coléoptères, tels que les cantharides. Ils représentent des prismes à quatre ou huit pans, terminés par des sommets dièdres, dont les facettes presque triangulaires ressemblent, au premier coup d'œil, à un amas d'octaèdres. La dissolution de ces cristaux dans l'eau a une belle couleur rouge, semblable à celle d'une dissolution très-concentrée de bichromate potassique. Lorsqu'elle a été saturée à

chaud, le sel cristallise, par le refroidissement, en petits prismes quadrilatères, à arêtes tronquées transversalement, qui sont d'un beau vert et doués de l'éclat métallique à la lumière réfléchie, et d'un beau rouge rubis, vus par transparence. La cassure de ce sel cristallisé est vitreuse, inégale au toucher, et réfléchit une lumière verte aussi belle que celle des faces. Ce sel est probablement un des plus beaux que la chimie puisse produire, sous le rapport de la richesse et du jeu des couleurs. Il donne une poudre d'un beau rouge foncé, qui se tasse sous le pilon, et devient ainsi brillante et verte. Il ne contient point d'eau de cristallisation. Au bout d'un temps plus long, le sulfure potassique s'oxyde en partie; les beaux cristaux tombent en une poudre brune. L'eau dissout ensuite le molybdate et le sulfomolybdate potassiques avec une coloration jaune, pendant qu'il reste beaucoup de sulfure molybdique insoluble. Lorsqu'on verse la dissolution du sel non altéré dans de l'alcool, il se précipite sous forme d'une poudre d'un rouge de cinabre; et la liqueur donne des paillettes cristallines de même couleur, qui, retirées du liquide et séchées, acquièrent une teinte verte métallique. La dissolution, mêlée d'alcool, est d'un beau rouge, et quand on l'évapore elle donne, mais en petite quantité, des cristaux d'un sel parfaitement semblable à celui qui s'est précipité.

Si l'on mêle une dissolution de sulfomolybdate potassique qui ne soit pas trop étendue, avec une quantité d'acide fort inférieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer ce sel, elle change de couleur et devient plus foncée, sans qu'il s'en précipite rien. Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle commence par se prendre en gelée, puis elle se dessèche en une masse brillante, d'un gris noirâtre. Ce phénomène tient à la formation d'un sur-sulfomolybdate, que l'on obtient à l'état d'isolement en mêlant la dissolution du sulfomolybdate neutre avec de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'elle rougisse le papier de tournesol. Cet acide ne décompose pas, lorsqu'il est étendu d'eau, le bisulfomolybdate; mais l'acétate potassique prend, dans la dissolution, la place de la plus grande partie de ce sel. C'est une poudre d'un jaune foncé, tirant sur le brun, qui, quand on la lave, se dissout peu à peu, en communiquant une teinte jaune à l'eau. Desséchée, elle est noire, mais douée d'un brillant métallique à reflet grisâtre. L'eau bouillante la dissout complètement; la dissolution est d'un jaune

foncé, et laisse, quand on l'évapore, une masse fendillée, qui forme une poudre grossière, brillante, d'un gris noirâtre.

Si l'on chauffe des cristaux de sulfomolybdate potassique dans une atmosphère qui ne contienne point d'oxygène, par exemple dans du gaz hydrogène, le sel devient gris, sans qu'il se forme un sublimé ou qu'il se dégage un gaz. Si ensuite on le fait dissoudre dans l'eau, il reste du sulfure molybdique gris, et la portion dissoute a une très-belle couleur orange. Mais la décomposition n'est qu'incomplète. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne de beaux cristaux, qui sont d'un rouge rubis, vus par transparence, et verts par réflexion; ils consistent en sulfomolybdate neutre, autour duquel se forme une efflorescence saline jaune; qui ne tarde pas à devenir toute blanche.

Composé de sulfomolybdate et de nitrate potassiques. Si l'on mêle ensemble des dissolutions de parties égales de nitrate et de sulfomolybdate potassiques, et qu'on les abandonne à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux verts et doués de l'éclat métallique, qui ressemblent beaucoup au sulfomolybdate, mais qui sont un sel double, composé des deux sels employés pour le produire, et qui, lorsqu'on les chauffe, brûlent comme de la poudre à canon.

Hypersulfomolybdate potassique, K_2Mo . Dans une de mes expériences, j'ai obtenu ce sel cristallisé. Une dissolution un peu étendue de molybdate potassique, contenant beaucoup de bimolybdate, avait été décomposée par le gaz sulfure hydrique, et la liqueur concentrée par la distillation. Quand l'ébullition fut entravée par la grande quantité de précipité qui s'était formé, on laissa refroidir la liqueur; des grains cristallins, pesants et d'un rouge rubis, parurent alors dans le précipité. Ces grains sont très-petits. En les examinant au microscope, on voit que ce sont des paillettes rectangulaires et transparentes, rouges rubis, marquées de stries très-serrées et transversales, sur leur face la plus longue. A la température ordinaire, ils sont absolument insolubles dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et la potasse caustique; mais, avec le secours de l'ébullition, ils se dissolvent dans l'eau, et produisent ainsi une liqueur d'un beau rouge, de laquelle l'hypersulfure molybdique est précipité par l'acide chlorhydrique. Au rouge naissant ils donnent, en décrépitant un peu, de l'eau et de légères traces de soufre et de sulfure hydrique; après quoi ils

deviennent d'un gris brillant. L'eau n'en extrait alors que du quadrisulfure de potassium, qui est précipité en blanc par l'acide chlorhydrique. La portion non dissoute est du sulfure molybdique, qui a conservé la forme des paillettes cristallines.

Lorsqu'on étend d'eau une dissolution de sulfomolybdate potassique avec excès de sulfide molybdique, et qu'on l'expose ensuite à une température de +60 à +80 degrés, la liqueur, qui est d'un brun foncé, est tout à fait troublée par une matière pulvérulente plus claire, qui, peu à peu, gagne le fond du vase. Cette matière est la même combinaison, formée par l'action de l'air, et, par conséquent, sans précipitation simultanée de sulfure molybdique. Reçue sur un filtre et séchée, elle offre une masse cohérente, fauve, qui consiste en une agglomération de petits points cristallins à éclat soyeux. Ce sel est dissous avec une difficulté extrême par l'eau froide, à laquelle il communique une couleur jaune pâle; mais il se dissout dans l'eau à +80 degrés, et la colore en rouge. La liqueur ne dépose rien par le refroidissement. Elle donne, quand on l'évapore, une masse rouge, transparente, nullement cristalline, que l'eau froide ne dissout point, même après plusieurs jours de contact avec elle, qui se ramollit seulement et se détache du verre par suite de cette immersion, mais qui se dissout de suite lorsqu'on chauffe l'eau. On obtient également le sel sous cette forme de poussière cristalline, en versant du sulfhydrate potassique sur de l'hypersulfide molybdique encore humide : au premier abord, une certaine quantité de sulfide semble être dissoute, mais elle ne tarde pas à se déposer en même temps que la masse se réduit peu à peu en une poudre orangée, et que la liqueur devient presque incolore. Si l'hypersulfide molybdique contenait en mélange du sulfide molybdique, celui-ci se dissoudrait en rouge, et resterait dans la dissolution, ce qui donne un moyen facile de séparer ces deux degrés de sulfuration. S'il restait un peu d'hypersulfomolybdate dans la dissolution, ce qui arrive particulièrement lorsque celle-ci est étendue, ce corps se déposerait par l'effet de la concentration à une douce chaleur. — J'ai déjà parlé (t. II, p. 338) de la préparation de ce sel par l'ébullition dans un appareil distillatoire, par le lavage du précipité avec de l'eau froide, et sa dissolution dans l'eau bouillante; la liqueur évaporée donne le sel sous forme d'une masse extractive, rouge et transparente.

La dissolution, qui, lorsque l'ébullition est achevée, passe au travers du filtre sur lequel on a rassemblé l'hypersulfomolybdate précipité, est transparente et d'une très-belle couleur orange. Elle contient alors, outre une certaine quantité de sulfomolybdate non décomposé, les nouvelles combinaisons qui se sont produites pendant l'ébullition, savoir, de l'hypersulfomolybdate, de l'hyposulfite et du molybdate potassiques. Par l'évaporation, elle donne un sirop orange qui, desséché à l'aide de la chaleur, se réduit en une masse d'un rouge cinabre; abandonnée au repos à l'air libre, cette masse offre un amas de particules salines qui paraît tout rouge à l'œil nu, mais où le microscope fait découvrir des cristaux incolores, jaunes et rouges, mêlés ensemble. Ce sel contient à peine plus d'un tiers de la quantité de molybdène qui, avant l'ébullition, se trouvait combiné avec la base.

Sulfotungstate potassique, $\overset{\overset{\text{K}}{\cdot}}{\underset{\cdot}{\text{W}}}$. La meilleure manière de l'obtenir consiste à décomposer une dissolution saturée de tungstate potassique neutre par le gaz sulfide hydrique. On abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution, qui a une belle couleur orange, et cristallise en prismes quadrilatères plats, d'un rouge pâle. Ce sel ne contient point d'eau de cristallisation. On peut, à l'abri de l'air, le fondre sans qu'il se décompose. La masse fondue est d'un brun foncé, et orange après le refroidissement; elle se dissout dans l'eau sans laisser de résidu. Le sulfotungstate potassique est très-peu soluble dans l'alcool, à l'aide duquel on peut le précipiter de sa dissolution aqueuse, d'où cependant il ne se dépose qu'au bout de quelque temps, en petits prismes déliés et d'un rouge cinabre.

Composé de sulfotungstate et d'oxytungstate potassiques, $\overset{\overset{\text{K}}{\cdot}}{\underset{\cdot}{\text{W}}}$ + $\overset{\overset{\text{K}}{\cdot}}{\underset{\cdot}{\text{W}}}$. En préparant le sulfotungstate potassique neutre par la décomposition de l'oxytungstate dissous au moyen du sulfide hydrique, on obtient quelquefois un autre sel, si la décomposition n'est pas complète, et après l'évaporation de la liqueur; ce sel est, non plus rouge, mais jaune citron, et contient de l'eau chimiquement combinée. On l'obtient toujours en faisant chauffer un mélange intime de tungstate potassique et de soufre dans des vaisseaux fermés. Ce sel se dissout dans l'eau, avec laquelle il donne une dissolution d'une couleur jaune pure. Par l'évaporation spontanée, il cristallise en tables rectangulaires d'un jaune citron pur. Il contient 2 atomes, ou 4,69 pour cent d'eau de cristallisa-

tion, que la chaleur lui fait perdre. Fondu à l'abri du contact de l'air, il n'éprouve point d'altération. L'alcool ne le précipite pas de sa dissolution dans l'eau, qui elle-même ne précipite pas les sels manganoux, comme fait celle du sulfotungstate décrit en premier lieu.

De l'union du *sulfotungstate* et du *nitrate potassiques* résulte un sel double fort remarquable, qu'on obtient en dissolvant ensemble deux parties du sulfosel et une de l'oxysel, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Ce sel double forme de gros cristaux transparents, d'un rouge rubis, dont la forme est un peu compliquée. Il ne contient point d'eau de cristallisation, et il est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite, à l'état cristallin, de sa dissolution aqueuse. Quand on le chauffe, il détone comme la poudre à canon, et donne un résidu gris, duquel l'eau extrait le sel double précédent, en laissant du sulfure tungstique gris.

La dissolution de ce sel n'est point précipitée par un grand nombre de dissolutions qui précipitent le sulfotungstate simple; et lorsque la décomposition a lieu, il ne se produit pas de sel double, en sorte que nul autre sulfotungstate n'a pu être combiné avec le nitrate de sa base. La dissolution de ce sel, mêlée avec un acide, dégage du gaz sulfide hydrique, et donne un précipité de sulfide tungstique; et c'est seulement lorsqu'on traite le sel sec par un acide concentré, qu'il fournit de l'oxyde nitrique. Sa composition est représentée par la formule $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{W}} + \overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$.

Sulfotantalate potassique. On l'obtient en faisant fondre, à l'abri du contact de l'air, le sulfure tantalique avec de l'hydrate potassique solide: il se produit du tantalate et du sulfotantalate potassiques. La masse fondue est d'un jaune orange foncé et transparente; mais elle noircit par le refroidissement. L'eau en enlève l'hydrate potassique, et laisse le sulfure tantalique non dissous. Le sulfure potassique contenu dans le sulfosel réduit en même temps l'acide tantalique de l'oxysel, pour le transformer en sulfure tantalique. Au contact de l'air, la masse fondue se décompose en tantalate et en persulfure potassiques.

Sulfostannate potassique, $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$. On l'obtient en dissolvant le sulfure stannique dans du sulphydrate potassique, avec la précau-

tion de ne pas employer le sulfure stannique en excès. Lorsqu'on évapore la solution dans le vide, le sel se dépose en cristaux incolores ou jaunâtres, très-solubles dans l'eau. Une lessive de potasse dissout le sulfure stannique en un mélange de stannate et de sulfostannate potassiques. Lorsqu'on fait digérer le sulfostannate potassique avec le sulfure stannique, le sel se décompose : il se précipite du sesquisulfure stannique brun, et la liqueur ne renferme à la fin que du persulfure potassique. Si l'on traite ensuite le sesquisulfure par une lessive de potasse, il se dissout du sulfure stannique, pendant qu'il reste du sulfure d'étain noir.

Sulfaurate potassique. On l'obtient en dissolvant du sulfide aurique dans une solution de sulfure potassique. On se le procure aussi en faisant fondre de l'or très-divisé avec du carbonate potassique et du soufre; mais, dans ce cas, il est souvent mêlé de foie de soufre. La solution est brune; on n'en a pas encore retiré le composé sous forme solide; on l'emploie, en dissolution, pour la dorure par voie hydroélectrique.

Sulfoferrate potassique. Comme le sel précédent, on ne le connaît que sous forme de dissolution. Le peu de renseignements que nous avons sur ce sel ont été déjà communiqués à l'article *Sulfide ferrique*, dans le tome II, page 689.

2. Sels de sodium.

Les sels de sodium ont beaucoup de ressemblance avec ceux de potassium, relativement à la saveur et au manque de couleur, et parfois aussi sous le rapport de la forme cristalline. Ils contiennent, la plupart du temps, une grande quantité d'eau de cristallisation, et beaucoup d'entre eux sont efflorescents. On ne possède aucun signe caractéristique qui puisse faire reconnaître la présence du sodium dans un sel; mais on conclut que c'est lui qui s'y trouve, quand les réactifs n'indiquent point la présence du potassium, de l'ammonium et du lithium, et que la dissolution du sel n'est pas précipitée par le carbonate potassique (1). Pour se convaincre pleinement de la présence de la soude, il faut la séparer de l'acide auquel elle est unie, puis la combiner avec l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, ou tout autre acide avec lequel elle forme des sels bien caractérisés.

(1) Voyez plus loin les articles *Silicofluorure* et *Antimoniate sodiques*.

A. *Sels haloïdes de sodium.*

Chlorure sodique (muriate de soude, sel marin), NaCl . Il est plus répandu dans la nature qu'aucun autre sel soluble. On le trouve tantôt sous forme solide (sel gemme), constituant des couches puissantes, et faisant l'objet d'une exploitation particulière, comme à Wieliczka en Pologne, à Halle en Prusse, à Norwich en Angleterre, etc. ; tantôt en dissolution dans les sources, les fontaines et les eaux de l'Océan. Toutes nos eaux de source ordinaires contiennent une plus ou moins grande quantité de sel marin. On en consomme des quantités énormes pour les usages les plus variés. Là où l'on ne le rencontre pas à l'état solide et sec, on le retire de ses dissolutions par l'évaporation. Cette opération s'applique aux eaux de la mer, dans le midi de l'Europe surtout, et principalement sur les côtes de la Méditerranée, dont les eaux sont plus salées que celles de l'Océan. A cet effet, on retient l'eau, pendant la marée, par des espèces de digues, et on la laisse évaporer lentement au soleil. Là où l'on retire le sel des eaux de fontaines salées, appelées *salines*, l'évaporation se fait à l'aide de l'ébullition : cependant, si ces eaux ne sont pas naturellement assez concentrées, et dans le but d'épargner le combustible, on les concentre préalablement à l'air libre, dans des bâtiments de *gradation*. Ce sont des édifices élevés, formés d'échafaudages, dont les parois sont en fagots de petits rameaux, sur lesquels on fait tomber le liquide. L'eau de la saline, élevée au moyen de pompes, est répandue ainsi sur la plus grande surface possible, et s'évapore avec beaucoup de rapidité. Lorsqu'on trouve, après l'avoir fait tomber plusieurs fois du haut du bâtiment, qu'elle a acquis un certain degré de concentration, on la fait bouillir dans des chaudières en fer jusqu'à ce que le sel cristallise.

Le sel obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés n'est pas pur, car il contient du chlorure calcique, et surtout du chlorure magnésique, auxquels il doit la propriété de s'humecter à l'air. Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, il faut le dissoudre dans de l'eau, et y verser du carbonate sodique en dissolution bouillante, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; après quoi on filtre la liqueur et on l'évapore, afin qu'elle cristallise. Cependant, le sel est presque toujours assez pur pour les besoins de l'économie

domestique ; et quand on le destine aux usages culinaires , on le purifie par la calcination , qui décompose le chlorure magnésique et détruit le principe colorant. On le fait ensuite redissoudre dans l'eau et cristalliser.

Le sel marin cristallise en cubes , dont les faces latérales présentent souvent des espèces d'escaliers creusés vers le centre du cube. Son poids spécifique est 2,15. Il est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Il exige de la première $2 \frac{14}{17}$, et de la seconde $2 \frac{13}{17}$ pour se dissoudre ; en sorte qu'il ne cristallise pas par le refroidissement , mais seulement par une évaporation prolongée. D'après les expériences de *Gay-Lussac*, 100 parties d'eau en dissolvent 36 de sel marin à + 14 degrés , 37 à + 60 degrés , et 40,38 à + 109°,7, point d'ébullition de la dissolution saturée. A zéro , l'eau en dissout un peu plus qu'à + 14 degrés. *Fuchs* prétend que les nombres qui viennent d'être indiqués se rapportent à un sel marin mêlé d'un peu de chlorure magnésique ; d'après ses expériences , le sel parfaitement pur est également soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude , et une partie n'en exige que 2,7 d'eau pour se dissoudre ; ou , en d'autres termes , 100 parties d'eau en dissolvent 37 de sel marin , c'est-à-dire que la dissolution saturée renferme 0,27 de son poids de sel. L'eau de la dissolution contient exactement dix-huit fois autant d'oxygène qu'il en faudrait au sodium pour se convertir en soude. D'après les expériences soignées de *Poggiale*, la solubilité du sel marin pur dans l'eau se comporte de la manière suivante , à des températures différentes :

100 parties d'eau dissolvent :

A — 15°	32,73 parties de sel marin.
10°	33,49
5°	34,22
0°	35,52
+ 5°	35,63
9°	35,74
14°	35,87
25°	36,13
40°	36,64
50°	36,98
60°	37,25
70°	37,88

A 80°	38,22 parties de sel marin.
90°	38,87
100°	39,61
109°,7	40,35

Quand on expose une dissolution saturée de sel marin à un froid de — 10 à — 15 degrés, le sel cristallise en tables hexagonales, qui ont deux côtés plus larges que les autres. Alors il contient, d'après *Fuchs*, une quantité d'eau de cristallisation égale à 61,69 pour cent de son poids, ou 6 atomes; mais, d'après *Mitscherlich*, la proportion d'eau ne s'élève qu'à 38,02, ou 4 atomes. Si l'on recueille les cristaux sur du papier gris, ils ne subissent aucune altération à cette température; mais pour peu que la température s'élève, ils s'altèrent et se mouillent, le papier absorbe l'humidité, et il reste un squelette salin, qui conserve encore les contours extérieurs, mais dans lequel la loupe fait apercevoir un agrégat de petits cubes, qui se séparent au moindre contact. *Ehrenberg* et *Frankenheim* ont montré qu'en examinant sous le microscope une goutte de dissolution de sel marin au moment où elle cristallise, on voit que les premiers cristaux qui se forment, même à la température ordinaire de l'air, constituent des tables hexagonales, mais que celles-ci se transforment bientôt, et ne laissent plus que des cristaux cubiques anhydres.—Le sel marin est très-soluble dans l'esprit-de-vin, mais il l'est fort peu dans l'alcool anhydre. Le sel cubique ne contient pas d'eau de cristallisation. Jeté sur des charbons ardents, il décrépité, à cause de l'eau interposée entre ses molécules. Celui qu'on tire du sein de la terre ne contient point d'eau de décrépitation, et ne petille point. On rencontre à *Wieliczka* une espèce de sel gemme qui, en se dissolvant dans l'eau, décrépité vivement, ce qui lui a fait donner le nom de *sel décrépitant*. Ce sel présente, d'après les recherches de *Dumas* et de *H. Rose*, de petites cavités, dans lesquelles se trouve emprisonné un gaz fortement comprimé. Tant que la force de cohésion n'est pas vaincue par la tension du gaz, celui-ci reste emprisonné; mais dès que les parois de ces cavités s'amincissent pendant la dissolution, le gaz les brise à la fin avec une faible détonation, et en lance quelquefois des fragments hors de la liqueur. Suivant *Rose*, ce gaz est un mélange, en centièmes, de 23,98 hydrogène, 17,07 gaz oxyde carbonique, et 59,15 gaz carbure hydrique, CH^4 ; le sel gemme en question donne ainsi jusqu'à la moitié de son vo-

lume de ce mélange gazeux. Le sel marin n'entre en fusion qu'à une température élevée, et à une plus forte chaleur encore il se volatilise. Quand on le fond avec de la silice ou de l'argile ferrifère, il se décompose : la soude se fond avec la silice ou l'argile, et le chlore se volatilise avec le fer. C'est là-dessus que se fonde l'art de vernir la poterie : on jette du sel marin dans le four, où la chaleur le réduit en vapeur, laquelle est condensée par la poterie, dont la surface se vitrifie, tandis qu'il se volatilise de l'acide chlorhydrique et du chlorure de fer.

Sulfate de chlorure sodique, $\text{Na Cl} + \overset{\text{S}}{\text{S}}^{\text{O}}_4$. On l'obtient de la même manière que le sel potassique correspondant, et il a des propriétés analogues.

Le *chromate de chlorure sodique*, $\text{Na Cl} + 2\overset{\text{Cr}}{\text{C}}_2$, s'obtient comme le sel potassique correspondant. Il est déliquescent, et se comporte, du reste, comme ce dernier sel.

Bromure sodique, Na Br . On l'obtient de la même manière que le bromure potassique ; il ressemble au sel marin. Quand on le fait cristalliser à une température supérieure à celle de $+30$ degrés, il donne des cristaux cubiques anhydres ; mais au-dessous de cette température il donne des tables hexagonales qui contiennent, d'après *Mitscherlich*, 26,37 pour cent, ou 4 atomes d'eau de cristallisation.

Iodure sodique, Na I . On le trouve dans l'eau mère qui reste après la préparation de la soude de varech ; mais on ne peut l'obtenir pur que par la dissolution de l'iode dans la soude caustique, en procédant d'ailleurs comme pour la préparation de l'iodure potassique. Mais comme, pendant cette opération, une petite partie de sodium échange l'iode contre l'oxygène et donne un résidu alcalin, on a préféré, pour préparer le sel en question, employer l'iodure de fer ou de zinc, d'après le procédé indiqué pour la préparation de l'iodure potassique. Les cristaux sont des tables hexagonales, et contiennent 4 atomes ou 20,23 pour cent d'eau, ce qui ne les empêche pas de tomber en déliquium à l'air. Au-dessus de $+50$ degrés, il cristallise en cubes anhydres. Par l'action de la chaleur, le sel anhydre entre aisément en fusion, mais il perd, au contact de l'air, un peu d'iode, acquiert une saveur alcaline, et réagit à la manière des alcalis. A la chaleur rouge, il est volatil, mais beaucoup moins que l'iodure potassique ; 100 parties d'eau à $+14$ degrés en dissolvent 173 de ce sel. Il est soluble dans l'al-

cool. — L'iodure sodique, semblable à l'iodure potassique, se combine avec de plus fortes proportions d'iode; mais ces combinaisons n'ont pas été particulièrement étudiées.

Fluorures sodiques. a. Fluorure neutre (fluatè de soude), Na F. On obtient très-facilement ce sel, non-seulement en neutralisant l'acide fluorhydrique pur par la soude, mais encore en mêlant 10 parties de fluorure silicosodique avec 11,2 de carbonate sodique anhydre, et assez d'eau pour réduire le tout en une bouillie peu épaisse. On fait bouillir ensuite le mélange, qui dégage du gaz acide carbonique, et se prend en une masse solide. On laisse refroidir celle-ci, on la pulvérise, et on la fait bouillir avec une plus grande quantité d'eau, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Si l'on mettait plus d'eau pour opérer la décomposition, on obtiendrait l'acide silicique sous forme de gelée, état dans lequel il se dissout en grande quantité pendant le lavage, et altère la pureté du sel. On filtre la liqueur, et on l'évapore. Par une lente évaporation, la dissolution donne des cristaux cubiques réguliers, qui se déposent au fond du vase; et si la concentration a lieu d'une manière plus rapide, il se forme une croûte à la surface de la liqueur. Pendant la cristallisation par une lente évaporation, le sel produit ce phénomène de scintillation dont j'ai parlé à l'occasion du sulfate potassique. L'évaporation doit avoir lieu dans des vaisseaux métalliques, parce que ce sel, comme le sel potassique, attaque le verre. A un certain degré de concentration, la liqueur prend une teinte opaline; on l'évapore alors jusqu'à siccité, on expose le résidu à une légère chaleur rouge, afin de rendre insoluble l'acide silicique qui peut s'y trouver; on le redissout dans l'eau, et on fait de nouveau cristalliser le sel. Le fluorure sodique cristallise toujours en cubes quand il est pur, et en octaèdres lorsque la dissolution contient du carbonate sodique. Si le sel a été produit par la calcination du fluorure silicosodique, il donne, après la dissolution et l'évaporation, des cristaux rhomboédriques, opalins, qui deviennent cubiques quand on les fait cristalliser de nouveau. Lorsqu'on dissout le sel préalablement calciné dans l'eau, et qu'on l'y fait cristalliser par une évaporation prolongée, on voit souvent apparaître des étincelles jaune clair, surtout en agitant la liqueur, afin de faciliter la formation des cristaux qui se déposent. Ce sel est très-peu fusible, et coule moins facilement que le verre. Il n'est pas plus soluble dans l'eau bouillante que

dans l'eau froide, en sorte que sa dissolution bouillante ne dépose rien par le refroidissement; 100 parties d'eau en dissolvent 4 de fluorure sodique, c'est-à-dire qu'une partie de sel en exige 25 d'eau pour se dissoudre. Cependant on ne peut obtenir la dissolution, à ce degré de concentration, qu'en l'évaporant jusqu'au point de cristallisation. Quand elle a été évaporée jusqu'à ce qu'il se forme à la surface une pellicule, elle contient une partie de sel sur 23 d'eau. Le fluorure sodique se dissout avec une telle lenteur, que quand on ne le réduit pas en poudre extrêmement fine, il est difficile de l'obtenir dissous. L'alcool ne dissout que des traces de ce sel. Le fluorure sodique dissout, par la fusion, de l'acide silicique, avec lequel il est plus fusible que pris isolément; mais cet acide ne le décompose pas, et les deux corps peuvent être ensuite séparés l'un de l'autre par le moyen de l'eau.

b. Fluorure sodique acide (fluatide acide de soude), $\text{NaF} + \text{HF}$. On obtient ce sel en sursaturant d'acide fluorhydrique le fluorure neutre. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout bien mieux dans l'eau bouillante, en sorte que sa dissolution saturée bouillante dépose, par le refroidissement, la plus grande partie du sel qu'elle contenait, et qui prend la forme de très-petits cristaux. Par une évaporation lente et spontanée, le sel donne des cristaux rhomboédriques plus réguliers. Chauffés, ces cristaux abandonnent de l'acide fluorhydrique, et deviennent d'un blanc laiteux, mais sans perdre leur forme. Ils ne contiennent point d'eau, et laissent 68,1 pour cent de leur poids de fluorure sodique. Si on les mêle et qu'on les chauffe avec de l'oxyde plombique, on obtient une quantité d'eau égale à 14,4 pour cent de leur poids; elle est produite par l'hydrogène de l'acide et l'oxygène de l'oxyde plombique.

Borate de fluorure sodique, $3\text{NaF} + \text{H}_3\text{B}$. On l'obtient en dissolvant dans l'eau bouillante ensemble 3 atomes de fluorure sodique et 1 atome d'acide borique, et abandonnant la solution à une évaporation lente à une douce chaleur: le sel cristallise jusqu'à la dernière goutte de la liqueur. Les cristaux sont petits, et leur forme appartient au système rhomboïdal. Ils ne s'effleurissent pas par la chaleur. Soumis à la fusion, le sel développe un peu de perfluorure borique.

Fluorure boricosodique (fluoborate de soude), $\text{NaF} + \text{BF}_3$. La meilleure manière de l'obtenir consiste à combiner le fluorure so-

dique avec de l'acide hydrofluoborique. Il donne, par le refroidissement de la liqueur, des cristaux transparents, qui affectent la forme de gros prismes rectangulaires à sommets tronqués transversalement. Sa saveur est faible, amère, et légèrement acidule; il rougit fortement le papier de tournesol. Il ne contient point d'eau de cristallisation, est très-soluble dans l'eau, et se dissout en petite quantité dans l'alcool. Il entre en fusion au-dessous de la chaleur rouge, et les cristaux conservent leur transparence jusqu'au moment où ils fondent. Il est difficile de le décomposer par la calcination, et il faut pour cela un feu très-intense et soutenu.

Fluorure silicosodique (fluosilicate de soude), $3\text{Na F} + 2\text{Si F}^3$. On le prépare comme le sel potassique, auquel il ressemble complètement par son aspect. Du reste, il se présente sous forme de grains plus gros, se dépose plus facilement, et ne réfléchit pas les couleurs de l'arc-en-ciel; mais, tant qu'il est humide, il paraît gélatineux, et se transforme, par la dessiccation, en une poudre farineuse très-fine. Sous un grossissement de 200 fois, on voit que le sel précipité, malgré son aspect gélatineux, se compose de cristaux réguliers, ce qui le distingue du sel potassique, qui est amorphe. On peut aussi mettre cette circonstance à profit pour découvrir de très-petites quantités de sels de soude dans les sels de potasse. Il est plus soluble que le sel potassique, et beaucoup plus dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; mais sa solubilité n'est pas augmentée par un excès d'acide. Si l'on évapore une dissolution qui a été saturée au point d'ébullition, on obtient de petits cristaux brillants, qui, vus au microscope, présentent la forme de prismes hexaèdres terminés par des surfaces planes. Il ne renferme point d'eau de cristallisation, entre en fusion au-dessous du rouge, abandonne le fluorure silicique plus facilement que le sel potassique, et redevient solide à mesure que le fluorure se dégage.

Fluorure titanicosodique. Il est très-soluble dans l'eau, cristallise difficilement, et forme la plupart du temps une croûte saline irrégulière.

Fluorure tantalicosodique. Il ressemble au précédent. Par l'ébullition, il se décompose, et abandonne une poudre blanche.

Fluorure molybdicosodique. *Fluorure tungsticosodique*. Ils sont très-solubles dans l'eau, et difficiles à obtenir en cristaux réguliers.

Cyanure sodique, Na Gy. On le prépare de la même manière que le cyanure potassique, dont il partage en général les propriétés. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et très-difficile à obtenir en cristaux réguliers, parce que la liqueur évaporée se prend ordinairement en masse.

Rhodanure sodique (sulfocyanure sodique), NaC⁶N²S². On l'obtient par le même procédé que le sel potassique. Sa dissolution concentrée et chaude donne, par le refroidissement, des cristaux rhomboédriques, qui s'humectent à l'air. Il est anhydre et soluble dans l'alcool, où on l'obtient le mieux cristallisé.

Mellanure sodique, Na + C⁶N³. On l'obtient le mieux par la décomposition du mellanure barytique à l'aide du carbonate sodique. Il cristallise en aiguilles blanches, d'un éclat soyeux, contenant de l'eau. Il est très-soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

B. *Oxyels de sodium.*

Sulfates sodiques. a. Sulfate neutre (sel de *Glauber*), Na² S². Ce sel est très-répandu dans la nature. On l'obtient aussi, comme produit accessoire, dans plusieurs opérations techniques. Il peut exister sous forme cristalline, avec ou sans eau. Une dissolution saturée de sulfate sodique étant exposée à une température de +33 à +40 degrés, et abandonnée à elle-même, donne peu à peu de très-gros cristaux, qui ne contiennent point d'eau. Leur poids spécifique est = 2,6313. Le sel fond à une forte chaleur rouge, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline feuilletée. En refroidissant la solution saturée à chaud, de manière qu'elle commence à cristalliser entre +15° et +30°, le sel cristallise en prismes contenant le maximum d'eau, et d'un poids spécifique de 1,35. Ces cristaux sont transparents, et acquièrent parfois un volume extraordinaire. Sa saveur, d'abord fraîche, finit par devenir amère. Il s'effleurit à l'air, et s'y convertit en une poudre blanche, en perdant 55,76 pour cent, ou 10 atomes d'eau de cristallisation. Si l'on verse sur cette poudre une quantité d'eau équivalente précisément à celle qu'elle a abandonnée, elle se prend, au bout de quelque temps, en une masse saline. Le sel hydraté commence déjà, à +33°, à fondre; et à +37°,5 il est complètement liquéfié, mais en même temps il se dépose une partie de sel anhydre. Le sel anhydre ne fond qu'à une

forte chaleur rouge. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 12; à + 18 degrés, 48; à + 25 degrés, 100; à + 32 degrés, 270; à + 33 degrés, 322. Si l'on fait chauffer davantage une dissolution saturée à cette dernière température, la faculté dissolvante de l'eau diminue, et le sel se dépose, de manière qu'à + 50 degrés 100 parties d'eau n'en contiennent plus que 262 de sulfate. Si l'application de la chaleur se fait très-lentement, il cristallise du sel anhydre. Lorsqu'une solution de sulfate sodique cristallise au-dessous de + 12°, par exemple à + 7°, le sel prend une forme différente : il cristallise en pyramides quadrilatères ou en pyramides quadrilatères plates, à sommet dièdre. Il ne renferme alors que 8 atomes, ou 50 $\frac{1}{4}$ pour cent d'eau. Cette cristallisation présente cela de particulier, que les cristaux, lorsque la température de la liqueur dépasse + 15°, deviennent d'un blanc laiteux, pendant que le sel se convertit en un mélange de sel anhydre et de sel contenant 10 atomes d'eau de cristallisation. Lorsqu'on décante la liqueur avant que ce phénomène n'ait eu lieu, il est difficile de retirer les cristaux sans qu'ils éprouvent l'altération signalée; car dès qu'ils viennent à être touchés, ils commencent à s'altérer à partir du point touché; et cette altération, accompagnée d'un faible dégagement de chaleur, gagne ensuite toute la masse. Le sulfate sodique est insoluble dans l'alcool; à l'état effleuré, il dépouille ce liquide de l'eau qui s'y trouve mêlée, de manière qu'on peut s'en servir pour le concentrer jusqu'à un certain degré. 1000 parties d'alcool de 0,85 n'en dissolvent qu'une faible trace; l'alcool de 0,872 en dissout 0,7 parties de + 12° à + 15°; il en dissout 3,8 parties, si son poids spécifique est = 0,905.

Lorsqu'on dissout le sulfate sodique dans un poids égal au sien d'eau bouillante, en se servant pour cela d'une bouteille de Florence, qu'on bouche et qu'on laisse refroidir après que l'air en a été chassé par les vapeurs aqueuses, le sel ne cristallise point; mais si l'on ouvre la bouteille, et qu'on y laisse pénétrer l'air, il cristallise en peu d'instant. Cette circonstance a fait présumer que les sels cristallisaient plus facilement sous la pression de l'air; mais *Gay-Lussac* a prouvé que la pression atmosphérique n'exerce aucune influence à cet égard, puisqu'il suffit qu'on fasse arriver dans la bouteille la plus petite bulle d'air pour déterminer la cristallisation; d'ailleurs, ce phénomène ne se présente pour aucun autre sel. Si, au lieu de boucher la bouteille, on verse sur la dis-

solution, pendant qu'elle bout, une couche d'huile de térébenthine, qui s'oppose à l'accès de l'air, il ne se forme point de cristaux; mais dès qu'on introduit dans la liqueur un corps étranger solide, par exemple un tube de verre, la cristallisation commence aussitôt, comme par enchantement.

Depuis que l'on a commencé à faire un fréquent emploi du sel de *Glauber* pour la fabrication du carbonate sodique, de même que pour celle du verre, la préparation de ce sel en grand est devenue un objet d'industrie. C'est surtout en France que l'on se procure beaucoup de sulfate sodique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique, et la plupart du temps on n'utilise pas l'acide chlorhydrique qui se dégage. A Fahlun, on tire ce sel de l'eau des mines et de l'eau mère qu'on obtient dans la fabrication du vitriol de fer; on mêle ces liquides, en proportions exactes, avec du sel marin, on les évapore à siccité, et on fait rougir le résidu. L'eau des mines tient en dissolution plusieurs sulfates métalliques, principalement du sulfate de fer, qui décomposent le sel marin à l'aide de la chaleur rouge, et le font passer à l'état de sulfate sodique, tandis qu'ils se trouvent convertis en chlorures; une partie de ceux-ci se volatilise, une autre partie abandonne le chlore et absorbe de l'oxygène de l'air. On dissout dans l'eau bouillante la masse saline calcinée, et on la fait cristalliser; après quoi on chasse l'eau de cristallisation par la chaleur. On a aussi proposé de griller ensemble de la pyrite de fer, du charbon pulvérisé et du sel marin, pour obtenir ainsi du sel de *Glauber*; mais je ne sache pas que ce procédé ait donné nulle part des résultats qui aient assuré le succès de l'entreprise.

Le sulfate sodique est assez fréquemment employé en médecine comme un doux laxatif.

b. Bisulfate sodique, NaS^{O}_2 . On l'obtient en versant 7 parties d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,85 sur 10 parties de sulfate neutre anhydre, et faisant fondre le sel à une douce chaleur, en ayant soin d'éviter que la masse ne s'échappe par-dessus les bords du vase. L'ébullition qu'elle éprouve est produite par le dégagement de l'eau contenue dans l'acide sulfurique. On continue à chauffer jusqu'à ce que, arrivé au rouge brun, le sel soit en fusion tranquille; alors on le laisse refroidir. Ce sel est très-soluble dans l'eau. Il se dissout dans le double de son poids d'eau froide, et dans une quantité moins considérable d'eau bouillante.

Sa dissolution, saturée au point d'ébullition, donne, par le refroidissement, des cristaux prismatiques. Ce sel renferme, d'après *Mitscherlich*, 19,5 pour cent d'eau, et se compose de $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{H}}\ddot{\text{S}} + 2\ddot{\text{H}}$. Selon *Wittstein*, il y a 3 atomes d'eau de cristallisation. Les cristaux s'altèrent, suivant *Wittstein*, peu à peu à l'air : ils en attirent l'humidité, sans tomber en déliquium. Le papier brouillard sur lequel on les place s'imbibe d'une solution aqueuse de bisulfate et d'acide sulfurique, et laisse du sel neutre. On a prétendu que ces cristaux s'humectent à l'air ; s'il en est réellement ainsi, ce ne pourra être qu'un sel contenant un plus grand excès d'acide. Le sel anhydre est utilisé pour la préparation de l'acide sulfurique anhydre, qui se dégage par la distillation à la chaleur rouge. Mais le sel employé à cet effet doit avoir été préparé par la fusion du sel neutre anhydre avec l'acide sulfurique concentré, dont l'excès s'en va à l'état de vapeur au rouge commençant. Car le sel obtenu par voie humide au moyen de la cristallisation ne donne, d'après *Mitscherlich*, que de l'acide sulfurique hydraté.

Suivant le même chimiste, on obtient un autre sel acide, en dissolvant ensemble 2 atomes de sulfate neutre et 1 atome d'acide sulfurique dans un peu d'eau bouillante; la liqueur saturée donne, par le refroidissement, des cristaux réguliers, composés de $3\text{Na}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{H}}\ddot{\text{S}} + 2\ddot{\text{H}}$. Ce sel cristallise quelquefois avec moins d'eau. Selon *Heumann* et *Wittstein*, il s'altère par l'humidité de l'air de la même manière que le bisulfate ordinaire, mais en laissant une plus grande quantité de sel neutre.

Sulfite sodique, $\text{Na}\ddot{\text{S}}$. On obtient ce sel en saturant du carbonate sodique par de l'acide sulfureux. Si l'on ajoute une assez grande quantité de ce dernier pour que la liqueur rougisse sensiblement le papier de tournesol, et qu'ensuite on l'évapore, il cristallise un sel qui ne rougit point le papier de tournesol, mais qui, par la conversion de l'acide sulfureux en acide sulfurique, devient du bisulfate sodique. Si l'on ajoute à ce sel autant de soude qu'il en contenait déjà, on obtient, après l'évaporation, un autre sel qui affecte la forme de prismes, et dont la composition est telle, que, par l'oxydation à l'air, il est converti en sulfate sodique neutre. Il réagit faiblement à la manière des alcalis, a, comme tous les sulfides, la saveur de l'acide sulfureux, et se dissout dans quatre parties d'eau froide et dans un peu moins de son

pois d'eau bouillante. Ce dernier sel peut être considéré comme du sulfite sodique neutre, et le premier comme du bisulfite. D'après *Muspratt*, le sulfite neutre cristallise en prismes obliques, qui contiennent 10 atomes ou 58,69 pour cent d'eau, et fondent à une douce chaleur dans leur eau de cristallisation; ces cristaux se boursoufflent à une chaleur plus forte, et perdent de l'acide sulfureux en même temps que de l'eau. Le même chimiste pense que ce sel pourra cristalliser avec des quantités d'eau différentes à des températures différentes. Le sulfite acide, $\text{Na}\ddot{\text{S}}^2$, forme des cristaux irréguliers, opaques. *Muspratt* y trouva 10,67 pour cent d'eau, c'est-à-dire, environ 2 centièmes de plus qu'il n'en faudrait pour former 1 atome (8,62 pour cent). Exposé à l'air, ce sel perd de l'acide sulfureux, et se dissout assez bien dans l'eau, d'où il est précipité par l'alcool sous forme granuleuse. Soumis à la chaleur, il donne de l'acide sulfureux en même temps que de l'eau; il décrépite, et laisse du sulfate sodique, pendant qu'il se sublime du soufre.

Dithionate (hyposulfate) *sodique*, $\text{Na}\ddot{\text{S}}^{\cdot\cdot}$. On l'obtient en précipitant l'hyposulfate manganéux par un sulfure de sodium, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Ce sel cristallise en très-gros prismes droits. Les cristaux prennent surtout un grand volume lorsqu'on introduit quelques cristaux dans la liqueur au moment où on l'abandonne au repos. Il a une saveur très-amère, et n'éprouve aucune altération à l'air. Il lui faut 1,1 partie d'eau bouillante et 2,1 d'eau à +16 degrés pour se dissoudre. L'alcool ne le dissout pas. Il décrépite légèrement lorsqu'on le chauffe, et contient 15 pour 100, ou 2 atomes d'eau de cristallisation.

Dithionite (hyposulfite) *sodique*, $\text{Na}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient de la même manière que l'hyposulfite potassique. Il cristallise facilement en gros prismes, inaltérables à l'air, incolores, translucides, rhomboïdaux, tronqués au sommet, et dont les arêtes aiguës sont remplacées par des faces. Le sel contient 5 atomes, ou 36,15 pour cent d'eau, fond facilement dans son eau de cristallisation, et redevient solide après. Soumis à la distillation sèche, il donne un peu de soufre et laisse un résidu brun, formé de $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Na}$. Il est très-soluble dans l'eau; la solution laisse, après un long repos, déposer du soufre, et se change en sulfite sodique, à l'abri du contact de l'air, tandis qu'au contact de l'air elle donne naissance à

du sulfate sodique. Il est insoluble dans l'alcool. Le dithionite sodique se fabrique en grand pour l'usage de la photographie (daguerréotypie), où il sert à dissoudre l'iode argentique non altéré, circonstance qui repose sur la facilité avec laquelle les dithionites dissolvent les sels d'argent peu solubles, ainsi que l'oxyde argentique.

Walchner a proposé la méthode suivante pour la fabrication du dithionite sodique : On mêle 500 grammes de carbonate sodique cristallisé, réduit en poudre fine, avec 160 grammes de fleurs de soufre, et on chauffe le mélange, en l'agitant continuellement, dans une capsule de porcelaine : il se produit du foie de soufre qui, par une application de chaleur plus forte, rougit faiblement, et se convertit, par la combustion, en sulfite sodique, qu'on dissout ensuite dans l'eau, et qu'on fait bouillir avec du soufre, ainsi que la chose a été indiquée pour le sel potassique. Dans ce procédé, il n'y a de remarquable que la méthode de préparation du sulfite sodique.

Les tri- et tétrathionates sodiques, NaS^3O^5 et NaS^4O^5 , n'ont été, jusqu'à présent, obtenus qu'en distillation, ainsi que nous l'avons dit à l'article des sels alcalins et des acides tri- et tétrathioniques.

Nitrate sodique (nitre cubique), $\text{Na}\ddot{\text{N}}$. Suivant *Mariano de Rivero*, ce sel existe, en quantités inépuisables, dans le pays désert d'Atacama, près de Taracopa, sur les frontières du Chili et du Pérou. Il forme une couche couverte de terre d'alluvion et d'argile, dont l'étendue, dans un sens, est de cinquante lieues, avec une puissance variable. Son prix étant moins élevé que celui du nitre, il pourrait remplacer ce dernier dans diverses circonstances, par exemple, dans la fabrication de l'acide sulfurique, de l'eau-forte, du jaune de chrome, pour la conservation des viandes, etc. Il constitue déjà un objet de commerce (1).

Le procédé au moyen duquel on l'obtient le plus facilement consiste à précipiter, par du carbonate sodique, les sels terreux contenus dans l'eau mère des salpêtriers, et à faire évaporer la

(1) Ce sel se rencontre dans le commerce généralement sous le nom de *nitre du Chili*. Il a l'aspect d'une masse grenue, souvent à grains fins, contenant en mélange quelques substances étrangères, dont la quantité varie en certains points, et qui forment, çà et là, des parties distinctes. Voilà pourquoi les analyses qu'on en a faites ont donné des résul-

liqueur jusqu'au point de cristallisation. Si elle contient un grand excès d'alcali, le sel cristallise très-difficilement. On l'obtient à l'état le plus pur en combinant directement l'acide avec la base. Le nitrate sodique cristallise en rhomboèdres qui se rapprochent beaucoup des cubes ; de là le nom de *nitre cubique*. C'est exactement la même forme qu'affecte le nitrate potassique, lorsqu'on en examine la cristallisation sous un microscope composé (v. p. 120). Mais le nitrate sodique conserve cette forme. On peut aussi l'obtenir cristallisé comme le nitrate potassique, en dissolvant parties égales des deux sels dans une fois et demie leur poids d'eau bouillante, et laissant la solution refroidir lentement. Le sel qui se dépose dans ce cas a la forme ordinaire du nitrate potassique, mais c'est un mélange des deux. Les cristaux du nitrate sodique ne contiennent pas d'eau chimiquement combinée. Ce nitrate a une saveur âcre et fraîche. D'après *Marx*, 100 parties d'eau en dissolvent 63,1 parties à -6 degrés ; 80 parties à 0 degré ; 22,7 parties à $+10$ degrés ; 55 parties à $+16$ degrés, et 218,5 parties à $+199$ degrés. La solution saturée à chaud a, d'après *Legrand*, son point d'ébullition à $+121^{\circ}$, et renferme, pour 100 parties d'eau, 224,8 parties de sel. Il attire facilement l'humidité de l'air, de sorte qu'on ne peut pas l'employer à la fabrication de la poudre à tirer. Une poudre préparée avec cinq parties de ce sel, une de soufre et une de charbon, brûle trois fois plus lentement qu'une poudre pareille dans laquelle on a fait entrer du nitre. Elle brûle avec une belle flamme d'un jaune orangé, ce qui permet de s'en servir dans les feux d'artifice. L'acide se décompose incomplé-

tats si différents, qu'il a été impossible de statuer à cet égard rien de certain. Voici les analyses qui ont été faites par les chimistes désignés :

	<i>Hayes.</i>	<i>Hofstetter.</i>	<i>Lecanu.</i>	<i>Wittstein.</i>
Nitrate sodique.....	64,98	94,291	96,698	99,693
Chlorure sodique.....	28,69	1,990	1,302	0,367
Iodure sodique.....	0,63	—	—	—
Sulfate potassique.....	—	0,239	—	—
Sulfate sodique.....	3,00	—	—	—
Nitrate potassique.....	—	0,426	—	—
Nitrate magnésique.....	—	0,853	—	—
Résidu insoluble.....	2,60	0,203	—	—
Eau.....	—	1,993	2,000	—
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,90	100,000	100,000	100,000

tement lorsqu'on fait rougir le sel, et il se dégage du gaz oxyde nitrique, mêlé d'un peu de gaz oxyde nitreux.

Nitrite sodique, $\text{Na}\ddot{\text{N}}$. On l'obtient de la même manière que le sel potassique correspondant. Il forme des cristaux rhomboédriques anhydres, et inaltérables à l'air.

Phosphates sodiques. a. 'Phosphate neutre, $\text{Na}^+ + \ddot{\text{P}}$. Il existe en quantité considérable dans l'urine; mais la meilleure manière de l'obtenir consiste à le fabriquer de toutes pièces, en saturant par l'acide phosphorique la soude. On prend trois parties d'os calcinés, on verse dessus deux parties d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de vingt-quatre parties d'eau; on fait digérer le mélange pendant vingt-quatre heures, en le remuant souvent; on le jette sur un filtre de toile, et on lave bien avec de l'eau le résidu de gypse (sulfate calcique). La liqueur est ensuite soumise à l'évaporation, pendant laquelle se dépose la plus grande partie du gypse qu'elle tenait en dissolution; on la filtre de nouveau, on l'étend d'eau, et on la précipite par le carbonate sodique. La liqueur acide, qui contient de l'acide phosphorique, du phosphate calcique et un peu de gypse, est décomposée par le carbonate sodique, de manière qu'il se précipite du phosphate calcique, mêlé avec un peu de carbonate, tandis que le phosphate sodique, accompagné d'une petite quantité de sulfate, reste en dissolution dans la liqueur. On filtre alors celle-ci, et on l'évapore pour la faire cristalliser. Ce sel ne cristallise jamais mieux qu'au milieu d'une dissolution contenant un léger excès de carbonate sodique. Il cristallise en prismes transparents, obliques, rhomboïdaux, qui ont une grande tendance à s'effleurir. Ordinairement, à l'air sec, les cristaux se recouvrent en très-peu de temps d'une poudre blanche, et, au bout de un ou deux jours, ils deviennent tout à fait pulvérulents. Les données varient sur la quantité d'eau de cristallisation. On prétend que le sel renferme 25 atomes ou 62,71 pour cent d'eau de cristallisation, et que 24 atomes s'en vont par l'efflorescence, surtout si l'on chauffe à la fin le sel à $+100^\circ$; mais que le 25^e atome ne s'en va qu'à la chaleur rouge. Comme il n'est pas facile de se procurer ce sel parfaitement sec sans qu'il commence à s'effleurir, on reste toujours dans l'incertitude à l'égard de la quantité exacte d'eau qui s'y trouve. Suivant *Malaguti*, le sel sec qui n'a pas encore commencé à s'effleurir perd par

l'efflorescence, et enfin par la calcination, $64 \frac{1}{4}$ pour cent d'eau, et environ 62 pour cent par l'efflorescence, et après qu'il a été chauffé jusqu'à $+100^\circ$. D'après ces expériences, il contiendrait 27 atomes d'eau, ou, d'après le calcul, 64,482 pour cent, dont 26 atomes, ou, d'après le calcul, 62,097 pour cent, s'en vont, par l'efflorescence et la chaleur, à $+100^\circ$. Lorsque ce sel cristallise dans une liqueur dont la température dépasse $+31^\circ$, il prend une quantité d'eau et une forme cristalline différentes. Il ne renferme plus alors que 15 atomes, ou 50,23 pour cent d'eau, dont 14 atomes, ou 46,88 pour cent, s'en vont à $+100^\circ$, tandis que le 15^e atome ne s'en va que par la calcination. Le sel effleuré à l'air sec prend à l'air humide jusqu'à concurrence de 15 atomes. En redissolvant le sel à 15 atomes dans l'eau, et abandonnant la liqueur à la cristallisation au-dessous de $+31^\circ$, on l'obtient avec 25 atomes d'eau. Le sel cristallisé est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Une solution saturée à la température de l'ébullition renferme, sur 100 parties d'eau, 112 parties de sel à 1 atome d'eau de cristallisation, et le point d'ébullition de la liqueur est à $+106^\circ,6$. La solution de ce sel absorbe plus de gaz acide carbonique que la quantité correspondante d'eau, et il se forme ainsi, jusqu'à un certain degré, du biphosphate et du bicarbonate sodiques. Soumis à la chaleur, il se fond dans son eau de cristallisation; et, devenu anhydre, il se réduit, à la chaleur rouge, en un verre limpide, qui devient opaque par le refroidissement.

Le sel cristallisé est employé en médecine comme laxatif. Mais alors il ne faut pas oublier de s'assurer si le phosphate, surtout celui qui est employé comme remède interne, est exempt d'arséniate sodique, qui s'y trouve assez fréquemment; et dans ce cas l'arsenic provient, soit du phosphore avec lequel l'acide a été préparé, soit de l'acide sulfurique mis en usage pour déposer l'acide phosphorique des os calcinés. Cette analyse s'exécute le mieux en dissolvant le sel dans l'eau, saturant la solution par le gaz sulfide hydrique, et chauffant le mélange doucement dans un vase fermé; on y ajoute ensuite goutte à goutte une solution d'acide phosphorique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le sulfide hydrique réduit l'arséniate sodique en sulfarséniate, et l'acide phosphorique précipite le sulfide arsénique. Quoi qu'il en soit, il vaut toujours mieux dépouiller l'acide phosphorique de son arsenic avant de le saturer de soude, d'après la méthode indiquée.

b. Phosphate sodique neutre. Il se forme lorsqu'on élève la température du sel précédent jusqu'au rouge, de manière à le dépouiller de l'atome impair, ou du dernier atome d'eau. En le redissolvant alors dans l'eau, et en faisant évaporer la dissolution, on obtient un sel entièrement différent du premier. Après l'élimination du dernier atome d'eau, l'acide phosphorique se convertit en acide ⁶phosphorique. On a, en général, admis que l'élimination de l'atome d'eau était la cause de ce changement; mais s'il est vrai que ceci dépende d'une modification allotropique du radical, cette modification ne peut guère être déterminée par l'élimination du dernier atome d'eau. Il est possible que l'eau s'en aille à une certaine température, et que la modification s'effectue à une température plus élevée. Les expériences ne nous apprennent rien à ce sujet. Lorsqu'on dissout le ⁶phosphate sodique dans l'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution, ce sel se prend en cristaux, dont la forme diffère entièrement de celle du ⁶phosphate, et qui contiennent 40,72 pour cent, ou 10 atomes d'eau de cristallisation. Il ne s'effleurit point à l'air. Il perd cependant toute son eau de combinaison à + 100° et à quelques degrés au-dessus. Il présente une réaction alcaline, et est moins soluble dans l'eau que le ⁶phosphate sodique. Sa dissolution dans l'eau ne se convertit en ⁶phosphate ni par l'ébullition, ni par un long repos. D'après *Stromeyer*, ce sel a une grande tendance à former des sels doubles solubles avec d'autres ⁶phosphates insolubles: voilà pourquoi, lorsqu'on l'emploie en grand excès, il redissout les précipités qu'y produisent les sels terreux et métalliques. Cependant les sels barytiques, strontiques et calciques, d'une part, et les sels mercuriques et chromiques, d'autre part, font exception à cette règle. Lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique au ⁶phosphate, l'acide se transforme rapidement en acide ⁶phosphorique, surtout quand on chauffe le mélange.

c. Biphosphate sodique. a. Phosphate, Na⁺P⁵⁺. On l'obtient en ajoutant au phosphate neutre une fois autant d'acide qu'il en contient déjà, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Le sel cristallise dans une dissolution très-concentrée, qui finit par donner de très-gros cristaux réguliers de biphosphate. Il contient 25,95 pour 100, ou 4 atomes d'eau. Selon *Mitscherlich*, il possède la propriété de cristalliser sous deux formes primitives diffé-

rentes ; sans que la quantité d'eau qu'il contient varie ; mais on ne connaît pas encore les circonstances qui déterminent la production de l'une ou de l'autre forme. L'une de ces formes est un prisme rhomboïdal droit, et l'autre un octaèdre à base rectangulaire. Si l'évaporation est poussée trop loin, le sel cristallise en écailles. Il est, du reste, très-soluble dans l'eau. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on traite le phosphate neutre par une quantité d'acide moindre que celle qui est requise pour produire le biphosphate, lorsqu'on n'y ajoute, par exemple, que ce qu'il faut d'acide pour qu'il ne réagisse plus à la manière des alcalis, il cristallise d'abord un sel neutre, qui a une réaction alcaline ; après quoi l'eau mère donne des cristaux de biphosphate qui rougissent le tournesol. Il résulte de ces phénomènes que l'acide phosphorique est dépourvu de la propriété de former, avec les alcalis, des sels qui soient sans action sur les réactifs colorés. Le sel ne se combine pas avec plus d'acide qu'il n'en faut pour former le biphosphate ; l'acide qu'on y ajoute en excès reste dans l'eau mère lorsque le biphosphate cristallise ; ou on pourrait l'en dépouiller par l'alcool. Chauffé à $+100^{\circ}$, le sel perd 2 atomes des 4 atomes d'eau qu'il renferme, et les 2 atomes qui restent encore sont considérés comme jouant le rôle de 2 atomes de base par ceux qui regardent l'acide phosphorique comme un acide tribasique. Entre $+190^{\circ}$ et $+235^{\circ}$ s'en va, d'après *Graham*, le troisième atome d'eau. Au-dessus de $+235^{\circ}$, le dernier atome d'eau commence à se dégager, jusqu'à ce qu'il reste, par la calcination, un sel anhydre. Le sel, après qu'il a perdu son troisième atome d'eau, se trouve, suivant le même chimiste, transformé en bi-phosphate sodique, ce qui se reconnaît facilement lorsqu'on le dissout dans l'eau, et qu'on traite la solution par le nitrate argentique. La solution du sel, qui n'a perdu que 2 atomes d'eau, précipite le sel d'argent en jaune ; tandis que la solution de celui qui a perdu 3 atomes d'eau le précipite en blanc. En évaporant la solution de ce sel jusqu'à cristallisation, on n'obtient pas le sel précédent à 4 atomes d'eau, mais un autre beaucoup plus soluble, et qui forme, dans une liqueur très-concentrée, un dépôt qui, par la dessiccation, se change en une croûte cristalline. Le sel est alors $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$, et l'acide qui s'y trouve est l'acide phosphorique. Sa solution aqueuse précipite le chlorure barytique, ce qui le dis-

tingue du bi-^cphosphate sodique, qui n'est pas par là précipité. La liqueur peut être bouillie sans que le sel qui s'y trouve dissons repasse à l'état de ^cphosphate; lorsqu'on le sature par le carbonate sodique et qu'on évapore la liqueur, il cristallise du ^cphosphate sodique avec 10 atomes d'eau. L'ébullition avec le carbonate sodique en excès ne touche pas à la modification de l'acide; mais si l'on sature la base du sel par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, de manière à mettre l'acide ^cphosphorique en liberté, celui-ci ne tarde pas à passer à l'état d'acide ^cphosphorique.

Graham, qui a soigneusement étudié ce sel, en a fait connaître différentes circonstances, qui, bien que très-singulières au premier abord, s'expliquent cependant assez bien. Le bi-^bphosphate sodique qu'on expose longtemps à une température de $+250^{\circ}$ perd sans cesse de l'eau, mais il n'en perd pas la totalité. Il se forme une masse pulvérulente, dont une partie seulement se dissout dans l'eau. La quantité de la partie insoluble est d'autant plus grande, que le sel a été maintenu plus longtemps à cette température élevée. La partie soluble retient toutes les propriétés qui caractérisent le bi-^bphosphate sodique, tandis que la partie insoluble est un tout autre sel, dont nous parlerons plus bas. Chauffé à $+315^{\circ}$, le biphosphate en question se change tout à fait en ce dernier sel. Il est alors presque complètement insoluble dans l'eau bouillante, même lorsqu'il est traité par un acide ou par un alcali. Ce qui pourrait s'en dissoudre se trouve changé en ^cphosphate. Si la température a été assez élevée pour faire fondre le composé, on obtient un sel qui a des propriétés différentes. Après le refroidissement, il présente l'aspect d'un verre transparent, mais qui coule peu à peu à l'air et se dissout facilement dans l'eau. En évaporant la solution aqueuse jusqu'à un certain degré de concentration, le sel devient tenace et poisseux comme de la térébenthine, et se réduit, par la dessiccation, en une masse translucide, compacte et gommeuse. Ce sel supporte l'ébullition, même avec une addition de carbonate sodique, sans qu'il s'altère immédiatement. Il est neutre; et la faible réaction acide qu'il pourrait offrir tient à un commencement de modification allotropique de l'acide. C'est le métaphosphate (^cphosphate) de *Graham*.

C'est, à proprement dire, ce sel qui devait démontrer l'existence d'une modification de l'acide phosphorique, qui n'est saturé que par 1 atome de base. Il se compose de 1 atome de ^bphosphate

sodique, combiné avec 1 atome d'acide phosphorique anhydre, qui, sous forme de copule, a perdu sa réaction comme acide, et ne la recouvre qu'après avoir repassé, en s'unissant à de l'eau, à l'état d'acide 'phosphorique hydraté, ce qui s'effectue en effet, quoique assez lentement.

Le sel pulvérulent, insoluble dans l'eau, et décrit plus haut, se distingue de ce dernier par un peu d'eau qu'il retient encore à $+315^{\circ}$, mais dont la quantité n'a pas été déterminée. Évidemment ce sel est une combinaison du bi-^ophosphate sodique avec le métaphosphate sodique proprement dit, et, d'après sa composition la plus probable, il renferme un atome de chaque sel, c'est-à-dire, 1 atome d'eau pour 3 atomes de soude et 3 atomes d'acide phosphorique, ainsi que l'exprime cette formule probable : $(\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}) + (\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{P}})$.

b. Sousphosphate sodique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Ce degré de combinaison n'appartient qu'à l'acide 'phosphorique, et s'obtient en mêlant le sel neutre avec un excès d'hydrate sodique, évaporant rapidement le mélange jusqu'à ce qu'il apparaisse une croûte cristalline, et le laissant refroidir lentement. Pendant le refroidissement, le sel cristallise en prismes déliés, et laisse une eau mère qui ne contient, pour ainsi dire, que de l'hydrate sodique. On doit le soumettre à une nouvelle cristallisation pour l'obtenir à l'état de pureté. Il a une saveur alcaline et caustique. Les cristaux sont ordinairement des prismes très-déliés, à 6 pans, et terminés de part et d'autre par des faces obliques. Inaltérable à l'air sec, il attire l'acide carbonique lorsqu'il est dissous. Le chlore, le brôme et l'iode agissent sur son troisième atome de soude, comme sur la soude à l'état de liberté. Quant à la proportion d'eau qu'il contient, il a présenté quelques anomalies. *Graham*, qui l'a examiné le premier, a trouvé qu'il retient 0,80 pour cent d'eau, qu'on n'en peut même expulser au moyen d'une chaleur rouge, et pour l'élimination de laquelle il a employé du biphosphate fondu. 100 parties de sel ont donné, y compris cette quantité d'eau, 56,03 pour cent, ou $23 \frac{1}{2}$ atomes d'eau de cristallisation. *Graham* regarde ce résultat comme entaché d'une erreur d'observation, et il admet 56,66 pour cent, ou 24 atomes d'eau; d'où il résulterait que, dans le sous-sel, 1 atome de soude aurait remplacé l'atome d'eau basique du sel neutre, sans changement de la proportion d'eau de cristallisation

que nous avons vue être de 24 atomes. 100 parties d'eau à 15,5 degrés dissolvent 19 $\frac{1}{2}$ parties de sel cristallisé. Les cristaux fondent dans leur eau de cristallisation à 76,5 degrés.

Lorsqu'on prépare ce sel avec un alcali carbonaté partiellement, une petite quantité du carbonate se combine avec les cristaux, et ne peut plus s'en séparer qu'avec difficulté, au moyen d'une cristallisation réitérée. Chauffé au rouge dans des vaisseaux ouverts, le sel absorbe une petite quantité d'acide carbonique; après quoi les cristaux qu'il donne contiennent 4 $\frac{1}{3}$ pour cent de carbonate sodique.

Phosphate potassico-sodique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$. On l'obtient, d'après *Mitscherlich*, en neutralisant le biphosphate potassique ou sodique par la soude ou par la potasse, par exemple en versant du carbonate sodique dans une dissolution de biphosphate potassique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Le sel double cristallise après l'évaporation. Il contient 27,38 parties de phosphate potassique, 22,12 de phosphate sodique, et 50,50 pour cent d'eau, ce qui fait 17 atomes.

Phosphite sodique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$. C'est un sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre, qu'on obtient difficilement cristallisé, et qui donne des rhomboédres voisins du cube.

Hypophosphite sodique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$. Pour l'obtenir, on décompose l'hypophosphite calcique par le carbonate sodique. Évaporée dans le vide, la dissolution de ce sel cristallise en tables nacrées à quatre pans, qui sont déliquescentes et solubles dans l'alcool.

Perchlorate sodique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$. Il est déliquescent, et soluble dans l'alcool. En évaporant cette dissolution, on obtient le sel cristallisé en feuilles transparentes.

Chlorate sodique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$. On l'obtient en saturant du carbonate sodique par le chlore; mais il est difficile de le séparer du chlorure sodique qui se forme en même temps que lui. Cependant on se sert pour cela de l'alcool, qui dissout le chlorate un peu mieux que le chlorure. Le meilleur moyen pour l'avoir pur est de neutraliser l'acide chlorique par la soude, ou bien de faire bouillir neuf parties de chlorate potassique avec sept de fluorure silico-sodique et une suffisante quantité d'eau; la liqueur, qui contient du chlorate sodique, est ensuite évaporée. Le sel cristallise en té-

traèdres ou en rhombes très-peu obliques. A une température élevée, il entre facilement en fusion, dégage du gaz oxygène, et donne un résidu sensiblement alcalin. Le chlorate sodique se dissout dans trois parties d'eau froide et dans un peu moins d'eau bouillante. L'alcool le dissout aussi avec une grande facilité. On assure qu'il s'humecte dans un air très-humide.

Chlorite sodique, $\text{Na} \ddot{\text{Cl}}$. Il s'obtient comme le sel potassique. Il est déliquescent, et supporte mieux la chaleur que le chlorite potassique. A l'état solide, il ne se décompose qu'à $+250^\circ$. Il fond d'abord, et jaunit au moment où il se décompose.

Hypochlorite sodique, $\text{Na} \ddot{\text{Cl}}$. On l'obtient de la même manière que le chlorite potassique; mais le mode de préparation le plus facile consiste à décomposer le chlorite calcique par le carbonate sodique. *Labarraque* prescrit de dissoudre 15 parties de carbonate sodique dans 40 d'eau, et de faire passer dans la liqueur tout le chlore que dégage un mélange de 2 parties de suroxyde de manganèse et de 6 d'acide chlorhydrique. Quand on évapore rapidement la dissolution de ce sel, il cristallise en rayons. Sa dissolution étendue est fort employée comme moyen désinfectant. On obtient ce sel sous forme solide, quoiqu'à l'état impur, en humectant du bicarbonate sodique en poudre avec 1 partie d'eau, et l'exposant à un courant de chlore gazeux, jusqu'à ce que ce gaz ne soit plus absorbé. La masse sèche contient alors du chlorure, de l'hypochlorite et une trace de bicarbonate sodiques.

Bromate sodique, $\text{Na} \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}}$. Il cristallise en tétraèdres exempts d'eau. D'après *Mitscherlich*, il est isomorphe avec le bromate potassique. Suivant *Loewig*, les cristaux qu'il donne au-dessous de $+4$ degrés sont des aiguilles fines à quatre pans, qui contiennent de l'eau de cristallisation, et s'effleurissent dans l'air sans se déliter. Il est très-soluble dans l'eau. 1 partie de ce sel se dissout dans 2,7 parties d'eau à $+15^\circ$.

Periodate sodique, $\text{Na} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}}$. Il s'obtient en neutralisant le sous-periodate sodique avec l'acide. Il est incolore, cristallise facilement, et ne s'altère pas dans l'air. Il ne contient point d'eau de cristallisation. Le sous-periodate sodique, $\text{Na} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}} = \text{Na} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}} + \text{Na}$, se forme lorsqu'on mêle une dissolution d'iodate sodique avec 3 atomes d'hydrate sodique au moins, et en traitant le mélange par un courant de chlore jusqu'à refus. Le sel se sépare à l'état pul-

véruent. On peut l'obtenir en cristaux en faisant bouillir un mélange du sel neutre avec de l'hydrate sodique. Peu soluble dans l'eau froide, il l'est davantage dans l'eau bouillante. Il n'abandonne son oxygène qu'avec difficulté, et seulement à une température blanche. Il contient 10 pour cent ou 3 atomes d'eau. Le sel anhydre, exposé à une forte chaleur rouge, donne 8 atomes, ou 26 pour cent de gaz oxygène, en se convertissant en $\text{NaI} + \ddot{\text{Na}}$. A une température inférieure à celle qui suffit pour ramollir le verre, il ne perd que 6 atomes d'oxygène; le résidu qu'on obtient alors est ou Na^2I , ou $\text{NaI} + \ddot{\text{Na}}^3\text{I}$; ce serait donc une combinaison de sousiodate sodique avec de l'iodure sodique. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide; la dissolution réagit à la manière des alcalis et blanchit les couleurs végétales, dernière propriété qu'elle perd au moyen de l'ébullition, qui la rend très-soluble, en produisant de l'iodate sodique. Exposée à l'air, elle s'humecte insensiblement, et donne de l'iode à la surface.

Iodate sodique, $\ddot{\text{Na}}\text{I}$. On le prépare de la même manière que le sel potassique. D'après *Liebig*, on peut aussi l'obtenir de la manière suivante : On arrose de l'iode avec 10 parties d'eau, et on traite le mélange par un courant de chlore, jusqu'à ce que l'iode se soit entièrement dissous. Ensuite on ajoute assez de carbonate sodique pour que l'iode soit précipité et que la liqueur devienne incolore. L'iode précipité est de nouveau traité par le chlore; après quoi on neutralise la liqueur avec de la soude, et on fait évaporer le tout jusqu'au huitième ou au dixième. On mêle le résidu avec la moitié de son volume d'alcool, et on lave avec de l'esprit-de-vin l'iodate sodique qui se précipite. La solution de ce sel, soumise à l'évaporation, donne, suivant *Rammelsberg*, des cristaux qui renferment une quantité d'eau variable, selon les circonstances. Une solution saturée à chaud, et abandonnée à un refroidissement lent, mais non pas au-dessous de $+5^\circ$, laisse déposer le sel sous forme d'aiguilles soyeuses contenant 2 atomes ou 8,36 pour cent d'eau, qui s'en vont à $+15^\circ$. Lorsqu'on refroidit ensuite la liqueur contenant les cristaux déjà déposés au-dessous de $+5^\circ$, ceux-ci se transforment en prismes transparents à huit faces, et à sommet hexaèdre. Ils renferment 10 atomes, ou 31,34 pour cent d'eau. Mais ils sont très-peu stables; car dès que la température dépasse $+5^\circ$, ils deviennent opaques, sans perdre cependant leurs contours. Mais ils se trouvent alors changés en

un agrégat de cristaux du premier genre. Ils éprouvent le même changement à l'air ; mais si la température s'élève brusquement, ils tombent en poudre ; huit atomes d'eau s'en vont par l'évaporation. D'après *Penny*, ce sel cristallise, par le refroidissement d'une solution moins concentrée, en prismes à quatre pans, contenant 6 atomes ou 21,5 pour cent d'eau. Suivant *Millon*, l'iodate sodique peut s'unir à l'eau de cristallisation en plusieurs proportions différentes. Le sel qui cristallise pendant l'évaporation à $+70^{\circ}$ ou au-dessus est anhydre, tandis que celui qui se dépose dans une solution à $+10^{\circ}$, qu'on refroidit peu à peu à 0° , renferme 16 atomes ou 42,15 pour cent d'eau. Ce même chimiste assure qu'on l'obtient aussi dans les cas qu'il a rencontrés, cristallisé avec 12 et 10 atomes d'eau ; mais il n'a pas fait connaître jusqu'à quel point la forme cristalline varie suivant l'eau qu'ils renferment. Si l'on laisse cristalliser une solution du sel à $+20^{\circ}$, on obtient d'abord de gros cristaux octaédriques, renfermant 6 atomes ou 21,5 pour cent d'eau, puis des prismes déliés avec 4 atomes ou 15,4 pour cent d'eau ; enfin, des faisceaux d'aiguilles qui diffèrent des premiers, et contiennent 2 atomes ou 8,35 pour cent d'eau. Tous les cristaux précédents s'effleurissent au-dessus de l'acide sulfurique, et laissent le sel à 2 atomes d'eau. Il fond à la chaleur comme le nitre, se décompose, donne du gaz oxygène, ainsi qu'un peu d'iode, et laisse de l'iodure sodique un peu alcalin ; ou, si la température n'a pas été trop élevée, il reste la combinaison précédente, qu'on peut considérer comme formée d'iodure et de sous-iodite sodiques. Dans ce cas, le gaz oxygène est accompagné d'iode, qui se dépose. 100 parties d'eau à $14^{\circ} \frac{1}{4}$ dissolvent 7,3 parties de sel. Il est insoluble dans l'alcool. On a prétendu qu'en mêlant une solution d'iodate sodique avec une petite quantité d'acide sulfurique non suffisante pour saturer toute la soude, on obtient, après l'évaporation, du suriodate sodique ; mais, d'après *Rammelsberg*, il se dépose d'abord le sel neutre, puis l'acide iodique libre. *Millon* assure qu'il existe des iodates sodiques acides, mais tellement solubles qu'ils ne forment pas de cristaux, mais des masses salines blanches, quelquefois presque gommeuses.

Iodate sodique combiné avec de l'iodure sodique, $\text{NaI} + \text{NaI} + 20\text{H}$.
Mitscherlich a trouvé qu'en saturant exactement d'iode une disso-

lution d'hydrate sodique, avec la précaution d'éviter que la liqueur en soit colorée, et abandonnant cette dissolution à l'évaporation spontanée, dans un endroit dont la température soit au-dessous de + 15 degrés, elle donne des prismes à six pans, coupés droit au sommet. Ces cristaux paraissent être un sel double d'iodate et d'iodure sodiques : ils se dissolvent dans l'eau froide, mais sont décomposés par l'eau chaude ainsi que par l'alcool, qui les transforment en iodate et en iodure. Des cristaux d'iodate sodique, qui s'étaient formés à + 50 degrés, se convertirent en sel double lorsqu'on versa dessus, à une température inférieure à celle de + 15 degrés, une dissolution concentrée d'iodure sodique, et qu'on les abandonna ensuite à eux-mêmes pendant quelque temps. Cette réaction n'a pas lieu au-dessus de + 15 degrés. Ce sel est composé, en centièmes, de 37,48 d'iodate, de 28,37 d'iodure sodique, et de 34,15 d'eau de cristallisation ; les deux sels contiennent la même quantité d'iode et de sodium, et l'oxygène de l'eau est à celui de la soude comme 20 : 1, proportion qui s'accorde avec la formule précédente. Cette composition peut aussi s'exprimer par la formule $\text{Na}\ddot{\text{I}} + 10\ddot{\text{H}}$; mais la combinaison de deux atomes d'iode avec 2 atomes d'oxygène n'étant pas encore connue, et le sel se décomposant si facilement en iodure et en iodate sodiques, au moyen desquels on peut aussi le reproduire, il paraît qu'on doit regarder la formule indiquée en premier lieu comme la plus probable.

Iodate sodique combiné avec du chlorure sodique, $\text{Na}\ddot{\text{I}} + \text{Na}\ddot{\text{Cl}} + 12\ddot{\text{H}}$. Suivant *Rammelsberg*, on l'obtient quelquefois cristallisé dans la liqueur formée pendant la préparation du sous-periodate sodique, en faisant arriver du gaz chlore dans une solution d'iodate sodique, mêlée d'hydrate sodique. Il cristallise en prismes incolores, transparents, à quatre faces, dont deux sont tellement larges, que les cristaux semblent être sous forme de tables. Il ne s'effleurit pas à l'air, mais il se change, dans l'eau, en iodate sodique à 2 atomes d'eau de cristallisation, pendant que les cristaux restent néanmoins entiers. L'eau en enlève du chlorure sodique. Il se compose de 46,724 d'iodate sodique, 27,748 de chlorure sodique, et 25,528 d'eau, correspondant à la formule déjà indiquée.

Carbonates sodiques. a. Carbonate neutre, $\text{Na}\ddot{\text{C}}$. J'ai déjà dit, en parlant de la soude, qu'on prépare ce sel avec la soude du com-

merce. À cet effet, on dissout celle-ci dans l'eau, on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'au point de cristallisation; et quand il ne se forme plus de cristaux à $+15$ degrés, on l'expose à la température de $+10^{\circ}$ ou quelques degrés au-dessous, sous l'influence de laquelle le sel cristallise. Nous indiquerons plus bas d'autres méthodes de préparation. Pour que le sel soit pur, il faut le faire cristalliser à différentes reprises. Les sels étrangers que renferme la soude brute sont les sulfates potassique et sodique, le chlorure, le dithionite sodiques, le cyanure ferroso-sodique, le silicaté sodique, etc. C'est un réactif très-important, qui est employé dans des cas innombrables, et qui, pour cette raison, doit être pur. Sa dissolution aqueuse ne doit pas être troublée par la saturation avec l'acide nitrique, et ainsi saturée, elle ne doit pas être précipitée ni par le chlorure barytique, ni par le nitrate argentique. Après l'évaporation de la solution saturée jusqu'à siccité, le sel doit se redissoudre dans l'eau, et donner une liqueur limpide sans résidu d'acide silicique insoluble. Le carbonate sodique neutre se prend, à de basses températures, en cristaux dont la forme dérive du prisme rhomboïdal. Il renferme 10 atomes ou 62,85 pour cent d'eau de cristallisation; mais cette quantité varie suivant les circonstances. À l'air sec, il s'effleurit et se réduit en une poudre blanche, qui perd rarement plus de 5 atomes d'eau; le reste est expulsé du sel farineux à $+100^{\circ}$. D'après les expériences de *Watson*, le sel cristallisé reste invariable, si à une température de $+14^{\circ},4$, le point de rosée de l'air tombe à $+8^{\circ},9$; mais dès que la température s'élève ou que le point de rosée baisse, le sel commence à s'effleurir. Chauffés brusquement à $+34^{\circ}$, les cristaux fondent. Par le refroidissement, ils restent fondus à $+29^{\circ},25$; mais au-dessous de cette température ils commencent à se solidifier, en même temps que la température s'élève à $+33^{\circ} \frac{2}{3}$. En évaporant la masse fondue à $+70^{\circ}$, à $+80^{\circ}$, on obtient des tables quadrilatères contenant 1 atome ou 14,77 pour cent d'eau. Le sel qui cristallise alors est ordinairement très-pur, la solution chaude retenant en mélange une petite quantité de sels étrangers. Exposé à l'air, le sel ainsi obtenu en attire l'eau jusqu'à concurrence de cinq atomes. Si l'on pousse l'évaporation de la liqueur d'où ce sel s'est déposé jusqu'à $+34^{\circ}$, on obtient des cristaux dont la forme dérive d'un octaèdre à base rhombe, et qui renferment 5 atomes ou 45,82 pour cent d'eau, mais qui ne s'effleu-

rissent pas à l'air, si celui-ci n'est pas très-sec et chaud. Mais, en refroidissant la liqueur jusqu'à $+16^{\circ}$ ou $+18^{\circ}$, avant qu'elle commence à cristalliser, on obtient un dépôt de cristaux rectangulaires, contenant 8 atomes ou 57,51 pour cent d'eau. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, en perdant ordinairement 3 atomes d'eau.

Le carbonate sodique anhydre est un peu plus fusible que le carbonate potassique. La densité du sel solidifié est = 2,4659. 100 parties d'eau en dissolvent, d'après *Poggiale*, 7,08 parties à 0° ; 16,66 parties à $+10^{\circ}$; 25,93 parties à $+20^{\circ}$; 30,83 parties à $+25^{\circ}$; 35,9 parties à $+30^{\circ}$, et 48,5 parties à $+104^{\circ},6$, qui est le point d'ébullition de la solution saturée à chaud.

Le carbonate sodique se rencontre dans l'eau de source de différents pays, par exemple, en Hongrie. En Égypte, il existe abondamment dans certaines eaux stagnantes, qu'on appelle lacs de natron; quelquefois on le trouve sous la forme d'une efflorescence lanugineuse sur de vieux murs; il provient alors de la décomposition du sel marin par la terre calcaire et par l'acide carbonique de l'air environnant.

Le carbonate sodique se prépare actuellement en grand à l'aide du sulfate sodique. Un procédé moins avantageux consiste en ce que le sulfate sodique est décomposé par la potasse commune, en prenant 8 parties du premier sel pour $\frac{1}{2}$ partie de potasse. — Aujourd'hui on emploie très-généralement, et sur une très-grande échelle, le procédé suivant, qui est le plus avantageux: On mêle le sulfate sodique anhydre avec parties égales de craie (ou, en cas de besoin, avec quatre cinquièmes de chaux vive), et avec deux cinquièmes de charbon finement pulvérisé, et on grille le mélange dans un fourneau à réverbère, à une chaleur graduellement augmentée, jusqu'à ce qu'il commence à se ramollir; alors on le jette sur une plaque de fer ou sur une dalle de pierre, et on le casse tandis qu'il est encore chaud. Dans cette opération, le charbon s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, dont l'oxygène le convertit en acide carbonique, qui se combine avec la soude, tandis que le soufre s'unit au calcium de la chaux (dépouillée de son oxygène et de son acide carbonique par l'action réunie de la chaleur et du charbon), d'où résulte du sulfure de calcium, peu soluble dans l'eau.

La masse obtenue est grise, et ressemble à la soude brute. Elle se dissout difficilement et lentement dans l'eau, lorsqu'elle n'est

pas réduite en poudre fine ; mais, pour obvier à cet inconvénient, on la met dans un four échauffé, et on l'arrose de temps en temps avec de l'eau, de sorte qu'elle se trouve dans une atmosphère presque entièrement formée de gaz aqueux, où elle se gonfle, se délite, et devient plus soluble. Le sulfure de calcium non dissous est séparé par la filtration, et la liqueur évaporée dans des vaisseaux de plomb. Le carbonate sodique se précipite alors au fond du vase ; on l'enlève à mesure qu'il se dépose, et on le met égoutter dans des paniers placés sur des chaudières. Enfin, lorsqu'il ne se dépose plus de sel, on décante la liqueur restante, qui est d'un brun jaunâtre, et se prend, par le refroidissement, en une masse saline rougeâtre, qui contient, entre autres, du sulfure et du dithionite sodiques. Le carbonate sodique qui s'est déposé a besoin de subir plusieurs cristallisations successives pour être pur.

Ce procédé a été imaginé par *Leblanc* ; il a offert de si grands bénéfices dans ces derniers temps, que maintenant on prépare le sulfate sodique avec le sel marin et l'acide sulfurique, et qu'on laisse l'acide chlorhydrique se dégager sans l'utiliser. Le plus grand obstacle que les fabricants de soude aient à vaincre, consiste à se débarrasser du gaz acide, qui, répandu dans l'atmosphère, détruit toute la végétation dans les alentours.

Le carbonate sodique peut aussi être obtenu en décomposant le sel marin par la potasse. A cet effet, on dissout parties égales des deux substances dans 5 parties d'eau, on filtre la liqueur, et on l'évapore jusqu'à ce qu'une goutte qu'on laisse tomber sur une plaque de tôle froide donne des aiguilles cristallines. A ce moment, le chlorure potassique cristallise par le refroidissement. Le liquide qu'on décante de dessus les cristaux est exposé à un froid de quelques degrés, sous l'influence duquel le carbonate sodique cristallise. En évaporant l'eau mère, elle donne encore du chlorure potassique, puis, par le refroidissement, une nouvelle quantité de carbonate sodique. Ce procédé est moins avantageux pour la préparation en grand de la soude ; de plus, la soude ainsi obtenue est beaucoup souillée de carbonate et de chlorure potassiques.

Le carbonate sodique a reçu des applications très-étendues dans les laboratoires, dans les arts et la médecine.

b. Bicarbonate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{C}}^2$ ou $\text{Na}\ddot{\text{C}} + \text{H}\ddot{\text{C}}$. Pour l'obtenir, on mêle très-exactement 4 parties de carbonate sodique effleuré avec 1 partie du même sel cristallisé, réduit en poudre fine. On

expose ce mélange à l'action du gaz acide carbonique, provenant soit d'une masse en fermentation vineuse (*voyez* page 146), soit de la décomposition du carbonate de chaux par l'acide sulfurique. On enlève ensuite par un peu d'eau froide le carbonate qui n'est pas sursaturé; le sursel reste sous forme de poudre blanche. On le prépare encore très-bien en faisant arriver du gaz acide carbonique dans une dissolution de carbonate sodique neutre; seulement il faut avoir soin de s'opposer à l'obstruction du tube à dégagement, comme dans la préparation de l'acide hydrofluosilicique. Si le gaz acide carbonique arrive lentement, le sel se dépose peu à peu en grains cristallins. Dans une dissolution, il ne se dépose qu'en très-petits cristaux. La saveur du bicarbonate sodique est faiblement alcaline: il ne réagit point à la manière des alcalis sur le papier de curcuma, mais bien sur celui de fennambouc et sur celui de tournesol rougi. Il contient 10,74 pour cent ou 1 atome d'eau de cristallisation. Suivant *Poggiale*, 100 parties d'eau dissolvent 8,95 parties à 0°; 10,04 parties à +10°; 11,15 parties à +20°; 12,24 parties à +30°; 14,45 parties à +50°, et 16,69 parties à +70°. Au-dessus de cette température, le sel commence à se décomposer. Il est décomposé dans l'eau bouillante avec dégagement de gaz acide carbonique; la même chose arrive par une douce évaporation: cependant, dans ce cas, une partie du sel cristallise sans altération. Il se conserve à l'air, et ne devient un peu opaque qu'à la surface, ce qui est dû à un dégagement d'acide carbonique; exposé longtemps à l'air humide, il donne, après quelques mois, un résidu de $\text{Na}\ddot{\text{C}} + 5\text{H}$. Il ne trouble pas à froid les solutions de sels magnésiques.

c. Sesquicarbonate sodique, $\text{Na}^2\ddot{\text{C}}^3$ ou $\text{Na}\ddot{\text{C}} + \text{Na}\ddot{\text{C}}$. Ce sel prend naissance quand on décompose le bicarbonate par l'ébullition. La solution doit être tellement concentrée, que le sel cristallise en aiguilles par le refroidissement. Il forme des cristaux aciculaires qui deviennent plus gros lorsqu'on verse, sur une solution moins concentrée, de l'alcool, de manière que celui-ci ne s'y mêle pas, et qu'on abandonne la liqueur au repos. Par une évaporation lente, le sesquicarbonate se partage assez facilement en un sursel qui se dépose, et en un sel neutre qui reste dissous. Le sesquicarbonate sodique cristallisé ne s'effleurit pas à l'air, et a un poids spécifique de 2,112. D'après *Poggiale*, 100 parties d'eau dissolvent 12,63 parties de sel anhydre à 0°; 18,30 parties

à $+20^{\circ}$; 23,95 parties à $+40^{\circ}$; 29,68 parties à $+60^{\circ}$; 35,8 parties à $+80^{\circ}$, et 41,59 parties à $+100^{\circ}$. Il renferme 21,8 pour cent ou 4 atomes d'eau. On le rencontre quelquefois dans le commerce sous le nom de *sel de Trona*, mêlé ordinairement avec quelques centièmes de sulfate sodique et sel marin. C'est dans cet état qu'on le tire des lacs de natron, en Hongrie, et surtout en Afrique, où on le recueille dans la saison sèche, après l'évaporation de l'eau.

Carbonate sodique combiné avec le carbonate potassique, $\ddot{\text{Na}}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{K}}\ddot{\text{C}}$. On l'obtient en faisant fondre ensemble le carbonate sodique et le carbonate potassique, atomes égaux. Le sel double est bien plus soluble que chacun des sels pris isolément, et, déjà au rouge commençant, il se réduit en un liquide limpide. En raison de cette grande fusibilité, il devrait être souvent employé pour la décomposition d'autres composés par voie sèche; ces composés sont mieux pénétrés par le sel liquéfié qu'ils ne le seraient par un mélange mécanique avec un carbonate alcalin moins fusible. Le sel se dissout dans l'eau, mais celle-ci en sépare les parties constituantes.

Oxalates sodiques. a. Oxalate neutre, $\ddot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{O}}$. On le prépare en saturant l'acide par la base. Si les solutions sont concentrées, il se précipite sous forme d'un sel grenu, qui ne contient pas d'eau chimiquement combinée, et qui est assez peu soluble. Il est un peu plus soluble si l'alcali prédomine dans la liqueur. *Bérard* dit l'avoir obtenu cristallisé avec 1 atome d'eau, $\equiv 11,76$ pour cent.

b. Bi-oxalate sodique, $\ddot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}^2\ddot{\text{H}}$ ou $\ddot{\text{Na}}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{H}}\ddot{\text{C}}$. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution de 1 atome de carbonate sodique dans une solution de 2 atomes d'acide oxalique: le sel peu soluble se précipite peu à peu. Il contient 3 atomes d'eau, dont 2 atomes s'en vont à peu près à $+160^{\circ}$; mais l'élimination du troisième coïncide avec la décomposition du sel.

Mellitate sodique, $\ddot{\text{Na}}\text{C}^4\text{O}^3$. Il se dépose en aiguilles fines, d'un éclat soyeux.

Rhodicat sodique. Il cristallise en grains d'un rouge foncé, qui deviennent brun chocolat par la dessiccation. Il ne se dissout pas dans l'alcool.

Croconate sodique, $\ddot{\text{Na}}\text{C}^4\text{O}^5$. Il cristallise difficilement en prismes rhomboïdaux d'un jaune clair; il est un peu soluble dans l'alcool.

Borates sodiques. a. Borate sodique neutre, NaB̄. Il s'obtient en triturant ensemble 1 atome de borax et 1 atome de carbonate sodique, et en calcinant très-fortement le mélange. Si l'on emploie du borax hydraté, il faut opérer dans un vaisseau très-spacieux, la masse se boursoufflant beaucoup sans s'affaisser. Quand ce phénomène a cessé, on comprime la masse et on l'échauffe au rouge intense. Ce sel est si peu fusible, qu'il ne se liquéfie pas encore au point de fusion de l'argent. Il a une saveur forte et alcaline; l'eau le dissout facilement, surtout à chaud. Une dissolution chaude et convenablement concentrée donne, en refroidissant, des cristaux volumineux et réguliers, qui contiennent 52,11 pour cent ou 8 atomes d'eau de cristallisation, et se liquéfient dans cette eau à une température de -457 degrés. Une fois fondue, la masse ne se solidifie plus; elle conserve longtemps l'état liquide, alors même qu'on l'abandonne au repos et qu'on abaisse sa température jusqu'à zéro. Peu à peu il s'y forme des cristaux d'une forme peu régulière, et il reste une petite quantité de liquide, d'où l'on ne peut plus tirer de cristaux. Le dernier sel contient 44,93 pour cent ou 6 atomes d'eau de cristallisation. Qu'il soit à l'état solide ou dissous dans l'eau, il attire l'acide carbonique de l'air, et se transforme en un mélange de borax et de carbonate sodique. Lorsqu'on fait ensuite bouillir la dissolution, l'acide carbonique est de nouveau expulsé peu à peu, et l'on retrouve du borate sodique neutre. Si l'on fait fondre du borax avec du carbonate sodique en excès, il se forme, d'après les expériences d'*Arfvedson*, un sel composé de 3 atomes de soude et 2 atomes d'acide borique, composition qui résulte de la quantité d'acide carbonique éliminée au moment de la fusion; le résidu n'a pas été examiné davantage.

b. Biborate (borax), NaB̄. Dans certaines contrées, ce sel s'effleurit à la surface de la terre. La plus grande partie de celui qui nous arrive vient de l'Asie méridionale, sous le nom de *tinkal* ou *borax brut*. On le purifie en Hollande, et il porte ensuite le nom de *borax raffiné*. Le tinkal donne environ la moitié de son poids de borax pur; le reste paraît consister en une combinaison savonneuse de soude avec une substance grasse. Cette substance étrangère se trouve presque toute rassemblée à la surface du sel. Pour l'enlever, on verse de l'eau froide sur le tinkal, de manière à l'en couvrir à quelques pouces de hauteur; et au bout de quelques heures on y ajoute un quatre-centième de son poids de chaux

récemment éteinte ; on remue bien la masse, on la laisse en repos pendant douze heures, on la remue encore avec force, et on décante l'eau trouble. On laisse reposer cette eau, et lorsqu'elle s'est éclaircie, ce qui exige un quart d'heure, on la verse de nouveau sur le sel, qu'on remue bien ; après quoi on décante encore l'eau, afin de la laisser s'éclaircir, et on recommence ainsi jusqu'à ce que la liqueur cesse de se troubler. On prend alors le sel lavé, on le fait dissoudre dans deux parties et demie d'eau bouillante, et l'on verse dans la liqueur une dissolution de chlorure calcique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, ce qui occasionne ordinairement une perte de deux pour cent du poids du tinkal. La combinaison savonneuse se décompose ainsi, et la chaux forme avec la graisse un corps insoluble, qui se précipite. On concentre ensuite la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 18 ou 20 degrés à l'aréomètre de *Beaumé*, et on la laisse refroidir lentement dans des vaisseaux de bois ou de plomb, qu'on place dans un endroit chaud, ou qu'on entoure de paille pour empêcher que le refroidissement se fasse trop rapidement. Le biborate sodique forme de gros cristaux, qui sont des prismes obliques rectangulaires. Il a pour poids spécifique = 1,757. Il a une saveur douceâtre et lixivielle, et réagit à la manière des alcalis. Il s'effleurit faiblement et lentement au milieu d'un air sec, et devient très-lumineux quand on le frotte dans l'obscurité. Il entre en fusion sur les charbons incandescents, se boursoufle beaucoup, et laisse une masse blanche et poreuse, qui se réduit facilement en poudre. La perte qu'il éprouve ainsi s'élève à 47,1 pour cent ou 10 atomes d'eau de cristallisation. D'après les expériences de *Payen*, on peut obtenir le borax sous une autre forme et avec 30 pour cent ou 5 atomes d'eau, en faisant cristalliser la dissolution à une température plus élevée que + 30 degrés. Les cristaux affectent alors la forme d'octaèdres réguliers. Cette espèce de sel ne s'effleurit point à l'air. 100 parties d'eau dissolvent 2,83 parties de borax (avec 10 atomes d'eau) à 0° ; 4,65 parties à + 10° ; 7,83 parties à + 20° ; 11,90 parties à + 30° ; 17,9 parties à + 40° ; 40,43 parties à + 60 ; 76,19 parties à + 80°, et 201,43 parties à + 100°. Si on expose le borax à une température élevée, il se fond en un verre limpide et incolore, susceptible de se redissoudre dans l'eau. On l'emploie comme flux dans les soudures et dans les expériences au chalumeau : on fait fondre avec lui les corps que

l'on veut essayer, et l'on obtient ainsi des verres, par la teinte desquels on reconnaît souvent des quantités très-peu considérables des oxydes métalliques qui donnent des verres colorés. On a aussi proposé pour cet usage un borax neutralisé par l'acide nitrique; mais alors l'essai ne doit point être fait sur du charbon.

En France on fabrique le borax en grand, avec l'acide borique qu'on tire de la Toscane (*voir* tome I, page 627); on sature cet acide par la soude, et on fait cristalliser le sel. Ce borax est plus pur que celui des Indes raffiné; mais il a l'inconvénient que ses cristaux se divisent très-facilement dans le sens de leurs clivages naturels; en sorte que, quand on les emploie pour souder, et qu'on en enduit les métaux chauds, il se casse en petits morceaux, dont il y a toujours quelques-uns de perdus. Mais on remédie à ce défaut en ajoutant un peu de tinkal à la dissolution du borax, avant de la faire cristalliser.

La matière grasse qui entoure le tinkal peut en être séparée par les acides. Elle se dissout difficilement dans l'alcool, même bouillant, tandis que, d'après les expériences de *Robiquet*, elle est très-soluble dans l'éther, même à froid. Après l'évaporation, cet éther laisse une huile rance d'un brun foncé, contenant de l'acide borique, que l'on peut en extraire par le moyen de l'eau.

c. Surborate sodique. En saturant une solution de borax par l'acide borique jusqu'à refus, ou jusqu'à disparition de toute réaction alcaline, et en évaporant ensuite la liqueur, on obtient des cristaux lamellaires, dont on n'a pas encore déterminé la proportion d'acide borique. Lorsqu'on traite, au contraire, une solution de 3 atomes de borax par 2 atomes d'acide sulfurique, la liqueur n'acquiert pas cependant de réaction acide, et elle renferme NaB^6 ; mais on ignore si ce sel est identique avec celui cristallisé en lamelles.

Borate sodique combiné avec le fluorure sodique. a. Sel neutre, $\text{NaB} + 3\text{NaF}$. On l'obtient en dissolvant les deux sels, dans les proportions indiquées par la formule, dans de l'eau bouillante, et évaporant la solution à une douce chaleur. Le sel cristallise jusqu'à la dernière goutte, et forme de petits prismes courts, rectangulaires, à quatre pans, obliquement tronqués au bout, et dont deux arêtes manquent. Ces cristaux ont une réaction alcaline, blanchissent à $+40^\circ$ sans tomber en poudre, se boursoufflent un peu par la chaleur, et entrent ensuite en fusion. La masse fondue, étant brus-

quement refroidie, se prend en un verre transparent, tandis que, par un refroidissement plus lent, la masse devient opaque par la présence du fluorure sodique, qui cristallise, et qui reste non dissous après un traitement par l'eau froide; mais lorsqu'on dissout la masse dans l'eau bouillante, le sel double se reconstitue. Le sel cristallisé renferme 8 atomes, ou 27,26 pour cent d'eau.

b. Sel double, $\text{Na}_2\text{B}^2 + 6\text{NaF}$. Il s'obtient à peu près de la même manière que le précédent; il donne des cristaux isomorphes avec ce dernier, et contient 22 atomes ou 35,94 pour cent d'eau, qui commence à s'en aller à $+40^\circ$, ce qui rend le sel d'un blanc laiteux. Fondu, il dépose, pendant le refroidissement, beaucoup plus de fluorure sodique que le précédent, mais il ne dégage pas de perfluorure borique.

Silicate sodique. La plupart des combinaisons de l'acide silicique (sous les deux modifications) avec la soude, restent encore à étudier. *Fritzsche* en a décrit une qu'on obtient en dissolvant de l'acide silicique dans de la soude caustique, en concentrant la solution par la chaleur et la faisant cristalliser par le refroidissement, ce qui exige quelques jours de repos. Les cristaux forment un agrégat de prismes rectangulaires à sommet tétraèdre; le sel est donc un *sous-sesquisilicate sodique*, $\text{Na}_3\text{Si}^2 + 27\text{H}$, dont l'eau est 56,56 pour cent. Il a une forte saveur alcaline, fond à $+40^\circ$ dans son eau de cristallisation, et forme un liquide sirupeux qui ne se solidifie qu'après plusieurs jours. On peut aussi l'obtenir avec une quantité d'eau différente; il constitue alors une masse mamelonnée, dont la surface est garnie de petits prismes obliques rhomboïdaux, contenant 18 atomes, ou 46,47 pour cent d'eau.

Verre. On peut le considérer, en général, comme un sursilicate alcalin, fondu et mêlé avec une plus ou moins grande quantité de silicates terreux et métalliques. — Le verre a été découvert par des marchands phéniciens, qui rapportaient du natron d'Égypte: s'étant arrêtés un jour sur les bords du Bélus, ils se servirent de quelques morceaux de natron comme d'un trépied, et, faisant du feu pour cuire leurs aliments, ils virent ce sel entrer en fusion avec le sable. Les anciens Égyptiens paraissent avoir eu connaissance de la fabrication du verre; assez récemment on a découvert, dans les fouilles d'Herculanum et de Pompéi, des vases de verre fabriqués par le soufflage, et même des vitres dans une chambre de bains. Cependant les applications du verre aux be-

soins de la vie marchèrent avec tant de lenteur, qu'au troisième et au quatrième siècle il n'y avait encore qu'un petit nombre d'endroits où l'on vît des carreaux de vitre.

On prépare le verre en grand avec de la silice ou du quartz pur et de la potasse ou de la soude. Il en existe deux principales sortes, dont l'une est *blanche*, incolore, et l'autre *verte*. La première se distingue, d'après ses différents degrés de transparence et de réfrangibilité, en cristal, flint-glass, crown-glass, etc.

Le *verre blanc des vitres* se fait avec 60 parties de sable, 30 de potasse pure, 15 de nitre, 1 de borax, et 1 à 1 $\frac{1}{2}$ d'arsenic blanc; ou avec 100 parties de sable, 50 à 65 de potasse, 6 à 12 de chaux éteinte, et 10 à 100 parties de retailles, qui tombent quand on souffle le même verre.

Le *cristal* est composé de 120 parties de silice ou de feldspath, 46 de potasse, 7 de nitre, 6 d'arsenic blanc, et $\frac{1}{8}$ de manganèse; ou de 100 parties de sable, 100 de soude d'Alicante, 100 de débris de verre, et $\frac{1}{2}$ à 1 de manganèse.

On obtient le *flint-glass* en fondant ensemble 120 parties de sable blanc, 35 de potasse, 40 de minium, 13 de nitre, 6 d'arsenic blanc et $\frac{1}{2}$ de manganèse; ou 100 parties de sable, 80 à 85 de minium, 35 à 40 de potasse purifiée, 2 à 3 de nitre, et 0,06 de manganèse.

Le *verre pour les glaces* se prépare avec 60 parties de sable, 25 de potasse, 15 de nitre, 7 de borax, et $\frac{1}{8}$ de manganèse; ou 100 parties de sable, 45 à 48 de soude purifiée, 12 de chaux éteinte, et 100 de sel de *Glauber*. — Du reste, les recettes qu'on donne à cet égard diffèrent beaucoup les unes des autres.

Le *verre vert ou à bouteilles* est composé de 2 parties de cendre, 1 de sable, et un peu de sel marin; ou de 100 parties de sable, 200 de soude de varech, 50 de cendre, et 100 de bouteilles cassées.

Pour faire le *verre vert à vitres*, on prend 60 parties de sable, 25 de potasse, 10 de sel marin, 5 de nitre, 2 d'arsenic blanc, et $\frac{1}{4}$ de manganèse.

On se sert avec avantage, pour fabriquer le verre vert, de la cendre de bois lavée, dont l'alcali plus pur est employé à faire du verre blanc. Cette cendre lessivée contient du silicate potassique (combiné avec des silicates calcique et aluminique), qui se convertit en verre vert par l'addition du sable.

Dans ces derniers temps, on a remplacé avec succès le carbonate sodique par le sulfate mêlé avec du charbon en poudre. Il se forme du sulfite sodique, dont l'acide est chassé par l'acide silicique, à l'aide d'un feu soutenu.

Berthier et Dumas ont analysé le verre tout fabriqué, pour savoir à quoi s'en tenir en général sur la composition des différentes espèces de verre. *Dumas* crut avoir trouvé que les principes constituants du verre sont le plus souvent combinés dans des proportions définies. Selon lui, la majeure partie du verre contient 3 bases, la potasse, la soude et la chaux, combinées avec une proportion d'acide silicique telle, que son oxygène forme le quadruple de celui des bases; il a trouvé que le verre contenait en même temps des quantités variables de silicate aluminique, dont la quantité d'alumine s'élevait de 2 à 10 pour cent. Voici les résultats de quelques-unes de ses analyses :

PRINCIPES CONSTITUANTS.	Verre de Bohême.	Crown- glass.	Verre blanc à vitres.	Même verre plus dur.	Verre à glaces.	Verre à bou- teilles.	Même verre, fa- cile à vitrifier.
Silice.....	69,4	62,8	69,65	69,25	75,9	53,55	45,6
Alumine.....	9,6	2,6	1,82	2,20	2,8	6,01	14,0
Chaux.....	9,2	12,5	13,31	17,25	3,8	20,22	28,1
Potasse.....	11,8	22,1	—	—	—	5,48	6,1
Soude.....	—	—	15,22	11,30	17,6	—	—
Oxyde ferrique...	—	—	—	—	—	5,74	6,2

L'oxygène de l'acide silicique est à celui des bases comme 4 : 1, dans le verre de Bohême, dans le crown-glass et dans le verre à vitres; comme 6 : 1 dans le verre à glaces, et comme 2 : 1 dans le premier verre à vitres. Il va sans dire que ces rapports ne peuvent être qu'approximatifs.

Les résultats obtenus par *Berthier* s'écartent davantage des proportions définies, comme on devait s'y attendre, les recettes d'après lesquelles on fabrique le verre dans différents endroits n'étant pas les mêmes. Voici quelques-uns des résultats de *Berthier* :

PRINCIPES CONSTITUANTS.	Verre blanc de France.	Verre blanc de Bohême.	Verre blanc de Venise.	Tubes de verre très- fusibles de France.	Verre demi-vert pour les flacons des phar- maciens.	Verre à bou- teilles de France.	Même espèce de verre de France.
Acide silicique....	72,0	71,7	68,6	69,2	69,2	60,0	59,6
Chaux.....	6,4	10,3	11,0	7,6	13,0	22,3	18,0
Potasse.....	—	12,7	6,9	15,8	8,0	—	3,2
Soude.....	17,0	2,5	8,1	3,0	3,0	3,1	—
Magnésie.....	—	—	2,1	2,0	0,6	—	7,0
Alumine.....	2,6	0,4	1,2	1,2	3,6	8,0	6,8
Oxyde ferrique...	—	0,3	0,2	0,5	1,6	4,0	4,4
Oxyde manganique	1,1	0,2	0,1	—	—	1,2	0,4

Entre autres différences que présentent ces résultats avec ceux obtenus par *Dumas*, je ferai remarquer que le verre à bouteilles analysé par l'un de ces chimistes a fourni de $6 \frac{2}{8}$ à 14 pour cent plus d'acide silicique que la même espèce de verre examinée par l'autre.

Ces divers matériaux, qui entrent dans la composition du verre, sont tous réduits en poudre fine, mêlés ensemble de la manière la plus intime, puis calcinés (frittés) jusqu'à ce que le tout soit agglutiné en une seule masse. Ensuite on fait fondre celle-ci dans de grands creusets, au milieu d'un fourneau particulier; et quand on voit que le verre est parfaitement fondu et sans bulles, on l'écume pour enlever des substances salines étrangères, désignées sous le nom de *fiel de verre*, qui viennent nager à la surface; puis on le travaille. Le verre une fois fabriqué doit être refroidi lentement dans un four spécial; sans quoi il devient cassant, et se brise au moindre choc, ou au plus léger changement de température. Plus il se refroidit lentement, plus il est durable, et *vice versa*. Cependant on a observé que du verre refroidi avec trop de rapidité, et devenu cassant, s'améliore beaucoup si on le met dans un pot plein d'eau, qu'on chauffe celle-ci jusqu'à ce qu'elle bouille, qu'on la couvre bien, et qu'on la laisse refroidir le plus lentement possible.

La fragilité du verre refroidi rapidement tient à ce que les parties extérieures se resserrent plus promptement que celles du centre; de là vient que chaque molécule de verre a une position différente des autres, de manière qu'il suffit, soit du moindre choc pour qu'elles se séparent, soit d'une application soudaine de

froid ou de chaleur pour qu'elles changent de situation respective : c'est ce dont les *larmes bataviques* nous offrent un exemple frappant. On appelle ainsi des gouttes de verre fondu, qu'on laisse tomber dans de l'eau froide, où elles s'allongent en une queue mince, qui se refroidit la première. On peut frapper le bout épais, qui s'est refroidi moins rapidement, sans qu'il casse; mais, dès qu'on brise la pointe, la lame entière se réduit bruyamment en poudre. Un effet analogue a lieu quand on fabrique de petits matras ordinaires en verre, à fond épais, sans les laisser refroidir au four : leur surface interne, qui est celle dont le refroidissement a été plus lent, consolide tellement le vase entier, qu'il peut supporter de petits chocs à l'extérieur, ou dans l'intérieur la chute de corps ronds et polis; mais, dès qu'on laisse tomber dedans un corps anguleux, même très-petit, comme un petit fragment de pierre à fusil, le fond éclate et le matras se brise, effet dû à la cessation de l'état de tension dans lequel la surface extérieure était tenue auparavant. On peut se faire une idée sensible de ce qui a lieu dans ce cas par ce qui arrive à un morceau d'étoffe fortement tendu, qui résiste à la tension tant qu'il conserve son intégrité, mais qui se déchire à la moindre fissure qu'on y pratique avec des ciseaux ou avec un couteau.

La soude, ou la potasse et l'acide silicique, sont les principaux matériaux du verre. La soude donne un verre plus fusible et plus exempt de bulles que la potasse; mais il est ordinairement un peu verdâtre. Le sel marin qu'on ajoute sert presque toujours à introduire de la soude dans le verre, parce qu'alors il se sépare du chlorure potassique à l'état de fiel de verre. Le nitre, l'arsenic et le manganèse fournissent l'oxygène nécessaire pour brûler les matières combustibles qui pourraient se trouver dans la masse et la colorer. L'oxyde plombique rend le verre plus fusible, par conséquent plus homogène, moins bulleux et moins strié. Le verre vert doit sa couleur à l'oxyde ferreux contenu dans la cendre. Cette teinte diminue par l'addition du manganèse en juste proportion. On met aussi du manganèse dans le verre blanc, pour le dépouiller de toute nuance verdâtre.

Le mauvais verre, qui contient trop de bases, devient trouble avec le temps et s'effleurit à la surface. Quand on le chauffe, il se décompose à la superficie, même au-dessous du degré d'ébullition, devient opaque, et se sépare par petites écailles.

Le verre de bonne qualité est parfaitement transparent. Son poids spécifique varie entre 2,3 et 4, suivant la quantité d'oxyde plombique qu'il contient. A la chaleur rouge, il peut être tiré en fils assez minces pour qu'on puisse à peine les apercevoir à l'œil nu. Il est élastique et sonore. Peu de substances l'attaquent, à l'exception de l'acide fluorhydrique et des fortes lessives d'alcalis caustiques. A une haute température, il est attaqué aussi par l'acide sulfurique concentré et par l'acide phosphorique. L'eau même le décompose par une longue ébullition, ainsi que j'ai déjà eu occasion de le dire dans le tome I, page 402. Le verre sodique résiste beaucoup mieux à l'action des acides que le verre potassique, parce que la soude est une base plus faible. Le plus mauvais de tous les verres, pour l'usage des chimistes, est celui qui contient beaucoup de silicate calcique, parce que la chaux ne sature pas assez d'acide silicique, pendant la fusion, pour être en état de résister à l'action des acides.

Avant d'appliquer le verre aux besoins de la chimie, il faut l'essayer : la meilleure épreuve à laquelle on puisse le soumettre est d'y faire bouillir de l'eau régale pendant quelques heures, et de l'évaporer à siccité; après quoi on lave le verre et on le laisse sécher. Lorsque, étant complètement sec, il ne présente point de tache au fond, on en conclut qu'il est de bonne qualité. Dans les analyses, on ne doit jamais employer des vases de verre qui n'aient subi cette épreuve; et celui qui n'y résiste point n'est pas rare (en Suède), parce qu'on se sert presque généralement de potasse, et non de soude, pour le fabriquer.

Le verre opaque blanc, qu'on appelle *verre laiteux*, s'obtient en faisant fondre le verre avec des os calcinés à blanc. Un tiers de poudre d'os le rend parfaitement blanc et opaque.

Je dois encore, pour terminer cet article, parler de la modification du verre qu'on appelle *porcelaine de Réaumur*, du nom de son inventeur. On l'obtient en entourant le verre de gypse ou de sable, le disposant ainsi dans un four et l'y tenant longtemps au rouge, sans le fondre. Il perd alors sa transparence, acquiert une surface inégale, résiste mieux qu'auparavant aux variations de la température et aux chocs extérieurs, raye le verre, fait feu au briquet, et ressemble en quelque sorte à la porcelaine. On a cru pendant longtemps que le verre traité de cette manière perdait une grande partie de son alcali, et que ce qui restait contenait plus de

silice : c'est une erreur. La composition du verre reste la même; mais, pendant le ramollissement que la chaleur rouge longtemps soutenue lui fait éprouver, ses molécules changent de situation les unes par rapport aux autres, et, obéissant à leur force d'agrégation, prennent une texture cristalline. La porcelaine de *Réaumur* n'est donc autre chose qu'une masse vitreuse cristalline.

Formiate sodique, $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$. Il forme soit des tables rhomboïdales à facettes aiguës, soit des prismes plats quadrilatères, contenant 2 atomes ou 20,9 pour cent d'eau de cristallisation. Soumis à la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, et se prend, à mesure que l'évaporation avance, en une masse saline sèche, qui, suivant *Goebel*, coule à l'air humide, et exige, selon *Afzelius*, 2 parties d'eau pour se dissoudre.

Acétate sodique, $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$. On peut l'obtenir cristallisé avec deux proportions d'eau différentes. Le sel qui se dépose par le refroidissement d'une solution saturée à chaud forme des cristaux prismatiques, transparents, contenant 40,11 pour cent ou 6 atomes d'eau, et qui ne s'effleurissent que lentement à l'air. Par une évaporation spontanée de la liqueur, le sel cristallise avec 9 atomes ou 49,6 pour cent d'eau, et il s'effleurit ensuite beaucoup plus promptement à l'air. L'acétate sodique fond dans son eau de cristallisation; et lorsque, pendant la fusion, on le recouvre d'une couche d'huile, il reste liquide après le refroidissement; mais il se prend en masse en peu d'instant, lorsqu'on y introduit un cristal de ce sel. Il a une saveur fortement saline, nullement désagréable, et se dissout dans 2,86 parties d'eau froide. Il se dissout aussi dans l'alcool. Sa dissolution, saturée à chaud, renferme, pour 100 parties d'eau, 209 parties de sel, et a son point d'ébullition à $+124^{\circ},37$.

Tartrates sodiques. a. Tartrate neutre, $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}$. Ce sel est inaltérable à l'air, mais s'effleurit et tombe en poussière quand on le chauffe doucement. Il est soluble dans cinq parties d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante, à tel point qu'on peut l'obtenir liquide dans $\frac{1}{24}$ de partie de cette dernière. Il n'est point soluble dans l'alcool anhydre. D'après *Buchholz*, il contient 17 pour cent ou 2 atomes d'eau.

b. Bitartrate sodique, $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\overset{\cdot\cdot}{\text{r}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}$. On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans huit parties d'eau bouillante, en le mêlant

avec moitié de son poids d'acide tartrique dissous dans le moins d'eau possible. Après l'évaporation, la liqueur donne de petits cristaux par le refroidissement. Ce sel a une saveur acide, faiblement saline. Il se dissout dans huit parties d'eau froide et dans 1,8 d'eau bouillante, mais il est insoluble dans l'alcool. Il contient 14 pour cent ou 3 atomes d'eau.

Tartrate potassico-sodique (sel de *Seignette*), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Pour l'obtenir, on neutralise la crème de tartre par la soude, et l'on évapore lentement la dissolution pour la faire cristalliser. A l'état cristallisé, ce sel contient souvent une certaine quantité de tartrate calcique, dont on est obligé de le débarrasser en le dissolvant et le faisant cristalliser de nouveau. On le prépare également en saturant de potasse six parties de crème de tartre, et y ajoutant ensuite une dissolution de cinq parties de sulfate sodique cristallisé. Après l'évaporation, on obtient des cristaux, d'abord de sulfate potassique, et ensuite de tartrate potassico-sodique. Ce sel est remarquable par le grand volume de ses cristaux. Il cristallise en gros prismes à 4, 6, 8, 10, 12 ou 16 faces à sommet droit. Il a une saveur salée, désagréable, s'altère peu à l'air, et s'effleurit seulement à la surface lorsque l'air est sec et chaud. Il renferme, d'après *Dumas*, 7 atomes ou 23 pour cent d'eau; et, d'après les expériences concordantes de *Mitscherlich* et de *Schaffgottsch*, 8 atomes ou 25,4 pour cent. Il se dissout dans deux parties et demie d'eau froide, et dans une quantité bien moindre d'eau chaude. On l'emploie en médecine. Son nom lui vient de celui d'un pharmacien de la Rochelle, qui l'a découvert.

Le *bitartrate sodique* et l'*acide borique* forment un sel composé comme le sel potassique correspondant. La formule de ce sel est, par conséquent, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On l'obtient en dissolvant 1 atome de surtartrate sodique et 1 atome d'acide borique cristallisé dans l'eau, et en évaporant la dissolution. Il est entièrement semblable au sel potassique.

On appelle *tartre boraté* un sel qu'on emploie en médecine, et qui se prépare en dissolvant le surtartrate potassique dans une dissolution de borax. D'après *Duflos*, 1 atome de borax peut rendre 3 atomes de surtartrate potassique soluble dans l'eau. On filtre le sel potassique qui est en excès, et on évapore la liqueur; il reste une masse visqueuse et gluante, qui s'humecte dans l'air. Après

la dessiccation complète du sel, le borax a perdu son eau de cristallisation, tandis que celle du tartre reste dans la combinaison. Le sel est soluble dans un poids d'eau égal au sien. L'alcool ne le dissout pas. Il contient 59,661 parties d'acide tartrique, 10,437 parties d'acide borique, 4,679 parties de soude, 21,184 parties de potasse, et 4,039 parties d'eau, = $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{r} + 3\ddot{\text{K}}\ddot{\text{T}}\text{r} + 2\ddot{\text{B}}\ddot{\text{T}}\text{r} + 3\ddot{\text{H}}$.

On obtient un sel tout à fait semblable avec le *borax* et le *surtartrate sodique*. Sa composition peut être exprimée par la formule $2\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{r} + \ddot{\text{B}}\ddot{\text{T}}\text{r}$, qui fait voir que le sel précédent n'est autre chose qu'un mélange de deux sels doubles, savoir, d'un atome de sel sodique et 3 atomes de sel potassique.

Du reste, il importe de remarquer que le sel préparé au moyen du borax et du surtartrate sodique contient, pour 1 atome de tartrate d'acide borique, deux fois autant de tartrate sodique que le sel préparé avec le surtartrate sodique et l'acide borique. La composition de ces différentes combinaisons d'acide tartrique, d'acide borique et d'alcali a été déterminée par *Duflos*. Plusieurs chimistes, avant lui, avaient déjà tenté la solution de ce problème, mais inutilement.

Succinate sodique. a. Succinate neutre, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\text{c}$. On l'obtient très-facilement, par une évaporation modérée, en prismes rhomboïdaux incolores, transparents, contenant 6 atomes ou 39,8 pour cent d'eau, qui y restent à la température ordinaire, mais qui s'en vont totalement à $+100^\circ$. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool hydraté.

b. Le bisuccinate, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\text{c}$, cristallise en prismes hexagonaux, comprimés, contenant 7 atomes ou 32,3 pour cent d'eau de cristallisation, dont une partie s'en va par l'efflorescence à l'air, tandis que le reste ne se dégage qu'à $+100^\circ$. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Soumis à la chaleur, il se comporte comme le sel potassique.

Séléniate sodique, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\text{e}$. On l'obtient en faisant détoner du sélénium avec du nitrate sodique. Il ressemble au sulfate, non-seulement sous le rapport de la forme cristalline et des multiples de l'eau de cristallisation, mais encore relativement aux singulières variations que présente sa solubilité à différentes températures. On peut aussi l'obtenir cristallisé sans eau.

Sélénites sodiques. a. Sélénite neutre, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\text{e}$. Il se dissout avec la

plus grande facilité dans l'eau. Sa saveur ressemble à celle du borax. Après avoir été amenée à consistance d'extrait, sa dissolution dépose, lorsqu'on continue à l'évaporer, mais non par le refroidissement, de petits grains cristallins, tandis que la surface de la liqueur se couvre d'une croûte d'un blanc d'émail. Une fois qu'il est parfaitement sec, il se conserve à l'air sans éprouver d'altération. L'alcool ne le dissout point.

b. Bisélénite sodique, Na_2Se^2 . Il ne cristallise que quand sa dissolution, évaporée jusqu'à consistance de sirop, est abandonnée à elle-même dans un endroit frais. Il forme un assemblage, soit de figures étoilées, soit de gros grains, qui sont composés de rayons concentriques. Il n'est point efflorescent; mais lorsqu'on le chauffe il perd son eau, puis se fond en un liquide jaune clair, qui, par le refroidissement, devient blanc et cristallin, et prend une cassure rayonnée. Au rouge naissant, l'excès d'acide sélénieux se volatilise sous forme d'une fumée blanche, et il finit par ne plus rester que du sel neutre.

c. Quadrisélénite sodique, Na_4Se^4 . Il cristallise en rayons quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il n'est point efflorescent.

Tellurates sodiques. a. Tellurate neutre, Na_2Te . Lorsqu'on neutralise l'acide tellurique avec de la soude caustique, l'acide se dissout; mais quand l'alcali est en excès, et surtout quand on favorise l'action par une douce chaleur, le sel neutre se sépare en grains cristallins, ou sous la forme d'une croûte cristalline. Dans cet état, il est presque insoluble dans l'eau, tant froide que chaude. La portion de ce sel qui reste dans la lessive alcaline peut en être séparée au moyen de l'alcool, qui la précipite également à l'état grenu. Le sel cristallisé contient 13,1 pour cent, = 2 atomes d'eau. Lorsqu'on le fait bouillir avec des quantités d'eau qu'on renouvelle à plusieurs reprises, il se dissout et il reste dessous, tant qu'on n'y ajoute pas un excès de soude. Quand on évapore la dissolution au bain-marie, il ne se dépose rien, et le sel finit par rester sous la forme d'une masse gommeuse, molle et soluble dans l'eau. Lorsqu'on pousse, au contraire, l'évaporation jusqu'à siccité complète, il devient aussi peu soluble qu'auparavant. Chauffé à un degré voisin du rouge, de manière qu'il perde son eau de cristallisation, ce sel laisse une masse qui est blanche même à chaud, et qui est une autre modification du même com-

posé, qui ne se dissout ni dans l'eau froide, ni dans l'eau chaude. Cependant l'acide nitrique le dissout par le concours de la chaleur. La combinaison se divise dans la liqueur comme un lait, et elle gagne bien le fond, mais ne se dépose pas assez complètement pour que la liqueur cesse d'être trouble.

b. Bitellurate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{T}}\text{e}^{\text{a}}$. Lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à une dissolution d'acide tellurique dans une dissolution de carbonate sodique opérée à chaud et refroidie, il se précipite d'abord un sel, qui se redissout immédiatement après. Ce sel est le bitellurate sodique. Il est peu soluble dans la dissolution de l'acétate sodique, au sein de laquelle il se forme. Lorsqu'on évapore la dissolution claire au bain-marie, il reste un mélange de bitellurate et d'acétate telluriques; on peut extraire ce dernier sel par l'alcool de 0,85. Ce tellurate est une poudre blanche, qui se dissout d'une manière lente, mais complète, dans l'eau. Il contient 14,78 pour cent, ou 4 atomes d'eau de cristallisation. Sa dissolution dans l'eau se dessèche, par l'évaporation spontanée, en une masse claire comme de l'eau, gommeuse et fendillée, qui, à chaud, devient d'un blanc de lait et se détache du verre. On obtient aussi ce sel en mêlant 2 atomes d'acide tellurique avec 1 atome de carbonate sodique. Si l'on ajoute encore $\frac{1}{2}$ atome ou 1 atome de carbonate sodique, il ne se forme pas de sel neutre à froid; si on laisse, au contraire, la liqueur s'évaporer à une douce chaleur, il s'en sépare des gouttes limpides de bitellurate, qui se réunissent insensiblement en une couche sirupeuse sous la liqueur alcaline. — Chauffé jusqu'à ce qu'il ait perdu complètement son eau de cristallisation, le bitellurate sodique prend une couleur jaune citrine et pâle, et se transforme en quadritellurate. En lavant ce sel avec de l'eau, on le débarrasse du tellurate neutre qui s'est produit en même temps.

c. Quadritellurate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{T}}\text{e}^{\text{a}}$. La meilleure manière de se le procurer consiste à mêler l'acide tellurique avec le carbonate sodique dans les proportions atomiques requises, à dissoudre le mélange dans l'eau, et à abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée. Par ce moyen, l'on obtient une masse claire, gommeuse, peu fendillée, qui ne durcit pas tout à fait, et qui tourne au blanc de lait par l'application de la chaleur. L'eau froide la redissout avec lenteur, mais il reste une poudre blanche, qui se reproduit chaque fois qu'on dessèche de nouveau la dissolution

au moyen de la chaleur. Ce corps blanc, insoluble dans l'eau bouillante, est la même combinaison hydratée, mais sous une autre modification, qui est insoluble et analogue au sel potassique correspondant. Soumis à l'action de la chaleur, il se convertit, comme le sel gommeux lui-même, en quadritellurate sodique jaune et anhydre, qui est tout aussi insoluble que le sel potassique, composé de la même manière.

Traité à la fusion par le nitrate sodique, l'acide tellureux donne des combinaisons semblables à celles que nous avons examinées à propos du sel potassique.

Tellurites sodiques. a. Sel neutre, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}$. Préparé par la voie sèche, il se liquéfie à une vive chaleur rouge, et donne des cristaux volumineux et réguliers à une température plus basse, mais visiblement rouge encore. Refroidi brusquement, il se boursofle au moment de la congélation, et présente l'aspect d'une végétation. L'eau froide le dissout d'une manière lente, mais complète; l'eau chaude le dissout plus vite; la dissolution reste claire en refroidissant. Si l'acide contient une autre base, on obtient un résidu insoluble. On ne peut faire cristalliser ce sel par une addition de soude caustique; mais en mêlant la liqueur avec de l'alcool, qui sépare une dissolution concentrée dans l'eau, on obtient parfois, au bout de quelques jours, des cristaux réguliers et assez volumineux d'un sel hydraté. Enfermé au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, il se dessèche en une masse blanche et terreuse.

b. Bitellurite sodique, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}^2$. Obtenu par la voie sèche, il est très-fusible, et cristallise en refroidissant. Cependant les cristaux ne sont pas aussi réguliers que ceux du sel neutre. L'eau le décompose comme le sel potassique correspondant.

c. Quadritellurate sodique, $\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}^4$. Il s'obtient comme le sel potassique, en laissant refroidir lentement la dissolution bouillante du bitellurite. Il cristallise en écailles nacrées, qui prennent quelquefois beaucoup d'accroissement, et ressemblent alors à des tables à 6 pans. Du reste, il ressemble, dans toutes ses propriétés, au sel potassique, excepté qu'il se boursofle plus que ce dernier par l'application de la chaleur. Il contient 11,291 pour cent, ou 5 atomes d'eau.

Arséniates sodiques. a. Sel neutre, $\dot{\text{N}}\text{a}^{\ddot{\cdot}}\ddot{\text{A}}\text{s}$. Pour l'obtenir, on sa-

ture l'acide arsénique par du carbonate sodique employé en léger excès. Il cristallise en gros et beaux cristaux, qui s'effleurissent promptement. La dissolution de ce sel réagit à la manière des alcalis, et se comporte d'ailleurs parfaitement de même que le phosphate correspondant. Les cristaux contiennent 54,8 pour cent, ou 24 atomes d'eau de cristallisation. *L. Gmelin* a fait voir que quand ce sel cristallise à une température de $+18$ à $+20$ degrés, au sein d'une dissolution concentrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, il ne contient que 44 pour cent, ou 16 atomes d'eau de cristallisation. Il ne s'effleurit pas, et affecte une forme cristalline différente de celle de l'autre. — *Mitscherlich* a trouvé qu'en ajoutant à une dissolution de ce sel assez d'acide arsénique pour que la liqueur devienne tout à fait neutre, on obtient une combinaison dans laquelle l'acide contient trois fois et un tiers autant d'oxygène que la base. La dissolution de ce sel se décompose par l'évaporation; elle donne des cristaux du sel dont il a été parlé plus haut, tandis qu'il reste dans l'eau mère un sel avec excès d'acide. Lorsqu'on se sert de la dissolution du sel cristallisé à réaction alcaline, pour précipiter des sels plombiques ou barytiques neutres, la liqueur qui surnage le précipité est neutre, parce que la décomposition réciproque est complète; mais si l'on emploie, pour opérer cette précipitation, une dissolution parfaitement neutre d'arséniat sodique, la liqueur surnageante est acide, parce que la composition des précipités est proportionnelle à l'arséniat sodique, qui cristallise quand on évapore la dissolution neutre. Beaucoup de bases ont une tendance prononcée à former des sels basiques avec l'acide arsénique, de même qu'avec l'acide phosphorique: tels sont la chaux, la magnésie, l'oxyde zincique, l'oxyde cuivrique, l'oxyde argentique, l'oxyde mercurique, et quelques autres. Si l'on mêle une dissolution neutre d'une de ces bases avec la dissolution de l'arséniat sodique cristallisé, il se précipite un soussel, et la liqueur présente une réaction acide.

b. On obtient le *biarséniat sodique*, $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$, en versant de l'acide arsénique dans la dissolution du sel précédent, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus le chlorure barytique. Ce sel donne, par l'évaporation, de gros cristaux non efflorescents, dont la forme est le prisme droit à base rhombe. Ces cristaux contiennent 19,72 pour 100, ou 4 atomes d'eau.

c. Sousarséniate sodique, $\ddot{\text{N}}\text{a}^3\ddot{\text{A}}\text{s}$. On l'obtient, d'après *Graham*, en traitant le sel neutre par l'hydrate sodique, de la manière indiquée pour le sousphosphate sodique. Il a le même aspect et la même forme cristalline que ce dernier sel, et il retient, même au rouge, 0,47 pour cent d'eau, qu'il ne perd que par la fusion avec le sel acide. Il contient 50,29 pour cent, ou $23\frac{1}{2}$ atomes d'eau; mais *Graham* admet que la quantité d'eau doit être de 50,82 pour cent, ou 24 atomes, comme pour le sousphosphate. 100 parties d'eau, à 15°,5, dissolvent 28 parties de sel. Bien que ces cristaux soient plus solubles que ceux du phosphate, ils ne fondent qu'à 85°,5, par conséquent à une température plus élevée que ce dernier sel. A l'état solide, le sousarséniate est inaltérable à l'air; dissous, il attire, au contraire, l'acide carbonique, et il présente, du reste, la même tendance qu'a le phosphore de cristalliser en combinaison avec une petite quantité de carbonate sodique.

Arséniate potassico-sodique, $\ddot{\text{K}}^2\ddot{\text{A}}\text{s} + \ddot{\text{N}}\text{a}^2\ddot{\text{A}}\text{s}$. On l'obtient de la même manière que le phosphate double correspondant, avec lequel il a une ressemblance parfaite. Il est composé de 30,24 parties d'arséniate potassique, 26,65 d'arséniate sodique, et 44,11, ou 17 atomes d'eau.

Arsénite sodique. Après l'évaporation, il forme une masse visqueuse, et la liqueur, évaporée jusqu'à consistance de sirop, donne, par le refroidissement, de petits cristaux grenus.

Antimoniate sodique, $\ddot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}}\text{b}$. C'est un sel peu soluble dans l'eau. On l'obtient en mêlant la solution étendue d'un sel de soude avec une solution d'antimoniate potassique. La liqueur n'est pas troublée; mais, au bout de douze heures, l'intérieur du vase se trouve recouvert d'innombrables petits cristaux d'antimoniate sodique. Si la solution est concentrée, ce sel se précipite immédiatement sous forme de flocons qui, au bout de quelque temps, se transforment en cristaux. L'antimoniate sodique est très-peu soluble dans l'eau froide; il y est encore plus soluble, si l'eau contient de l'hydrate sodique. Par l'évaporation de la liqueur, on obtient le sel cristallisé en petits prismes quadrangulaires à sommet horizontal; toutes les arêtes sont aiguës; les prismes deviennent quelquefois si courts, qu'ils forment des tables, dont la face large représente le sommet du prisme. Les cristaux obtenus par le mélange des sels offrent la même forme sous le microscope. *Frémy* a proposé l'insolubilité

de l'antimoniote sodique comme un moyen de découvrir la soude dans les sels de potasse. Ce sel peut, en effet, être employé comme réactif: une liqueur qui ne contiendrait que $\frac{1}{1000}$ de son poids d'un sel de soude, lorsqu'elle est traitée par l'antimoniote potassique, laisse, au bout de 12 à 24 heures, des cristaux d'antimoniote sodique reconnaissables sous le microscope. Si la liqueur contient en même temps des sels de lithium, d'ammonium ou de terres; ceux-ci produisent également des précipités; c'est pourquoi il faut les éloigner auparavant.

Antimonite (hyperantimonite) sodique, $\text{Na}\ddot{\text{S}}\text{b}$. Tout ce qui a été dit de l'antimonite potassique est applicable à celui-là.

Chromates sodiques. a. Chromate neutre, $\text{Na}\ddot{\text{C}}\text{r}$. On l'obtient de la même manière que le chromate potassique, tant neutre qu'acide. Le chromate sodique neutre cristallise, suivant *Kopp*, à 0°, en cristaux jaune clair, qui sont isomorphes avec le sulfate sodique, et qui, comme celui-ci, renferment 10 atomes d'eau, ou 51,9 pour cent. Il est déliquescent à l'air, et fond par la chaleur de la main; la masse fondue à + 30° dépose, par l'évaporation, le sel anhydre sous forme d'une matière jaune, irrégulièrement cristalline.

b. Bichromate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{C}}\text{r}^2$. Il est très-soluble, et cristallise en prismes hexagonaux minces, d'un rouge hyacinthe.

Vanadates sodiques. a. Sel neutre, $\text{Na}\ddot{\text{V}}$. Ce qui a été dit du sel potassique est entièrement applicable au sel sodique.

b. Le bivanadate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{V}}^2$, diffère du bivanadate potassique en ce qu'il est plus soluble, et qu'il cristallise plus facilement par l'évaporation spontanée. Les cristaux sont grands, transparents, et d'un rouge orangé magnifique. Ils s'effleurissent à l'air sec, en devenant jaunes et opaques, sans perdre leur forme. L'alcool précipite ce sel complètement de sa dissolution.

Molybdate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{M}}\text{o}$. Il produit de gros cristaux efflorescents à l'air, et très-solubles dans l'eau. Les acides en précipitent un surmolybdate.

Tungstates sodiques. a. Tungstate neutre, $\text{Na}\ddot{\text{W}}$. Il cristallise en tables rhomboidales transparentes, inaltérables dans l'air, solubles dans 1 $\frac{1}{10}$ partie d'eau froide et dans $\frac{1}{2}$ partie d'eau bouillante. Il ne se dissout pas dans l'alcool. Il présente une réaction alcaline et se trouble par la perte de l'eau, qui est 10,63 pour cent;

il fond avant la chaleur rouge, et se prend en une masse cristalline.

b. Le bitungstate, $\text{Na}\ddot{\text{W}}^2$, cristallise en rhomboèdres striés, inaltérables à l'air. Il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 8 parties d'eau froide. Il fond comme le sel potassique, et cristallise par le refroidissement. Il contient 2 atomes ou 10,63 pour cent d'eau de cristallisation. Le sel neutre dissout, pendant sa fusion, une grande quantité d'acide tungstique, et se prend, par le refroidissement, en une masse fortement cristalline.

Bitungstite sodique, $\text{Na}\ddot{\text{W}}^2$. Il s'obtient de la même manière que le sel potassique correspondant, auquel il ressemble entièrement (voir tome II, page 341). D'après une analyse plus récente de *Malaguti*, en changeant le sel en sulfure, le bitungstite sodique contient 6,03 soude, 74,33 tungstène, et 19,64 oxygène; de là la formule calculée, $\text{Na}\ddot{\text{W}} + \ddot{\text{W}}\ddot{\text{W}}$. Mais il n'est pas probable que la réduction de l'acide tungstique s'arrête à ce degré. C'est là un objet qui mérite de nouvelles recherches.

Tantalate sodique. On l'obtient de la même manière que le sel potassique. Il est moins soluble dans l'eau, et se précipite en grande partie pendant le refroidissement de la dissolution bouillante, sous forme d'une poudre blanche.

Stannate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{Sn}}$. Il s'obtient de la même manière que le sel potassique correspondant; mais il cristallise moins bien. Il forme des tables hexagonales, contenant 3 atomes ou 20,28 pour cent d'eau.

Manganate et permanganate sodique. Ils sont analogues aux sels potassiques. Le permanganate cristallise, mais plus difficilement que le sel potassique; il se liquéfie à l'air.

C. Sulfosels de sodium.

Sulfhydrate sodique, $\text{Na}\ddot{\text{H}}$. On l'obtient de la même manière que le sulfhydrate potassique, auquel il ressemble à tous égards. Il donne des cristaux incolores et déliquescents à l'air. Il est soluble aussi dans l'alcool. Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de ce sel avec une dissolution concentrée d'hydrate sodique, et qu'on laisse refroidir le mélange, il s'y forme des prismes droits à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces, qui sont

du sulfure sodique avec de l'eau de cristallisation, et qu'on regardait autrefois comme un soushydro-sulfate de soude.

Les *sulfures de phosphore* ne se combinent pas plus avec la soude qu'avec la potasse. Pendant la préparation du sulfure de phosphore rouge au moyen du carbonate sodique et du sulfide hypophosphoreux (tome I, page 817), on obtient une combinaison de sulfure de phosphore avec le sulfure sodique, laquelle se dissout dans l'eau avec une coloration jaune rouge; et dans cette solution les acides précipitent du soufre phosphorifère, qui, mêlé de soufre libre, se sépare du sulfure sodique qui se forme en même temps. Lorsqu'on chauffe plus fortement cette masse, qui contient du carbonate sodique en excès, elle se colore en brun foncé, et se dissout ensuite dans l'eau avec une coloration brune foncée. Les acides y précipitent une espèce d'humus, qui, après le lavage d'une certaine partie, se dissout dans l'ammoniaque, et forme une liqueur d'un brun foncé. La partie non dissoute est presque noire, et se dissout dans l'hydrate potassique avec une belle couleur rouge vineux. On n'a pas encore examiné la composition chimique de ce corps. Chauffée jusqu'au rouge, la masse se colore en noir; l'eau en enlève du foie de soufre, et laisse un mélange insoluble de phosphate sodique et de charbon phosphorifère.

Sulfocarbonate sodique, $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{C}}$. C'est un sel jaune, qui cristallise d'une dissolution très-concentrée, s'humecte à l'air, et se dissout aisément dans l'alcool.

Sulfotellurite tri-sodique, $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{Te}}$. Il ne cristallise pas, mais se dessèche en une masse saline jaune, que l'air décompose promptement.

Sulfarséniates sodiques. a. Sulfarséniate neutre, $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{As}}$. Sa dissolution donné, quand on l'évapore, un liquide visqueux qui finit par se dessécher à une douce chaleur, et devient d'un jaune citrin. A l'air humide, il se ramollit. S'il contient un excès de sulfide arsénique, il jaunit avant de se dessécher. A une douce chaleur, il fond dans l'eau combinée qu'il renferme, et qui se volatilise; par le refroidissement, il reprend la forme solide. La masse fondue est peu colorée; solidifiée, elle est jaune.

b. Sulfarséniate sesquisodique, $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient, soit en précipitant le sel neutre par l'alcool, soit en y ajoutant du sulf-

hydrate sodique, et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée. L'alcool le précipite en paillettes cristallines d'un blanc de neige, qui peuvent être reçues sur un filtre, lavées à l'alcool et séchées. Lorsqu'elles ont été bien lavées, elles restent blanches après la dessiccation. La dissolution aqueuse de ce sel, qui est presque incolore, donne des cristaux réguliers. Je l'ai obtenu sous plusieurs formes. Une dissolution de sulfide arsénique dans la soude caustique produisait des tables rhomboédriques irrégulières, avec une croix diagonale, de laquelle partaient des rayons qui constituaient la table. Le sel, précipité par l'alcool et redissous dans l'eau bouillante, cristallisait, par le refroidissement, en longs prismes à six pans, un peu aplatis, et ayant deux angles aigus. Une évaporation spontanée, ou une lente cristallisation par le refroidissement, donnaient lieu à des prismes tétraédres, transparents, à base rhomboïdale, et dont les sommets avaient une facette sur chacun des angles aigus; enfin, par une cristallisation plus lente encore, et qui n'avait lieu qu'à une température inférieure à zéro, j'ai obtenu des octaèdres blancs et opaques, à base rhomboïdale. Les gros cristaux transparents ont une faible teinte jaunâtre, et un éclat comparable à celui du diamant. Les cristaux opaques sont d'un blanc de lait. Ce sel n'éprouve aucune altération de la part de l'air. Il se dissout aisément et en grande quantité dans l'eau. Placé dans le vide, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique, il ne perd pas son eau de cristallisation à la température ordinaire; mais si on le fait chauffer doucement, cette eau s'échappe, et les cristaux deviennent d'un blanc laiteux, sans perdre leur forme. Si enfin on le chauffe fortement, il devient jaune, et dégage un peu de gaz sulfide hydrique, probablement parce qu'une partie de la base en excès décompose de l'eau, et se convertit en soude. Chauffé dans un appareil distillatoire, il fond dans son eau de cristallisation, et produit un liquide à peine coloré en jaune; l'eau s'évapore peu à peu, et il reste un sel blanc, qui, sur la fin de la dessiccation, produit une sorte de décrépitation, pendant qu'il se dégage un peu de gaz sulfide hydrique, et que le sel devient jaune; après quoi celui-ci fond tranquillement, et sans se décomposer, en un liquide rouge foncé, jaunit par le refroidissement, et se redissout complètement dans l'eau, après avoir repris son eau de cristallisation et être devenu blanc. Il contient 33 pour 100, ou 15 atomes d'eau de cristallisation.

c. Bisulfarséniatè sodique, $\text{Na}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient au moyen de l'alcool. Il n'est connu qu'à l'état de dissolution dans ce liquide, qui, lorsqu'on en distille une partie, laisse un sursulfure en paillettes cristallines parfaitement belles.

d. On obtient un sel *sursaturé* de sulfide arsénique, par le même moyen que le sursel potassique. Il est jaune et pulvérulent.

Sulfarséniatè potassico-sodique. On se le procure par le mélange des deux sels. Les deux soussels cristallisent ensemble en tables carrées, très-régulières et incolores, ou légèrement colorées en jaune.

Sulfarséniatè sodique, $\text{Na}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. *Hyposulfarsénite sodique*, $\text{Na}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Ils se comportent comme les sels potassiques correspondants.

Sulfantimoniatès sodiques. a. Sulfantimoniatè neutre, $\text{N}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. On ne peut l'obtenir que par la voie sèche : l'eau le décompose de manière que le sulfide reste avec une petite quantité de sulfure sodique, et le sulfantimoniatè bibasique est dissous sans se colorer.

b. Sulfantimoniatè sodique bibasique, $\text{Na}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}} = \text{Na}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}} + 2\text{Na}$. Ce sel se prépare le plus avantageusement en mêlant intimement 18 parties de sulfure d'antimoine, 12 parties de carbonate sodique anhydre, 13 parties de chaux caustique, et $3\frac{1}{4}$ parties de soufre, et en traitant ce mélange comme pour la préparation du sel potassique correspondant. Le sel sodique cristallise plus facilement; la forme cristalline appartient à la division hémédrique du système régulier; ce sont des tétraèdres ordinairement d'un pâle jaunâtre ou incolores, dont les arêtes et les angles sont tronqués de diverses manières. Ils renferment 18 atomes ou 33,09 pour cent d'eau de cristallisation; ils y fondent par une douce chaleur, et laissent, après l'évaporation de l'eau qui s'y trouve, une masse d'un gris blanchâtre, qui reprend son eau à l'air, et tombe en poudre. A l'abri du contact de l'air, le sel anhydre peut être fondu à la chaleur rouge sans s'altérer. Après le refroidissement, il est brun de foie, se dissout sans coloration dans l'eau, où il se dépose de nouveau en cristaux incolores. Il n'exige que 2,9 parties d'eau pour se dissoudre à + 15°. Il est insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse attire lentement l'acide carbonique et l'oxygène de l'air, de manière qu'au bout d'un certain temps on trouve dans la liqueur un précipité composé de 1 atome NaC , avec 5 ato-

mes Na_2S , et 2 atomes de sulfure d'antimoine, provenant de la décomposition de 2 atomes de sulfantimoniate sodique bibasique.

Sulfantimonite sodique, Na_2Sb_2 . On ne peut l'obtenir que par la voie sèche. Il est décomposé par l'eau, qui dissout un sel basique et sépare du sulfure d'antimoine, ainsi que nous l'avons déjà dit pour la préparation du kermès minéral. Lorsqu'on cherche à évaporer la solution du sel basique, il se dépose de l'antimoine métallique, et ce qui cristallise ensuite est en grande partie le sel précédent.

Sulfomolybdate sodique, Na_2Mo . On l'obtient en décomposant, par le gaz sulfure hydrique, le molybdate sodique neutre cristallisé; la liqueur évaporée donne, mais seulement après être arrivée à un haut degré de concentration, de petits cristaux grenus d'un rouge foncé, dans lesquels se convertit la masse entière. Il est très-difficile d'obtenir ce sel en cristaux réguliers; et, après avoir été dissous plusieurs fois de suite, il devient d'un rouge clair et rayonné, en raison du molybdate régénéré qui se trouve alors mêlé avec lui. Une fois j'ai obtenu, par le refroidissement, quelques prismes longs et fins, qui, après avoir été séchés sur du papier gris, réfléchissaient une lumière verte, comme le sel potassique. Le sulfomolybdate sodique est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le sulfomolybdate potassique; de sorte qu'il ne se précipite pas, ou du moins se précipite en très-petite quantité, de sa dissolution aqueuse, quand on y verse de l'alcool. A la chaleur rouge, il se décompose en laissant une très-petite quantité de sel, qui a échappé à la décomposition.

J'ai essayé de préparer ce sel en faisant fondre ensemble du carbonate sodique, du soufre, du charbon pulvérisé, et un excès de sulfure molybdique naturel; par ce moyen, j'ai obtenu une certaine quantité de sulfomolybdate, mais tellement mêlé de sulfure de sodium, qu'il était impossible de séparer le sel pur par l'évaporation. Il paraît, d'après cela, que, pour réussir, il faut employer un bien plus grand excès de sulfure molybdique naturel que quand il s'agit de préparer ainsi le sel potassique. De même que ce dernier, le sulfomolybdate sodique peut donner naissance à un sel sursaturé de sulfure molybdique, qui est peu soluble dans l'eau, et qui, à tous égards, ressemble tellement au sel potassique, qu'on ne saurait l'en distinguer par ses caractères extérieurs. Le mode de préparation est aussi le même.

Hypersulfomolybdate sodique, Na_2Mo . Il se comporte de même

que le sel potassique, et on l'obtient de la même manière.

Sulfotungstate sodique, Na_2W . Il s'obtient de même que le sulfotungstate potassique. Il cristallise difficilement. La meilleure manière de l'avoir sous forme de cristaux, consiste à abandonner sa dissolution alcoolique à l'évaporation spontanée. Les cristaux sont rouges, et ils ont une forme confuse. Ils s'humectent à l'air, et y deviennent jaunâtres. Avec un excès de base, on obtient un sel également soluble dans l'alcool, qui est très-déliquescent, et qui se décompose bientôt à l'air.

3. Sels de lithium.

Les sels de lithium se distinguent par la propriété que possède la lithine de former un sel un peu soluble avec l'acide phosphorique. Une dissolution saline renferme du lithium quand elle n'est pas précipitée, à froid, par la potasse caustique, ni à la température de l'ébullition par le carbonate potassique; quand elle est troublée lorsqu'on l'évapore, après y avoir ajouté du phosphate sodique; et quand, après la dessiccation de cette liqueur, on obtient une masse saline qui, reprise par l'eau, laisse une poudre blanche qui gagne lentement le fond du vase. En général, les sels de lithium se distinguent par leur grande fusibilité, qu'ils communiquent même à d'autres sels, auxquels on en ajoute une petite portion. Si l'on enflamme une dissolution alcoolique d'un sel de lithium, elle brûle avec une flamme rouge purpurine. Si l'on fait un mélange d'une partie de spath-fluor en poudre fine et d'une partie et demie de sulfate ammonique, qu'on en ajoute un peu à un sel solide contenant du lithium, et qu'on chauffe le tout au chalumeau, la flamme se colore d'abord en vert, par suite de la décomposition de l'ammoniaque; puis, quand la masse fond, en rouge pourpre.

A. Sels haloïdes de lithium.

Chlorure lithique, LCl. Ce sel se retire, à très-peu de frais, d'un minéral appelé *triphylin*, et qu'on rencontre en quantité assez notable à Rabenstein, près de Bodenmais, en Bavière. C'est un sousphosphate lithique, ferreux et manganique. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on oxyde la solution par un courant de gaz chlore qu'on y fait arriver, ou par l'ébullition avec l'acide nitrique, et on y précipite les oxydes métalliques, en combinai-

son avec l'acide phosphorique, par l'ammoniaque. La liqueur filtrée est traitée par un peu de sulfhydrate ammonique, pour séparer complètement un faible résidu de manganèse. On évapore ensuite la solution filtrée, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à siccité, et le résidu est chauffé jusqu'à volatilisation du sel ammoniac, tandis que le chlorure lithique reste. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en cubes quand on évapore la dissolution à l'aide de la chaleur. Ce sel, plus déliquescent qu'aucun autre, se dissout dans l'alcool anhydre, entre facilement en fusion, et répand des fumées quand il est chauffé jusqu'au rouge. — Lorsqu'on laisse le chlorure lithique exposé à l'air, jusqu'à ce qu'il soit tombé en déliquescence et fondu, on obtient, d'après *Hermann*, au bout de quelque temps, de gros cristaux réguliers, qui contiennent $46\frac{1}{2}$ pour cent, ou 4 atomes d'eau de cristallisation, c'est-à-dire, quatre fois autant qu'il en faudrait pour oxyder le lithium. Si l'on enlève ces cristaux en les saisissant avec les doigts, et qu'on les pose sur du papier joseph, les parties qui ont été en contact avec les doigts deviennent à l'instant même opaques, phénomène qui se propage dans toute la masse; et lorsqu'on touche les cristaux ainsi devenus opaques, ils se réduisent sur-le-champ en une poudre cristalline.

Fluorures lithiques. a. Fluorure neutre, LF . Il est à peu près aussi peu soluble dans l'eau que le carbonate. Quand on évapore la dissolution de ce sel, il se dépose à la surface du liquide de petits cristaux qui ressemblent, après la dessiccation, à une poudre farineuse très-fine; celle-ci, vue au microscope, paraît composée de cristaux opaques, et se fond, au rouge naissant, en une masse transparente, qui perd sa limpidité en se solidifiant. *b. Fluorure acide*, $\text{LF} + \text{HF}$. Plus soluble que le sel précédent, il se dissout cependant difficilement. La dissolution donne de petits cristaux, qui se décomposent et passent à l'état de fluorure neutre, quand on les expose à la chaleur rouge.

Fluorure borico-lithique, $\text{LF} + \text{BF}^3$. On le prépare en précipitant le sulfate lithique par le fluorure borico-barytique. Il se dissout facilement dans l'eau; la dissolution donne, par une lente évaporation à $+40$ degrés, de gros cristaux prismatiques. Exposé à l'air, il s'humecte, redevient liquide, et dépose alors de petits cristaux rhomboédriques, dont la composition n'est pas encore connue.

Fluorure silico-lithique, $3\text{LiF} + 2\text{SiF}_3$. Il se dissout difficilement dans l'eau, et devient plus soluble par un excès d'acide. Par l'évaporation, il cristallise en petits grains qui, vus au microscope, se présentent comme des prismes à six pans. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans la bouche, on s'aperçoit qu'il a une saveur amère aigrelette. Il entre en fusion à la chaleur rouge, mais retient le fluorure silicique avec opiniâtreté.

B. *Oxyels de lithium.*

Sulfate lithique, Li_2SO_4 . Ce sel s'obtient au moyen du triphyllin, en dissolvant celui-ci dans un mélange d'acide sulfurique étendu et d'acide nitrique, et en traitant la solution comme pour le chlorure lithique; le sulfate lithique reste. Avec 8 parties de triphyllin, on obtient 1 partie de sulfate lithique. Il cristallise en prismes plats ou en tables; les cristaux sont plus volumineux quand la dissolution contient un excès d'acide, mais il ne se forme point de sursel. Ils renferment 14,20 pour 100, ou 1 atome d'eau de cristallisation. Le sulfate lithique pur est très-fusible. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air. 100 parties d'eau dissolvent 34,6 parties de sel anhydre à $+ 18^\circ$. Il ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'alcool.

Le *sulfate sodico-lithique* cristallise, suivant *Mitscherlich*, dans une solution qui renferme le sel lithique en excès. La forme cristalline du sel double est un rhomboèdre-aigu.

Nitrate lithique, LiNO_3 . C'est un sel très-soluble, qui cristallise par une lente évaporation: il est extrêmement fusible, s'humecte promptement à l'air, et a la même saveur que le nitre.

Phosphates lithiques. a. Phosphate neutre, Li_2P . Il est si peu soluble, que quand on ajoute de l'acide phosphorique à une dissolution d'acétate lithique, presque tout le phosphate formé se précipite au bout de quelque temps.

b. *Surphosphate*, Li_2P . Il est très-soluble dans l'eau; et quand on livre la dissolution à l'évaporation spontanée, il cristallise en grains transparents.

Phosphate sodico-lithique, $\text{Na}_2\text{P} + \text{Li}_2\text{P}$. On l'obtient en ajoutant du phosphate sodique à la dissolution d'un sel lithique, que l'on évapore ensuite à siccité. La liqueur se trouble quand on fait le mélange; cependant, la majeure partie du sel double ne paraît

se former que pendant la dessiccation de la masse saline. En traitant celle-ci par une petite quantité d'eau, le sel double reste sous forme d'une légère poudre blanche. Il est insoluble dans une liqueur contenant des phosphates, très-peu soluble dans l'eau froide, et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. D'après *Brandes*, il exige 1396 parties d'eau à + 15 degrés, 1233 parties à + 60 degrés, et 951 parties à 100 degrés, pour se dissoudre. Lorsqu'on mêle le sel lithique avec de l'^aphosphate sodique, il se forme, par l'évaporation, un dépôt plus considérable que si l'on avait employé le 'phosphate; et le sel double, qui ne fond ni ne s'agglutine au rouge, est aussi peu soluble après qu'avant la calcination. Le sel qui a été soumis à la calcination renferme 12,32 pour cent de lithine. Le phosphate sodico-lithique est si peu soluble dans l'eau froide, que sa formation sert à constater la présence de la lithine dans les dissolutions qui n'en contiennent que des traces. On commence par ajouter du carbonate sodique à la dissolution, on l'évapore à siccité, on calcine la masse, et on la reprend par l'eau; par ce moyen, on parvient à éliminer les terres et les sels que l'acide phosphorique pourrait précipiter. On mêle ensuite la liqueur avec du phosphate sodique pur (1), et on l'évapore jusqu'à siccité. En traitant la masse saline par l'eau, le sel double reste. Par son aspect, il ressemble parfaitement aux combinaisons insolubles de l'acide phosphorique avec la chaux ou la magnésie; mais il en diffère par les caractères suivants. Mêlé avec du carbonate sodique, et chauffé sur une feuille de platine jusqu'au point d'entrer en fusion, le sel double se fond en une masse transparente, qui perd sa limpidité en se solidifiant. Les sels terreux, au contraire, ne fondent pas avec le carbonate alcalin. Si l'on fait l'essai sur du charbon, le sel double fondu s'introduit avec le carbonate sodique dans le charbon; les sels terreux, au contraire, restent sur le charbon pendant que le sel sodique est absorbé. — La lithine s'extrait de ce sel double, en le calcinant au rouge avec 3 fois son poids d'hydrate potassique. On épuise la masse rougie par l'ébullition avec de l'eau, on évapore la dissolution, on sépare, au moyen de la filtration, le carbonate calcique qui se précipite du-

(1) Pour être sûr que ce phosphate ne contient aucun phosphate terreux, on ajoute du carbonate sodique à la dissolution, on l'évapore à siccité, et on traite le résidu par l'eau; s'il contient un phosphate terreux, ce qui arrive ordinairement, ce sel reste non dissous.

rant l'évaporation; et, après avoir saturé le sel par de l'acide chlorhydrique, on pousse l'évaporation jusqu'à siccité, pour extraire le chlorure lithique au moyen de l'alcool anhydre.

Le *perchlorate lithique*, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{L}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$, est un sel déliquescent. Soluble dans l'alcool, il cristallise en aiguilles longues et transparentes par l'évaporation de cette dissolution. Si la lithine contient de la potasse, le sel potassique se dissocie lors du traitement par l'alcool.

Chlorate lithique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{L}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$. C'est un sel extrêmement soluble. Après l'évaporation de la liqueur, il forme une masse irrégulière, radiée, qui renferme, d'après les expériences de *Wächter*, 1 atome ou 9,10 pour cent d'eau. Il est déliquescent à l'air, fond dans son eau de cristallisation à $+50^{\circ}$, et perd, à $+100^{\circ}$, toute son eau, en même temps qu'il se dégage du gaz oxygène.

Bromate lithique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{L}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Br}}}$. Il cristallise, dans le dessiccateur, sous forme d'aiguilles, qui ne tardent pas à s'effleurir. Il est déliquescent à l'air, et très-soluble dans l'eau.

Iodate lithique, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{L}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}$. Il forme une croûte saline. Il est anhydre, se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante.

* *Carbonate lithique*, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{L}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}$. On prépare ordinairement ce sel en décomposant le sulfate lithique au moyen de l'acétate barytique, évaporant l'acétate lithique jusqu'à siccité, et le calcinant au rouge pour le transformer en carbonate. Cependant on peut l'obtenir beaucoup moins chargé de matières étrangères par la méthode suivante : On fait dissoudre un excès de carbonate ammoniacal dans une dissolution concentrée de chlorure lithique. La majeure partie de la lithine se précipite à l'état d'un sel neutre blanc, pulvérulent; on rassemble le sel sur un filtre, et on le lave avec de l'alcool de 0,80. La liqueur qui passe contient encore de la lithine, qu'on extrait en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et calcinant le résidu pour volatiliser le sel ammoniac; il reste du chlorure lithique. Enfin, on peut encore précipiter le carbonate lithique en mêlant un excès de carbonate sodique avec une dissolution de sulfate lithique chauffé jusqu'à l'ébullition. Cependant cette méthode n'est pas applicable avec avantage. Il n'y a que le sel précipité par le carbonate ammoniacal qui soit pur.

Le carbonate lithique est très-peu soluble dans l'eau, entre en

fusion au rouge brun, et laisse une masse d'un blanc d'émail, à cassure mate. Sa dissolution aqueuse dépose, pendant l'évaporation, une croûte saline irrégulière. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Après avoir été saturé de gaz acide carbonique, il est un peu plus soluble, et donne, par l'évaporation spontanée, une croûte de petits grains cristallins, qui décrépitent fortement quand on les chauffe. On rencontre le carbonate lithique à l'état de dissolution dans quelques eaux minérales de Bohême (district d'Ellenbogen).

Oxalate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^4$. Ce sel cristallise, quoique difficilement, en masses salines peu volumineuses et mamelonnées; il se dissout facilement dans l'eau. Avec un excès d'acide, il forme un sel peu soluble, qui se dépose à l'état de petits grains cristallins transparents.

Le *rhodicate lithique* est une poudre rouge foncée. En dissolution dans l'eau, il laisse déposer une poudre violette, tandis qu'il se change en oxalate et en croconate.

Le *croconate lithique*, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^8\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^6$, se dessèche en une masse saline jaune pâle, peu soluble dans l'alcool.

Borate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}^2$. Ce sel ressemble au borax; sa saveur et ses réactions sont alcalines. Au feu il se boursoufle, puis se fond en un verre limpide.

Acétate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$. Il s'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate lithique. Par l'évaporation jusqu'à siccité, il forme une masse gommeuse, déliquescente; mais, d'après *Winter*, on peut l'obtenir cristallisé par une évaporation lente et spontanée. Les cristaux qu'il forme sont des pyramides aplaties, quadrangulaires, à côtés inégaux. Ils se conservent dans l'air sec, se dissolvent à $+15^\circ$ dans 0,28 de leur poids d'eau, et dans 4,64 parties d'alcool de 0,81. A $+19^\circ$, le sel commence à fondre dans son eau de cristallisation; à $+108^\circ$, il se boursoufle et se solidifie; à une température un peu plus élevée, le sel anhydre fond. Par le refroidissement, il se prend en une masse blanche, opaque. Il renferme 4 atomes d'eau de cristallisation.

Tartrate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\overset{\cdot\cdot}{\text{r}}$. Ce sel est tellement soluble dans l'eau, qu'il serait difficile de l'obtenir sous une autre forme que sous celle d'une masse saline desséchée. Il ne contient point d'eau de cristallisation, et ne s'humecte pas à l'air. Le *bitartrate lithique*, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\overset{\cdot\cdot}{\text{r}}^2$, est très-soluble, et il donne de petits cristaux brillants, qui,

d'après *Dulk*, renferment 4 atomes d'eau. Quand on neutralise le sel avec de la potasse ou de la soude, ou les sels acides de ces alcalis avec de la lithine, il se forme des sels doubles, qui, d'après *Dulk*, ont pour formules, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, et $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Le premier cristallise en beaux prismes rhomboïdaux, qui sont très-solubles dans l'eau, et s'effleurissent légèrement à la surface quand on les laisse en contact avec l'air. Le sel sodique ne cristallise pas.

Sélénite lithique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Se}}$. Il s'humecte à l'air, entre en fusion au-dessous de la chaleur rouge, et donne un liquide jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, translucide, à éclat nacré, composée de grandes lames.

Le *tellurate lithique neutre*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}$, aussi bien que le bitellurate et le quadritellurate lithiques, se réduisent, par l'évaporation, en une masse limpide et gommeuse, qui, après la dessiccation complète opérée par la chaleur, devient laiteuse et se détache du vaisseau. Desséché à + 100 degrés, le quadritellurate forme une poudre blanche, qui est insoluble dans l'eau. Ce corps pulvérulent est isomère avec le sel d'où il a pris naissance. Une température plus élevée lui fait perdre son eau, et le rend jaune.

Le *tellurite lithique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{T}}$, préparé par la fusion et soumis à un refroidissement très-lent, cristallise. Refroidi brusquement, il se boursoufle comme le sel sodique. Soluble dans l'eau, il se dessèche, au-dessus de l'acide sulfurique, en une masse blanche et terreuse, qui présente à peine des traces de cristallisation. Le *bitellurite lithique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}^2$, est très-fusible, et il cristallise en refroidissant. L'eau froide le décompose, et l'eau chaude le dissout sans altération. En refroidissant, la dissolution dépose du *quadritellurite lithique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}^4$, sous la forme de grains d'un blanc de lait, qui se comportent exactement comme les sels correspondants des autres alcalis, tant à la fusion que par rapport à l'eau.

Antimoniate lithique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et se précipite dans une solution pas trop étendue de chlorure lithique, par l'addition d'une solution d'antimoniate potassique. Le précipité se présente, comme celui du sel sodique, sous forme de flocons, qui ne tardent pas à se transformer en grains cristallins. Il est beaucoup plus soluble que le sel sodique, et ne cristallise pas, par conséquent, dans des liqueurs un peu étendues.

Il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, en grains fins.

Chromate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Il est très-soluble, et cristallise en prismes obliques, de couleur jaune.

Vanadate lithique. a. Sel neutre, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{V}}$. Ce sel est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, concentrée jusqu'à consistance de sirop, se prend lentement en groupes arrondis de cristaux aciculaires, partant d'un centre commun et allant en divergeant.

b. Le bivanadate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{V}}^2$, cristallise d'une solution sirupeuse en gros cristaux, qui ressemblent entièrement au bichromate potassique. A sec, dans l'air chaud, il perd de l'eau, et devient opaque. Ce bisel est insoluble dans l'alcool concentré; mais il se dissout dans l'alcool un peu affaibli, de sorte qu'il n'est précipité que très-incomplètement, lorsqu'on mêle sa solution aqueuse avec de l'alcool.

Tungstate lithique. Le tungstate neutre, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{W}}$, est très-soluble dans l'eau, et se dépose sous forme de cristaux qui paraissent être des octaèdres, et qui ne s'altèrent pas à l'air. Le *bitungstate*, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{W}}^2$, est assez soluble, cristallisable, et inaltérable dans l'air.

D'après *Mitscherlich*, le *permanganate lithique*, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$, forme des cristaux qui résistent à l'action de l'air.

C. Sulfosels de lithium.

On obtient le sulfide lithique, qui sert de base à ces sels, en réduisant le sulfate avec du charbon en poudre, dans une cornue de porcelaine. Il faut éviter l'emploi d'un excès de charbon, dont la présence donnerait à la masse réduite des propriétés pyrophoriques. Le sulfure lithique est assez soluble dans l'eau. Une très-petite quantité de fer suffit pour donner à la dissolution une teinte verte, qui se conserve longtemps, même pendant la digestion en vases clos. C'est de préférence à l'état de dissolution qu'on emploie le sulfure lithique, pour préparer les sulfosels de lithium.

Sulfhydrate lithique, $\overset{\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot}{\text{H}}$. On le prépare en saturant de sulfure hydrique une dissolution de sulfure lithique; on obtient une dissolution incolore, qu'on évapore dans une cornue au milieu d'une atmosphère de gaz hydrogène, jusqu'à consistance légèrement sirupeuse. On obtient ainsi une liqueur d'un jaune de miel pâle,

qui ne cristallise pas même à — 10 degrés. On continue à l'évaporer dans le vide, sur de la potasse calcinée, jusqu'à ce qu'elle ne coule presque plus; on y voit alors paraître une masse saline irrégulière, et peu à peu tout le liquide passe à cet état. Cette masse s'humecte à l'air, et se dissout facilement dans l'alcool. Évaporée au contact de l'air, la dissolution donne de longs prismes jaunes, qui sont du sulfure de lithium contenant deux fois autant de soufre que la sulfobase.—Si l'on fait passer un courant de gaz sulfure hydrique sur du carbonate lithique chauffé au rouge, on obtient une masse d'un brun foncé, qui finit par fondre, et qui, après le refroidissement, est légèrement jaunâtre ou presque incolore. Cette masse précipite les sels manganoux, avec dégagement de gaz sulfure hydrique; elle consiste, par conséquent, en sulfhydrate lithique anhydre, qui, de même que les sels correspondants des autres alcalis fixes, supporte la chaleur rouge sans être décomposé.

Sulfocarbonate lithique, $\overset{1}{\text{L}}\overset{2}{\text{C}}$. Il est presque aussi insoluble dans l'eau que le sel précédent, et donne, quand on évapore sa dissolution jusqu'à siccité, une masse saline, qui s'humecte promptement à l'air. Il est très-soluble dans l'alcool.

Sulfotellurite lithique, $\overset{1}{\text{L}}\overset{3}{\text{Te}}$. Il forme une dissolution jaune, qu'on ne saurait faire cristalliser, et qui se décompose facilement à l'air.

Sulfarséniate lithique. a. Sulfarséniate neutre, $\overset{1}{\text{L}}\overset{2}{\text{As}}$. Il ne cristallise pas, mais se dessèche en une masse jaune citrine, qui n'attire pas l'humidité de l'air, et se redissout totalement dans l'eau.

b. Sulfarséniate sesquithique, $\overset{1}{\text{L}}\overset{3}{\text{As}}$. Il est précipité par l'alcool sous forme de grandes paillettes cristallines, brillantes et incolores, qui se dissolvent facilement dans l'eau, prennent la forme de prismes hexaèdres par le refroidissement rapide d'une dissolution bouillante, et cristallisent, par une évaporation spontanée, en prismes tétraèdres aplatis, à base rhomboïdale. Pendant et après la calcination, il se comporte comme le sel sodique. *c. Le bisulfarséniate et le sursulfarséniate lithiques* ressemblent beaucoup aux sels sodiques correspondants.

Sulfarsénite lithique, $\overset{1}{\text{L}}\overset{2}{\text{As}}$. Il présente les mêmes propriétés que les sels analogues de potassium et de sodium.

Sulfomolybdate lithique, $\overset{1}{\text{L}}\overset{3}{\text{Mo}}$. Il est très-soluble dans l'eau, et

ne peut être obtenu sous forme cristalline. Quand on évapore sa dissolution, on obtient un sirop brun, qui ne donne aucun dépôt par le refroidissement. En continuant de l'évaporer, il conserve pendant longtemps de la mollesse, et finit par se réduire en une masse solide, d'un rouge foncé, qui n'attire pas l'humidité de l'air. Soumis à l'action de la chaleur, le sulfomolybdate lithique se décompose totalement; le résidu, traité par l'eau, abandonne à celle-ci du bisulfure de lithium, tandis que la totalité du molybdène reste à l'état de sulfure gris. Ce sel se combine avec un excès de sulfure molybdique, et produit ainsi un sursel semblable aux sels correspondants de potassium et de sodium.

Hypersulfomolybdate lithique, L. Mo. Il se présente sous forme d'une poudre demi-cristalline, de couleur jaune claire, et semblable aux hypersulfomolybdates des sulfobases précédentes. L'eau bouillante le dissout, en prenant une couleur rouge. La dissolution n'abandonne rien par le refroidissement, et donne, quand on l'évapore, une masse rouge, extractive, très-peu soluble dans l'eau froide.

4. Sels d'ammonium et d'ammoniaque.

Les sels d'ammonium sont faciles à distinguer des autres sels : quand on les mêle avec l'hydrate d'un alcali fixe ou avec une des terres alcalines, ils dégagent de l'ammoniaque, qu'on reconnaît par son odeur, ou, si la quantité en est trop petite, par la fumée qui se forme autour d'une baguette que l'on tient au-dessus du mélange, après l'avoir trempée dans de l'acide acétique, chlorhydrique ou nitrique. La saveur des sels d'ammonium est saline et mordicante; plusieurs d'entre eux se volatilisent sans subir de décomposition; il en est d'autres qui abandonnent l'ammoniaque à une température élevée, tandis que l'acide reste; mais la plupart d'entre eux sont décomposés de telle manière, que l'hydrogène de l'ammoniaque fait passer l'acide à un moindre degré d'oxydation, ou le réduit totalement; d'où résulte un dégagement d'eau et de gaz nitrogène. Beaucoup de sels d'ammonium perdent de l'ammoniaque quand on évapore leurs dissolutions, qui deviennent alors acides. Si l'on évapore ces dissolutions pour les faire cristalliser, il faut, quand l'évaporation est terminée, y ajouter de l'ammoniaque pour neutraliser l'excès d'acide.

Les sels d'ammonium se divisent en deux classes, que nous pouvons appeler *sels ammoniques* et *sels ammoniacaux*, pour éviter de les confondre. Les sels ammoniques résultent de la combinaison d'un double atome d'ammonium, NH_4^+ , avec un double atome d'un corps halogène, ou avec un atome d'oxygène et un atome d'un oxacide. On avait déjà observé depuis longtemps que les sels neutres d'ammoniaque renferment un atome d'eau, qu'on n'en peut éliminer sans les décomposer; et *Mitscherlich* a démontré que ces sels d'ammoniaque avec un atome d'eau, c'est-à-dire, les sels contenant un atome d'oxyde ammonique sans eau, sont isomorphes avec les sels potassiques anhydres des mêmes acides, de même que les sels haloïdes du potassium et de l'ammonium sont isomorphes entre eux. Par conséquent, *sel d'ammoniaque avec un atome d'eau* signifie la même chose que *sel ammonique*.

Les sels de la seconde classe, qu'on a confondus avec les sels ammoniques, et que nous distinguons par le nom de sels ammoniacaux, ne contiennent pas la quantité d'hydrogène nécessaire pour convertir l'ammoniaque en ammonium. Ces sels prennent naissance quand des corps électronégatifs, qui ne contiennent ni eau ni hydrogène, absorbent du gaz ammoniac sec. J'ai déjà dit dans le tome II, à l'article *Ammonium*, comment l'eau des oxacides et l'hydrogène des hydracides servait à transformer l'ammoniaque en ammonium. Les sels ammoniacaux, c'est-à-dire ceux qui renferment de l'ammoniaque et non de l'ammonium, consistent principalement en sels haloïdes. Parmi les sels ammoniacaux à oxacides, nous ne connaissons de sels simples que le sulfate, le sulfite et le carbonate; parmi les sulfosels, le sulfocarbonate et le sulfarsénite. Ces sels sont presque tous volatils, pulvérulents, et ne présentent aucune trace de cristallisation. L'eau les décompose en général instantanément, et les convertit en sels d'ammonium.

L'ammoniaque (NH_3) a une grande tendance à se combiner avec les sels; et les sels qui s'y unissent sont bien plus nombreux que ceux qui ne s'y unissent point. Les combinaisons que les sels forment avec l'ammoniaque sont en général très-peu stables: elles perdent déjà leur ammoniaque par l'exposition à l'air. On les obtient soit en faisant absorber le gaz ammoniac par le sel sec, soit en traitant le sel par l'ammoniaque caustique qu'on y verse. Les opinions sont partagées relativement à la manière dont il faut envisager la constitution de ces combinaisons. Quelques chimistes

les regardent comme des sels d'oxyde d'ammonium : la base primitive du sel est, d'après cette opinion, séparée par l'acide ; mais elle reste en combinaison avec le sel, ou avec une autre portion d'ammoniaque, si celle-ci est suffisante. Cette explication ne s'applique qu'à certains cas, mais pas à un plus grand nombre, tandis qu'une explication exacte doit s'appliquer à tous les cas : elle est tout à fait inadmissible là où il n'y a pas d'eau chimiquement combinée. D'autres chimistes, au contraire, semblent les considérer avec raison comme des combinaisons du sel intact avec l'ammoniaque ; celle-ci s'y trouverait unie comme l'eau de cristallisation, l'alcool, etc. Cette théorie explique également tous les cas, et s'accorde avec cette circonstance, que l'ammoniaque s'en sépare par l'évaporation, et laisse le sel non altéré. Plusieurs de ces combinaisons cristallisant en dissolution dans l'ammoniaque caustique sont anhydres ; d'autres contiennent de l'eau de cristallisation ; mais ces dernières perdent leur ammoniaque à l'air. Lorsqu'on dissout ces sels dans l'eau pure, un grand nombre d'entre eux se décomposent, de manière que l'ammoniaque se change en oxyde ammonique, qui se combine avec l'acide, et sépare l'autre base, seule ou à l'état de sel basique, par la fixation d'une petite quantité d'acide. Quelques-uns de ces sels se dissolvent, sans altération, dans une petite portion d'eau ; mais alors ils se décomposent de la manière indiquée, par l'évaporation de la liqueur. Ce même changement a lieu pour quelques-uns d'entre eux, lorsqu'on les expose au contact de l'air libre ; mais alors l'acide carbonique de l'air intervient par la formation d'un carbonate, qui se sépare.

A. Sels haloïdes d'ammonium.

Chlorure ammonique (sel ammoniac, muriate d'ammoniaque), $\text{NH}^4 \text{Cl}$. Autrefois on ne préparait ce sel qu'en Égypte, où on le retirait, par sublimation, de la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux. Aujourd'hui on le fabrique dans presque toutes les contrées de l'Europe. La matière qui sert à la préparation du chlorure ammonique est le carbonate ammonique fétide, souillé d'huile et de résine empyreumatiques, et qui se forme en même temps que d'autres produits, par la distillation sèche des os et d'autres substances animales. Le carbonate impur, ainsi obtenu, est dissous dans l'eau, puis mêlé avec une dissolution de

sulfate ferreux, ou quelquefois d'alun : l'ammoniaque se combine avec l'acide sulfurique, tandis que l'oxyde ferrique ou l'alumine se précipitent. On filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation, puis on mêle le sulfate ammonique cristallisé avec du sel marin, et on chauffe le mélange dans des vases en grès, en poussant le feu avec rapidité; il se sublime alors du sel ammoniac à la partie supérieure des vases, et il reste du sulfate sodique au fond. Actuellement, pour extraire du sel ammoniac de la dissolution brune de carbonate ammonique, salie par de l'huile empyreumatique, on la fait filtrer à travers des couches de gypse (sulfate calcique) réduit en poudre fine, d'où résulte du carbonate calcique et du sulfate ammonique dissous. Par ce procédé, le sulfate ammonique revient beaucoup moins cher que quand on emploie du vitriol de fer; mais l'oxyde ferreux entraîne avec lui de l'huile empyreumatique, tandis que le carbonate calcique qui s'est formé n'en précipite point; et cette huile, devenue libre pendant l'évaporation, nage à la surface de la liqueur, et finit par la couvrir entièrement, de sorte qu'elle entrave l'opération, raison pour laquelle il faut constamment l'écumer avec soin. Quelquefois on dissout le sulfate ammonique avec du sel marin dans de l'eau, et on évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation; le sel ammoniac cristallise le premier, le sulfate sodique ensuite. Le sel ammoniac sublimé se présente sous forme de gâteaux demi-transparents, très-tenaces; dans cet état, il est plus pur que sous toute autre forme. Quant au sel ammoniac cristallisé, on le met égoutter dans des formes coniques, on le tasse et on le sèche. Il contient du sulfate sodique et de l'eau.

La saveur du sel ammoniac est âcre et piquante. Il cristallise ordinairement en plumes, moins souvent en cubes ou en octaèdres. Son poids spécifique est de 1,55. Le sel ammoniac sublimé étant très-tenace, il est difficile de le réduire en poudre. 100 parties d'eau dissolvent $36 \frac{3}{4}$ parties de sel ammoniac à $+ 18^{\circ},5$. La solution saturée à chaud contient, sur 100 parties d'eau, 88,9 parties de sel, et son point d'ébullition est à $+ 114^{\circ},2$. Il ne s'altère pas à l'air, et se sublime sans décomposition. Il est soluble dans l'alcool. Décomposé par des oxybases, il donne 16,78 pour 100 d'eau. Le potassium, le zinc et le fer en dégagent du gaz ammoniac et du gaz hydrogène. — Il est formé de volumes égaux de gaz ammoniac et de gaz acide chlorhydrique. On peut le produire

en combinant directement les deux gaz, qui s'unissent avec production d'une fumée épaisse.

Sulfate de chlorure ammonique, $\text{NH}^4\text{Cl} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Il se produit de la même manière que les composés correspondants du potassium et du sodium. C'est une masse amorphe, transparente, qui, récemment formée, est molle et flexible, mais se durcit peu à peu. Au contact de l'eau ou de l'air humide, elle donne naissance à du sulfate ammonique, avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. Chauffée à une température pas trop élevée, mais sans le contact de l'eau, elle donne naissance à du sulfate d'ammoniaque $\text{NH}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, et à du gaz acide chlorhydrique. A une température plus élevée, il se produit du gaz nitrogène, de l'acide sulfureux, et du sulfite ammonique.

Le chlorure ammonique n'est pas susceptible de se combiner avec l'acide chlorhydrique. Celui-ci rend, au contraire, le sel moins soluble dans l'eau, de manière qu'il s'en sépare une grande partie, soit par précipitation, soit par cristallisation, lorsqu'on mêle une solution concentrée de sel ammoniac avec de l'acide chlorhydrique.

Chlorure ammonique avec le chlorure d'iode, $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{I Cl}^3$. Ce composé s'obtient à peu près comme le sel potassique correspondant; mais il est beaucoup plus soluble que celui-ci, et on ne l'obtient pas cristallisé, si l'on ne sature pas la liqueur par du gaz acide chlorhydrique qu'on y fait arriver. Le composé en question cristallise en longues aiguilles jaunes, et ressemble, sous le rapport de ses propriétés, au sel potassique.

Une dissolution concentrée de chlorure ammonique dissout de l'iode, de manière à former un liquide brun, transparent. Cette solution repose probablement sur la formation du composé précédent et d'un iodide ammonique.

Chromate de chlorure ammonique, $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Composé semblable au sel potassique, quant à la forme cristalline et aux autres propriétés.

Bromure ammonique, NH^4Br . On le prépare en dissolvant du brome dans de l'ammoniaque liquide. La liqueur s'échauffe, il se dégage du gaz nitrogène avec effervescence; et quand l'ammoniaque est saturée, la dissolution se trouve colorée en jaune par un peu de brome dissous. En évaporant la liqueur, on obtient des prismes quadrilatères, qui se croisent quelquefois à angles droits.

Ce sel peut être sublimé. A l'air, il devient peu à peu jaunâtre, et rougit alors le papier de tournesol.

Iodures d'ammonium. a. Iodure ammonique, NH^4I . Le meilleur moyen pour obtenir ce sel consiste à saturer l'acide iodhydrique liquide par de l'ammoniaque caustique, et à faire évaporer la dissolution. Ce sel cristallise difficilement en cubes, et la masse saline sèche s'humecte à l'air. Il se sublime sans altération dans une atmosphère exempte de gaz oxygène; mais quand on opère au contact de l'air, il se décompose en partie : de l'ammoniaque se dégage, et le sublimé est coloré en jaune par du biiodure. A l'air libre et à la température ordinaire, l'excès d'iode se volatilise, et le sel devient blanc.

b. Biiodure ammonique. Il prend naissance quand on sature d'iode une dissolution concentrée du sel précédent. La liqueur devient d'un brun foncé et opaque. Quand on expose à l'air de l'iodure ammonique en dissolution aqueuse, il se transforme en biiodure, et la liqueur se charge d'ammoniaque libre. On ignore si l'ammonium s'unit à l'iode en plus de deux proportions. Le bromure ammonique, aussi bien que l'iodure ammonique, condensent les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre; mais ils sont décomposés, en ce qu'il se développe du brôme et de l'iode libres.

Fluorure ammonique (fluat d'ammoniaque). *a. Fluorure neutre*, NH^4F . Le meilleur moyen pour le préparer consiste à mêler une partie de sel ammoniac en poudre fine avec deux parties un quart de fluorure sodique également en poudre très-fine, et à chauffer le mélange dans un vase de platine. Je me sers, à cet effet, d'un creuset de platine muni d'un couvercle concave, dont la cavité est remplie d'eau; celle-ci doit être remplacée à mesure qu'elle s'évapore dans le courant de l'opération. En chauffant doucement le fond du creuset, le fluorure ammonique se sublime et se dépose au couvercle, dont la température ne peut excéder $+100$ degrés. Il est très-facile d'obtenir ce sel exempt de sel ammoniac, et sublimé en petits cristaux prismatiques. Quand le sel qu'on sublime est humide, il se dégage de l'ammoniaque au commencement de l'expérience, et le produit est mêlé avec un sel acide. Le fluorure ammonique se conserve bien à l'air et se dissout facilement dans l'eau; il est aussi légèrement soluble dans l'alcool, mais la majeure partie du sel contenu dans la dissolution forme, avec l'eau de l'esprit-de-vin, un liquide pesant, qui tombe au fond du

vase. A une température élevée, il entre en fusion avant de se sublimer. Ce sel attaque le verre avec une telle violence, qu'il le corrode même sous forme sèche, par le simple contact. Sa dissolution aqueuse fournit un excellent moyen pour graver sur verre : on la porte avec un pinceau sur le mastic qui couvre le verre, et sur lequel on a dessiné; et quand elle s'est desséchée, on peut enlever le sel avec de l'eau; et la dissolution, ainsi obtenue, peut servir une autre fois. D'après ce qui précède, le fluorure ammonique ne peut être conservé dans des vases de verre.

b. Quand on introduit du fluorure ammonique sec dans du gaz ammoniac, ce sel absorbe promptement une portion du gaz, et il se forme un *fluorure basique*, qui dégage du gaz ammoniac et redevient neutre quand on le sublime.

c. *Fluorure ammonique acide* (fluat acide d'ammoniaque), $\text{NH}^+\text{F} + \text{HF}$. On obtient ce sel quand on fait évaporer une dissolution de fluorure neutre, soit à l'aide de la chaleur, soit spontanément. Par l'évaporation à une température de $+36^\circ$ à $+40^\circ$, on obtient, quand la liqueur commence à acquérir plus de consistance, une masse cristalline, grenue, qui peut être séchée sur du papier joseph, et qui se maintient à cette température à l'air sec; mais à la température ordinaire elle tombe si promptement en déliquescence, que la masse en éprouve un mouvement particulier.

Fluorure borico-ammonique (fluoborate d'ammoniaque), $\text{NH}^+\text{F} + \text{BF}^3$. On ne peut pas obtenir ce sel en faisant sublimer un mélange de sel ammoniac et de fluorure borico-potassique. Le meilleur moyen pour le préparer consiste à ajouter de l'acide borique au fluorure ammonique; il se dégage de suite de l'ammoniaque; et si l'on a employé la proportion convenable d'acide borique, le sel cristallise par l'évaporation de la liqueur. Il est remarquable que, dans ce cas, l'acide borique chasse l'ammoniaque, et joue le rôle d'une base plus forte. Le fluorure borico-ammonique cristallise en prismes à six pans, terminés par des sommets dièdres. Il a la même saveur que le sel ammoniac, rougit le papier de tournesol, se dissout facilement dans l'eau, et assez bien dans l'alcool. Si l'on sature la dissolution par un excès d'ammoniaque et qu'on l'évapore, ce sel cristallise sans avoir subi d'altération. Le sel sec peut être sublimé sans éprouver d'altération ni laisser de résidu. On le purifie, par voie de sublimation, de l'excès d'a-

cide borique qu'il peut contenir, et qui reste. Le sublimé ne présente aucune trace de cristallisation; et aux endroits qui étaient les plus près du feu, il est demi-fondu et translucide. Il n'attaque pas le verre.

Fluorure silico-ammonique (fluosilicate d'ammoniaque), $3\text{NH}^4\text{F} + 2\text{SiF}^3$. Il est difficile de le préparer par la voie humide, car l'ammoniaque, mêlée avec de l'acide hydrofluosilicique, en précipite une portion d'acide silicique, qui se redissout toutefois pendant l'évaporation. Il est préférable d'employer la voie sèche pour obtenir ce sel, et de faire sublimer un mélange intime de fluorure silico-potassique ou sodique avec du sel ammoniac en poudre fine, opération qui s'exécute très-bien dans des vaisseaux de verre. Le sel sublimé forme une masse cohérente non cristalline. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, par l'évaporation spontanée, en gros cristaux transparents, qui affectent la forme de rhomboïdes ou de prismes à six pans. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se fendille et se sublime ensuite, sans entrer d'abord en fusion. L'ammoniaque ne précipite pas tout l'acide silicique de ce sel: il en reste beaucoup en dissolution dans la liqueur.

Fluorure titanico-ammonique (fluat de titane et d'ammoniaque), $\text{NH}^4\text{F} + \text{TiF}^3$. On le prépare en mêlant de l'acide hydrofluotitanique avec de l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que le précipité commence à devenir stable; après quoi on évapore la liqueur. Le sel cristallise en paillettes brillantes, tout à fait semblables à celles que forme le sel potassique. Si on chauffe ce sel dans un vase de platine, il donne, à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge, un sublimé de fluorure ammonique; et il reste dans la cornue du *fluorure titanico-ammonique acide*, qui conserve la forme du sel qu'on a chauffé, et se compose de fluorure ammonique combiné probablement avec une quantité double de fluorure titanique. Au rouge naissant, il entre d'abord en fusion, et se sublime ensuite en flocons nullement cristallins. Il se dissout dans l'eau. La saveur est acide et astringente, et on peut verser beaucoup d'alcali dans sa dissolution avant qu'elle soit précipitée.

Fluorure tantalico-ammonique (fluat de tantale et d'ammoniaque), $2\text{NH}^4\text{F} + \text{TaF}^3$. On l'obtient en versant de l'ammoniaque caustique dans de l'acide hydrofluotantalique, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent. Après une douce évaporation, le

sel cristallise en paillettes parfaitement semblables à celles produites par le sel potassique. Traité par l'eau, il se décompose, laisse une poudre blanche, et donne une dissolution acide; d'où il paraît résulter qu'il ne se dissout que dans une liqueur contenant un excès d'acide; par l'ébullition, il se décompose encore davantage. Chauffé dans un vase de platine, le sel sec donne un sublimé de fluorure ammonique contenant des traces de fluorure tantalique, et ce dernier reste dans la cornue sans être altéré davantage par l'action de la chaleur.

Oxyfluorure molybdico-ammonique; oxyfluorure tungstico-ammonique. Ils ressemblent parfaitement aux sels correspondants de potassium, par leur extérieur, leur solubilité et leur mode de composition.

Cyanure ammonique (prussiate d'ammoniaque), NH^4Cy . On l'obtient en saturant de gaz ammoniac l'acide cyanhydrique, ou lorsqu'on mêle ensemble atomes égaux de chlorure ammonique et de cyanure potassique, et qu'on chauffe le mélange doucement dans un vase sublimatoire. La température du bain-marie est pour cela plus que suffisante. On l'obtient encore en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons incandescents, dans un tube de porcelaine: il se dégage du gaz hydrogène, et il se dépose du cyanure ammonique aux parties froides de l'appareil. La moitié de l'ammoniaque détermine la formation du cyanogène; et des trois équivalents d'hydrogène qui abandonnent le nitrogène, il y en a un qui s'unit à l'autre moitié de l'ammoniaque, tandis que les deux autres se dégagent à l'état de gaz. D'après d'Ittner, on obtient une dissolution très-chargée de ce sel, en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanure ferropotassique, et 10 parties d'eau. Le sel sec forme des cristaux incolores, cubiques, et il est très-volatil: sa vapeur fait équilibre, à la température de 22° , à une colonne de mercure de $0^m,45$, et à $+36^\circ$ il fait probablement équilibre à l'atmosphère. Lorsque le gaz ammoniac et le gaz acide cyanhydrique s'unissent, à volumes égaux, à une température où le cyanure ammonique se maintient gazeux, il ne s'opère pas de condensation. Le poids spécifique du gaz est donc $\approx 0,7644$. Il répand une forte odeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque. Sa décomposition a lieu très-facilement même dans l'atmosphère au milieu de laquelle il a pris naissance; il se produit en même temps une matière nitrogénée,

charbonneuse (comparer tome I, p. 781), qui conserve la forme des cristaux. Ce sel se forme pendant la distillation sèche de la plupart des composés dans lesquels entre du cyanure ferreux, surtout celle du cyanure ferroso-ammonique.

Rhodanure ammonique (sulfo-cyanure ammonique), $\text{NH}^4\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{S}^2$. On l'obtient quand on sature l'acide rhodanhydrique par l'ammoniaque, ou quand on chauffe un mélange de sulfo-cyanure potassique sec et de sel ammoniac dans un appareil distillatoire, cas dans lequel le sel ammoniac se sublime. Il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, et difficile à obtenir sous forme de cristaux réguliers. Il cristallise en tables brillantes, qui ne renferment pas d'eau chimiquement combinée, et se dissolvent aussi facilement dans l'alcool. D'après *Zeise*, on peut avoir des cristaux en exposant une dissolution de sulfide carbonique dans l'alcool, saturée de gaz ammoniac, pendant 72 heures, dans un endroit froid, décantant la liqueur de dessus les cristaux de sulfurénate ammonique qui se forment au bout de ce temps, et la réduisant par la distillation jusqu'au quart de son volume primitif. On obtient d'abord des cristaux de soufre, puis d'autres de rhodanure ammonique. En distillant ce sel à une température de quelques degrés plus élevée que $+100$ degrés, on obtient d'abord de l'ammoniaque, puis du sulfhydrate ammonique, du sulfide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, qui se dégagent; enfin, il reste un corps particulier, découvert et analysé par *Liebig*, qui lui a donné le nom de *mélam*. Ses éléments sont le carbone, l'hydrogène et le nitrogène; ce dernier provient en partie du rhodan, et en partie de l'ammonium. Ce corps particulier, ainsi que les produits qui dérivent de sa décomposition, sont d'un très-grand intérêt scientifique; mais nous ne saurions en parler ici sans faire une digression déplacée dans l'halurgie. Je consacrerai donc à ce sujet un article spécial, à la fin de la *Chimie végétale*, en traitant de la distillation sèche des corps composés, et des produits de la distillation sèche du rhodanure ammonique.

Mellanure ammonique, $\text{NH}^4\text{C}^6\text{N}^4$. On l'obtient en décomposant le mellanure barytique par le carbonate ammonique. Il se dépose, par l'évaporation de la liqueur, en cristaux, qui ressemblent parfaitement au mellanure potassique, et contiennent de l'eau de cristallisation, qui peut en être expulsée à une température convenable. Exposé à une température plus élevée, le sel anhydre

perd de l'ammoniaque : le résidu jaunit, et donne à la fin les mêmes produits de distillation que l'acide mellanhydrique.

B. Sels haloïdes d'ammoniaque.

Sulfochlorure ammoniacal, $2\text{N II}^3 + \text{S Cl}$. On l'obtient, d'après *Mertens*, en saturant le chlorure de soufre liquide par du gaz ammoniac mêlé d'air atmosphérique, et remplaçant le gaz ammoniac à mesure qu'il est absorbé. Le mélange d'air n'a d'autre but que de prévenir une absorption trop rapide, et le dégagement de calorique qui s'ensuivrait. Après la saturation du chlorure de soufre, on a un liquide jaune clair, qui peut se conserver intact à l'air sec et dans un vase bien clos. Il ne se dissout pas dans l'eau, mais il s'altère insensiblement : il se dépose du soufre, en même temps qu'il se forme dans la liqueur du sel ammoniac et du dithionite ammonique. Il se dissout sans décomposition dans l'alcool anhydre ; mais, par l'addition de l'eau, il se décompose comme s'il n'y avait pas d'alcool : une grande partie des sels nouvellement formés se précipite dans l'alcool.

Lorsqu'on mêle du chlorure de soufre avec une solution très-concentrée d'ammoniaque caustique, il y a une violente décomposition réciproque, accompagnée d'un dégagement de vapeur rouge. Mais lorsqu'on fait couler le chlorure jusqu'au fond, dans une petite quantité d'ammoniaque caustique étendue et refroidie, à travers un tube de verre fin, en même temps qu'on agite continuellement la partie qui y arrive, il ne se produit aucun gaz : il reste une matière rouge non dissoute, qu'il faut retirer immédiatement, et la traiter par l'eau glacée et souvent renouvelée, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de sel ammoniac. *Subciran*, qui a découvert ce corps, le considère comme composé de sulfochlorure et de sulfonitrite d'ammoniaque, $=\text{N II}^3 \text{S Cl} + \text{N II}^3 \text{N}$. Ce corps n'est pas très-stable. En contact soit avec l'air, soit avec l'eau ou l'ammoniaque caustique, il ne tarde pas à s'échauffer et à se décomposer. Il devient en même temps soluble dans l'eau, qui se charge de sel ammoniac, de dithionite ammonique et d'ammoniaque libre. S'il se dépose aussi un peu de soufre, ce n'est là qu'un mélange accidentel.

Sulfochloride ammoniacal. a. Composé neutre, $\text{N II}^3 \text{S Cl}$. On l'obtient en faisant absorber au chlorure de soufre, complète-

ment saturé de chlore, du gaz ammoniac anhydre en petites portions successives, jusqu'à ce qu'il se forme ainsi un corps rouge brun, floconneux. Ce produit fut découvert par *H. Rose*, qui en détermina aussi la composition. Il a une odeur particulière, désagréable, un peu analogue à celle du chlorure de soufre; il ne rougit pas le papier de tournesol, a une saveur âcre et saline, et se décompose par la chaleur. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther anhydres. Il se décompose dans l'eau, après s'y être dissous; il se produit en même temps du sel ammoniac et de l'acide dithioneux; ce dernier se dédouble bientôt en acide sulfureux et en soufre, qui se dépose.

A $+100^{\circ}$, le sulfochloride ammoniacal jaunit sans changer de poids. Il se compose alors, d'après *Soubeiran*, de 3 équivalents de sel ammoniac combiné, ou seulement mêlé avec $\overset{22}{\text{N}} + \text{S}^{\text{Cl}}$. Le composé de nitrosulfide et de chlorure de soufre n'a pas encore pu être obtenu à l'état isolé; mais on en a soupçonné l'existence en ce que, par une élévation de température au-dessus de $+100^{\circ}$, il se sublime du sel ammoniac, du soufre et du chlorure de soufre, en même temps qu'il se dégage du gaz nitrogène. Le corps jaune qui se forme à $+100^{\circ}$ absorbe du gaz ammoniac, et devient ainsi d'abord vert, puis bleu. On n'a pas examiné davantage cette combinaison. Le corps jaune se dissout dans l'eau qu'on verse dessus. La solution renferme, outre les sels ammoniacaux, un sulfure qui colore la liqueur d'abord en jaune, puis en brun. Cette liqueur brune ne tarde pas à laisser déposer une matière brune, pendant une digestion modérée de deux ou trois jours, jusqu'à ce que la solution devienne incolore. *Soubeiran* sépara ensuite le corps brun, le lava d'abord à l'eau pure, puis à l'alcool anhydre, et crut ainsi l'avoir obtenu à l'état de pureté. Ce corps se décompose par la distillation sèche: il donne volumes égaux de gaz ammoniac et de gaz nitrogène, pendant qu'il se sublime du soufre. Les quantités relatives dans lesquelles on obtient ces corps témoignent d'une combinaison formée de 1 équivalent d'ammoniac avec 1 équivalent de sulfure de nitrogène, composé de 2 équivalents de nitrogène et de 7 atomes de soufre; on pourrait donc l'exprimer par la formule $\text{NH}^3 + \text{N}^2 \text{S}^7$. Lorsqu'on traite cette combinaison par l'eau pure, elle se dissout, en se changeant en dithionite ammonique, avec séparation d'une petite quantité de soufre. Traité par une solution alcoolique d'hydrate potassique,

il se dissout avec une belle coloration rouge, qui caractérise le sulfonitrite potassique. Cette coloration disparaît peu à peu; il se dépose du dithionite potassique dans l'alcool, pendant qu'il se forme de l'ammoniaque libre dans la liqueur. Si le sulfosel, formé pendant la dissolution du corps brun dans l'eau, eût été, en raison du mode de préparation, accidentellement mêlé de soufre, il aurait tout simplement pour composition 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes de sulfide de nitrogène, $= \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}^3 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, et se convertirait, au moyen de 8 atomes d'eau, exactement en 3 atomes de dithionite ammonique.

b. Composé *basique*, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}^3 + \text{S Cl}$. On l'obtient en exposant le composé précédent pendant longtemps, et jusqu'à saturation complète, à une atmosphère de gaz ammoniac anhydre. On l'obtient immédiatement, et avec un fort dégagement de chaleur, en exposant le chlorure de soufre à une atmosphère de gaz ammoniac non mélangé. Cependant il se détruit ainsi en partie, si l'on ne détourne pas l'action de la chaleur. Il vaut donc toujours mieux produire d'abord le composé neutre, et saturer ensuite celui-ci insensiblement par du gaz ammoniac. A mesure que le gaz ammoniac est absorbé, la couleur brune devient plus claire; elle devient ensuite verdâtre, et enfin d'un jaune citron. A ce moment la combinaison est saturée. C'est ce corps qu'on emploie pour la préparation du sulfide de nitrogène, tome I, page 813.

Il présente l'aspect d'une poudre jaune citron, qui perd à l'air sec un peu d'ammoniaque. Soumis à la chaleur, il commence à se décomposer entre $+35^\circ$ et $+40^\circ$; à $+100^\circ$, cette décomposition est très-rapide, et au delà de cette température elle est encore plus rapide. Il se dégage en même temps du gaz nitrogène et du gaz ammoniac; il se sublime du sulfide de nitrogène sous forme de cristaux déliés; il se produit en outre du soufre et du sel ammoniac. Pour empêcher toute action de l'air, il vaut mieux opérer cette décomposition dans un courant de gaz hydrogène sec. Le corps en question se dissout en petite quantité dans l'alcool et l'éther anhydres; il cristallise par l'évaporation de ces liquides, mais en même temps il subit une légère décomposition. Il se décompose dans l'eau avec formation d'un sulfide de nitrogène insoluble, mais dont on n'obtient que le tiers de ce qui devrait se former d'après le calcul. Si le sulfide de nitrogène ne se sépare pas immédiatement, il disparaît totalement au bout de quel-

ques jours, en laissant un peu de soufre; et la liqueur renferme en dissolution du sel ammoniac et du dithionite ammonique. Par l'eau bouillante, cette décomposition s'effectue sur-le-champ.

Surchlorophosphure ammoniacal, $P Cl^s + 5NH^3$. On l'obtient en saturant complètement de gaz ammoniac le chlorure phosphorique. Il est difficile de saturer complètement ce chlorure. La combinaison forme une poudre blanche, et contient, d'après *H. Rose*, 70,84 parties de chlorure et 29,16 parties d'ammoniaque.

Chlorophosphure ammoniacal, $P Cl^3 + 5NH^3$. On l'obtient de la même manière, au moyen du chlorure phosphoreux, qui, toutefois, est beaucoup plus facile à saturer de gaz. Quelquefois la combinaison présente des taches brunes, qui résultent de ce qu'il s'est séparé du phosphore. On prévient cette décomposition en diminuant, par un froid artificiel, la forte chaleur qui se développe au moment de la réaction. On obtient alors une combinaison incolore, qui, d'après *H. Rose*, renferme 61,6 parties de chlorure phosphoreux et 38,4 parties d'ammoniaque.

H. Davy est le premier qui ait préparé ces combinaisons. Le même chimiste s'est aperçu de quelques phénomènes peu ordinaires, qu'elles produisent par la caléfaction dans des vaisseaux distillatoires; mais il ne les a pas observés avec assez d'exactitude pour pouvoir s'en former une idée nette. Les recherches de *H. Rose* ont rempli cette lacune. — Les deux combinaisons se comportent à peu près de la même manière avec les réactifs. L'eau même bouillante les dissout avec une lenteur telle, qu'on les prendrait pour des corps insolubles dans ce véhicule: cependant elles finissent par s'y dissoudre; la dissolution contient du chlorure ammonique, avec du phosphate ou du phosphite d'ammoniaque. La matière colorante de la combinaison brune ne se dissout pas. Les acides les dissolvent plus aisément. Ils se combinent avec l'ammoniaque; après quoi la liqueur contient de l'acide phosphorique ou phosphoreux, et de l'acide chlorhydrique. Les alcalis caustiques et fixes paraissent d'abord sans action sur elles; mais si on continue l'ébullition, il se développe de l'ammoniaque, et la liqueur dissout un chlorure et un phosphate ou un phosphite. Chauffées seules dans des vaisseaux distillatoires que l'on a préalablement purgés d'air au moyen de l'acide carbonique, elles donnent un sublimé de sel ammoniac et de phosphore, développent un peu de gaz hydrogène, et laissent un corps pulvérulent, blanc,

qui ne fond ni ne se volatilise à la chaleur rouge. Ce corps est du phosphure nitrique (voyez tome I, page 201).

Pendant la décomposition du phosphure nitrique, il se forme encore une autre combinaison, découverte par *Woehler* et *Liebig*. Lorsqu'on fait bouillir le surchlorophosphure ammoniacal avec de l'eau dans une cornue à récipient, on voit que les vapeurs aqueuses entraînent un corps volatil, qui cristallise dans le récipient, sans se dissoudre dans l'eau. On l'obtient aussi en introduisant le surchlorure de phosphore dans un tube de verre soufflé à un bout, y projetant, jusqu'à une certaine hauteur, du sel ammoniac en fragments ou en poudre grossière, et en chauffant ensuite le tube, disposé horizontalement, dans l'endroit où se trouve le sel ammoniac; on chauffe le sel jusqu'au point de sublimation, puis on vaporise le surchlorure, et on le fait traverser le sel ammoniac à l'état de vapeur. Le sel ammoniac est ensuite décomposé par le surchlorure, en même temps qu'il se développe du gaz acide chlorhydrique qui laisse déposer, aux parties refroidies du tube, un produit de sublimation, mêlé de beaucoup de sel ammoniac sublimé; l'opération étant achevée, ce dernier se dissout dans l'eau et laisse le nouveau composé. La portion de sel ammoniac qui ne se décompose ni ne se sublime se dissout dans l'eau, en laissant du phosphure nitrique.

D'après l'analyse de *Woehler* et de *Liebig*, ce nouveau composé contient :

	Centièmes.	Équivalents.
Phosphore.	59,11	3
Nitrogène.....	9,45	2
Chlore.	31,44	5

Poids atomique, = 2213,25. Les éléments peuvent être groupés de deux manières différentes, sans qu'on sache laquelle des deux est la vraie : $2N Cl + 3P Cl$, ou $2PN + P Cl^3$. Ce composé se dissout dans l'éther, et y cristallise, par évaporation, sous forme de prismes hexagonaux, transparents. Il se laisse facilement réduire en poudre, et ne se mouille pas d'eau, comme la graisse. Chauffé un peu au-dessus de $+100^{\circ}$, il fond en un liquide incolore; et, à une température encore plus élevée, il se sublime sans altération. Sa vapeur répand une odeur particulière, nullement âcre. Il est, ainsi que nous l'avons dit, insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il n'est attaqué ni

par voie humide par l'acide sulfurique, ni par l'acide nitrique, ni par la potasse; ces réactifs ne l'attaquent pas même au moyen de la chaleur. Il entre en fusion, nage ensuite sur l'eau, et passe à la distillation avec les vapeurs aqueuses. Conduit, à l'état de vapeur, sur du fer incandescent, il est absorbé par celui-ci avec dégagement de gaz nitrogène: le fer se recouvre d'une substance noire, cristalline, à laquelle l'eau enlève du chlorure ferreux, en laissant du phosphore de fer.

Surbromosphure ammoniacal, $PBr^3 + 5NH^3$. Il ressemble, sous tous les rapports, au chlorure correspondant, et donne, comme celui-ci, du phosphore nitrique, tant par la dissolution dans l'eau que par l'application de la chaleur.

Perchloride de carbone ammoniacal avec carbonate d'ammoniaque (chloroxy-carbure ammoniacal), $(2NH^3 + CCl^2) + (2NH^3 + \ddot{C})$. Il se forme par l'action du gaz ammoniac sur le gaz oxychloride carbonique. Un volume de gaz oxychloride carbonique en condense quatre de gaz ammoniac, et donne ainsi naissance à une masse saline blanche, qui se maintient sans altération tant qu'elle est à l'abri du contact de l'eau. Ce sel est volatil, et peut être sublimé. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et dégage du gaz ammoniac, en se décomposant en chlorure et en carbonate ammoniques, qui se subliment chacun à part.

Perchloride de carbone et sulfoperchlorure ammoniacal avec carbonate et sulfite d'ammoniaque, $= (2NH^3 + CCl^2) + (2NH^3 + SCl^2) + (2NH^3 + \ddot{C}) + (2NH^3 + \ddot{S})$. Ce sel est, par conséquent, composé de 4 sels ammoniacaux simples, dont 2 sels haloides et 2 oxysels. On l'obtient en introduisant dans du gaz ammoniac le corps blanc cristallin (voyez tome I, page 592) qui résulte de l'action de l'eau régale sur le sulfide carbonique, et qui absorbe ce gaz peu à peu. Le sel qui se forme est volatil, et peut être sublimé dans le vase où il a pris naissance. Il attire l'humidité de l'air, et ses éléments se séparent peu à peu, à mesure qu'ils absorbent de l'eau les uns après les autres. Si l'on retire le sel, qu'on l'introduise le plus promptement possible dans un vase distillatoire, et qu'on le chauffe, il subit un changement, et ne se sublime plus sans altération, comme il se sublimait dans le gaz ammoniac. En effet, il entre d'abord en fusion, et abandonne un excès d'ammoniaque; puis il distille un liquide éthéré, qui répand une odeur d'acide cyanhydrique, mais qui ne précipite pas les sels de fer, et qui

pourrait bien contenir du cyanogène ; ensuite il passe de l'acide sulfureux, et à la fin il se sublime un mélange de chlorure et de sulfite ammoniques.

Chloroborure ammoniacal. On l'obtient quand on mêle ensemble du gaz chlorure borique et du gaz ammoniac. Le premier se condense avec une fois et demie son volume du dernier, d'où résulte un sel pulvérulent, moins volatil que le sel ammoniac. Si on le met en contact avec de l'eau, il se forme du chlorure et du borate ammoniques ; et quand on sublime alors le sel, il reste de l'acide borique. Il contient 81,64 de chlorure borique et 18,36 d'ammoniaque, $BCl^3 + 3NH^3$.

Chlorosiliciure ammoniacal, $SiCl^3 + 4NH^3$. Il ressemble au chloroborure par ses caractères extérieurs. L'eau le transforme en chlorure ammonique, en ammoniaque et en acide silicique. Il n'est pas sûr que sa formule soit celle que nous venons de rapporter.

Chloroarsénure ammoniacal, $AsCl^3 + 2NH^3$. Sel pulvérulent, qui peut être sublimé et contient, d'après *Persoz*, 84 parties de chlorure d'arsenic et 16 parties d'ammoniaque. Lorsqu'on le dissout jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, il se dépose, par le refroidissement, une croûte saline qui, d'après *Woehler* et *Liebig*, renferme de l'arsenic, du chlore et de l'ammoniaque. Ce même composé cristallise en cubes transparents dans une solution alcoolique saturée à la température de l'ébullition. Mais on n'a pas examiné si c'est là la même combinaison que la partie dissoute. Lorsqu'on traite le produit par l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide chlorhydrique, pendant qu'il se forme du sulfate ammonique, et qu'il se précipite dans la liqueur un chlorure d'arsenic oléagineux.

Iodure ammonique. J'ai déjà parlé de cette combinaison dans le tome II, en traitant de l'ammoniaque, ainsi que de la propriété qu'elle a de former de l'iodure de nitrogène, par le traitement avec l'eau. Les opinions sont partagées relativement à la composition de l'iodure ammonique. *Bineau* trouva que 100 parties d'iode absorbent 204 parties de gaz ammoniac, $= 3NH^3 + 2I$. *Millon* constata, au contraire, que 110 parties d'iode à $+ 10^\circ$ n'absorbent que 8,3 parties d'ammoniaque, absorption qui, à $- 18^\circ$, n'est que de 9,4 parties. Ces résultats ne s'accordent pas avec les poids fixes des équivalents. C'est donc là un sujet qui mé-

rite de nouvelles recherches. *Millon* regarde l'iodure ammonique comme une combinaison d'iodure d'ammonium avec de l'iodure de nitrogène : le premier s'enlèverait par l'eau, tandis que le dernier reste. Il essaye d'appuyer cette manière de voir sur ce qu'un mélange d'iodure d'ammonium anhydre et d'iodure de nitrogène se dissout dans l'iodure ammoniacal liquide par lequel on le traite, et que l'ensemble prend toutes les propriétés de l'iodure ammoniacal. Mais l'iodure ammoniacal se dissout dans l'alcool, et il n'en est pas de même de l'iodure de nitrogène; il paraît suivre de là que l'iodure de nitrogène ne se forme que par l'influence de l'eau.

Fluoborure ammoniacal. Le gaz fluorure borique se combine avec un volume de gaz ammoniac égal au sien, pour produire un sel double, qui se sublime à l'état sec sans subir d'altération. Mais quand le sel se trouve dans le cas de pouvoir se combiner avec de l'eau, les deux sels se séparent; et si l'on essaye alors de les sublimer, il se dégage du fluorure borico-ammonique avec excès de base, et l'acide borique reste. Lorsqu'on mêle un volume de gaz fluorure borique avec deux volumes de gaz ammoniac, les deux gaz se condensent en un soussel liquide qui abandonne son excès d'alcali quand on le chauffe, et devient solide avant de se sublimer. Le sel liquide, mis en contact avec le gaz ammoniac, en absorbe encore un volume et se maintient à l'état liquide. Le gaz fluorure borique s'unit donc à un, deux et trois fois son volume de gaz ammoniac; d'où l'on déduit, au moyen du calcul d'après le poids spécifique des gaz, 1 atome simple de fluorure borique, BF^3 , et respectivement 1, 2 et 3 atomes doubles d'ammoniaque.

Fluosiliciure ammoniacal, $2\text{SiF}^3 + 3\text{NH}^3$. On l'obtient en mêlant le gaz fluorure silicique avec le gaz ammoniac; le premier de ces gaz condense deux fois son volume du second. Tant que le sel n'est pas mis en contact avec de l'eau, il se sublime sans subir d'altération; mais dès qu'il rencontre de l'eau, il se sépare une certaine quantité d'acide silicique, et l'on obtient du fluorure silico-ammonique, qui prend, après l'évaporation, la forme de petits cristaux; le fluosiliciure ammoniacal contient, sur 100 parties, 75 parties de fluorure silicique et 25 parties d'ammoniaque.

Cyanure ammoniacal. Si l'on mêle du gaz ammoniac et du gaz cyanogène, il se produit une vapeur blanche, et les gaz se con-

densent peu à peu, en se combinant dans la proportion d'un volume de cyanogène et d'un volume et demi d'ammoniaque. Sur les parois du vase se dépose une masse brune; elle se dissout en petite quantité dans l'eau, qui en est colorée en brun. Si, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on fait absorber le gaz cyanogène par de l'ammoniaque liquide, il ne se forme point, d'après *Woehler*, du cyanate ammonique, mais du cyanure, et on obtient beaucoup du nitrure de carbone brun, de l'oxalate et du cyanate ammoniques; ce dernier sel se change en urée, par l'évaporation et la cristallisation.

Chlorocyanure ammoniacal. D'après ce que j'ai déjà communiqué tome I, page 326, il est évident que le chlorocyanogène a trois modifications isomériques, dont deux, la modification gazeuse et la modification solide, ont été plus exactement étudiées. Nous appelons le premier *chlorocyanogène*, et le dernier *chlorocyanogène*.

Chlorocyanure ammoniacal, $2\text{NH}^3 + \text{CyCl}$. On l'obtient en mêlant du gaz chlorocyanogène avec du gaz ammoniac : 1 volume du premier condense 2 volumes du dernier. Le produit se dépose sous forme de grains cristallins blancs, qui sont inodores, insipides, rougissent le papier de tournesol, et ne s'altèrent pas à l'air. Chauffés dans un appareil distillatoire, ces cristaux se décomposent, et laissent du mellein comme résidu. L'eau n'y exerce aucune action, pas même à la température de l'ébullition. Le composé n'absorbe pas le gaz acide chlorhydrique sec, et il n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique liquide. L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement de gaz acide chlorhydrique, mais il ne se forme pas en même temps d'acide carbonique. L'acide nitrique le dissout à peine avec dégagement d'un peu d'oxyde nitrique, d'acide carbonique et de chlore. La potasse en dégage de l'ammoniaque.

Chlorocyanure ammoniacal, $\text{NH}^3 + \text{CyCl}$. On l'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac par du *chlorocyanogène* jusqu'à saturation. Il s'absorbe assez promptement 1 équivalent de gaz ammoniac; et si le *chlorocyanogène* y reste longtemps, il en prend encore un peu plus. *Bineau*, qui a fait cette expérience, trouva que 100 parties de chlorocyanogène absorbent 27 parties d'ammoniaque dans l'espace de 24 heures. S'il n'y avait eu que 1 équivalent d'ammoniaque, il n'y en aurait eu que 21,8 parties.

Il est donc évident que le composé $2\text{NH}_3 + \text{Cy Cl}$ était en train de se former, mais qu'on n'en a pas attendu la formation complète. Le produit est solide, blanc, inodore, sans saveur déterminée, et inaltérable à l'air. Il ne se décompose qu'au-dessus de $+ 130^\circ$, et donne, sans fondre, du gaz acide chlorhydrique et du sel ammoniac sublimé. Il se fond ensuite en une masse blanche, qui se décompose par l'application d'une chaleur plus forte : il se dégage de l'ammoniaque, et il reste du mellein. Il rougit le papier de tournesol plus faiblement que le composé précédent, et il est insoluble dans l'eau, qui se charge cependant de quelques traces de produits de décomposition. L'acide sulfurique le dissout avec dégagement de gaz acide chlorhydrique; l'acide nitrique y agit difficilement, et ne le convertit en acide cyanurique que par une ébullition de plusieurs heures; la potasse le dissout avec dégagement d'ammoniaque.

Bromocyanure ammoniacal. Le bromocyanogène se combine, d'après *Bineau*, en deux proportions avec l'ammoniaque, savoir, avec 2 et avec 6 équivalents. On obtient le mieux les deux combinaisons en saturant le bromocyanogène, au-dessus du mercure, complètement de gaz ammoniac : il se produit la combinaison à 6 équivalents, bien que la saturation complète ait lieu lentement. C'est un liquide incolore, qui renferme 49,6 pour cent d'ammoniaque, dont il perd à l'air, très-rapidement, 4 équivalents; il se transforme ainsi en un corps solide, qui renferme 2 équivalents, ou 24,731 pour cent d'ammoniaque. Lorsqu'on veut préparer ce corps, on n'a qu'à laisser le bromocyanogène en contact avec le gaz ammoniac jusqu'à la fusion commençante. Lorsqu'on l'obtient par la solidification insensible de la combinaison liquide, il cristallise, à mesure qu'il se forme, en cristaux incolores déliés. Après que l'excès d'ammoniaque a été chassé par la chaleur, il forme une poudre blanche, inodore, et d'une saveur piquante. Il ne fond qu'à une température élevée; mais avant d'atteindre la chaleur rouge, il donne du bromure d'ammonium et de l'ammoniaque, et laisse du mellein. Il est soluble dans l'eau, et s'obtient intact par l'évaporation de celle-ci. La solution aqueuse, traitée par le nitrate argenteux, donne un précipité blanc, caséiforme. L'acide sulfurique le dissout avec dégagement d'acide bromhydrique et de brôme; l'acide nitrique n'en développe que du brôme. L'acide chlorhydrique le dissout sans altération.

Iodocyanure ammoniacal. L'iodocyanogène absorbe lentement du gaz ammoniac; il se passe une semaine avant qu'il en soit saturé. Il forme un liquide rouge jaune, qui exhale de l'ammoniaque et en contient 25,21 pour cent, $= 3\text{NH}^3 + \text{CyI}$. Exposé à l'air, il perd 2 équivalents d'ammoniaque, et le résidu qui se dépose en lamelles cristallines est $\text{NH}^3 + \text{CyI}$. L'un et l'autre donnent, par la distillation sèche, de l'iode et de l'iodure d'ammonium, pendant qu'il reste du mellan.

C. Sels ammoniques et ammoniacaux (1).

Sulfate ammonique. a. Sulfate neutre, $\dot{\text{N}}\text{H}^4\text{S}$. On l'obtient le mieux par l'union directe de la base avec l'acide. On en concentre la solution par l'évaporation à chaud, puis on la sature par un peu d'ammoniaque libre, parce que, d'ordinaire, elle perd une petite quantité d'ammoniaque pendant l'évaporation; enfin, on l'abandonne à l'évaporation spontanée: le sel se dépose en cristaux passablement gros, qui sont isomorphes avec le sulfate potassique. Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation, pas même lorsqu'ils ont été formés au-dessous de 0°. Le sulfate ammonique a une saveur fortement saline, décrépité par la chaleur, fond à +140°, et commence, à +280°, à se décomposer, en même temps que le vase de verre où cette décomposition s'opère est fortement attaqué. Il se dégage de l'ammoniaque, de l'eau et du gaz nitrogène; puis il se sublime du sulfite ammonique, mêlé d'un peu de sulfate non altéré. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool d'un poids spécifique inférieur à 0,85. 1000 parties d'alcool de 0,872 poids spécifique en dissolvent 6 parties, tandis que l'alcool de 0,905 en dissout 11 parties.

b. Sulfate acide, $3\dot{\text{N}}\text{H}^4 + \text{H}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient en traitant la solution du sulfate neutre par l'acide sulfurique en excès, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Il présente la même forme cristalline que le sel potassique correspondant. Il est très-soluble dans l'eau, et ne se dépose, par conséquent, que dans une dissolution

(1) Il importe de se rappeler ici que M. Berzelius appelle sels *ammoniques* ceux qui ont pour base l'*oxyde d'ammonium*, $= \dot{\text{N}}\text{H}^4$, et sels *ammoniacaux* ou d'*ammoniaque* ceux qui ont pour base l'*ammoniaque*, $= \text{N}\text{H}^3$. (Note d, trad.)

très-concentrée. D'après *Mitscherlich*, on ne saurait obtenir le sulfate ammonique acide cristallisé avec une quantité d'acide plus grande que ne l'indique la formule.

Le sulfate ammonique anhydre condense les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, et se convertit ainsi en une masse compacte, dont on n'a pas encore déterminé les proportions élémentaires.

Sulfate ammoniacal (sulphat-ammon de *H. Rose*), NH_4S . Il a été découvert et analysé par *H. Rose*, qui en indique les méthodes de préparation suivantes : 1° On fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un flacon parfaitement sec, entouré d'un mélange réfrigérant, de manière que les parois se tapissent intérieurement d'une mince couche d'acide. Puis, en continuant l'action réfrigérante, on y fait arriver un courant lent de gaz ammoniac anhydre, qui est absorbé par l'acide avec dégagement de chaleur; cette chaleur ferait fondre le sel sans l'application du mélange réfrigérant, rendrait ainsi difficile une saturation complète, et donnerait naissance à un sel acide. Dans le commencement, l'absorption de l'ammoniac se fait rapidement; mais, après la formation du sel acide, la saturation complète marche plus lentement, surtout dans les points qui touchent immédiatement au verre. On détache ensuite le sel à l'aide d'un fil de platine, aussi parfaitement que possible, et avec toute la précaution nécessaire pour qu'il ne pénètre pas d'air humide dans le flacon; on fait arriver dans le flacon une nouvelle quantité de gaz ammoniac, et lorsque l'absorption commence à se ralentir, on entoure solidement l'ouverture du flacon avec du papier bien desséché par la chaleur, et on introduit le flacon, sur le mercure, dans une cloche remplie de gaz ammoniac; on l'y laisse jusqu'à ce qu'on n'y remarque plus d'absorption. Il faut beaucoup de temps pour que la saturation soit complète. 2° Au lieu de saturer ainsi le sel complètement, mais lentement, on arrête le courant de gaz ammoniac dès que l'absorption du gaz ne se fait plus aussi promptement; on expulse ensuite, par un courant d'air bien privé d'eau, le reste de gaz ammoniac qui n'a pas été absorbé, et on continue cette opération jusqu'à ce que le produit qui se dégage du flacon ne fume plus au contact d'une tige de verre mouillée d'acide chlorhydrique. S'il restait un peu d'ammoniac libre, on obtiendrait une formation partielle de sulfate

ammonique. Le sel ainsi préparé n'est qu'un mélange de sulfate neutre pulvérulent, et de sulfate acide gommeux. On met le flacon dans une capsule contenant de l'eau froide, et on le couvre d'une cloche. Il se forme ainsi dans l'intérieur de la cloche un air saturé de vapeur aqueuse, qui est absorbé par le sel, pendant que l'eau qui entoure le flacon empêche la caléfaction, qui aurait pour résultat la fixation de l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, on peut traiter le sel par l'eau froide, dans laquelle il se dissout sans s'échauffer. La solution acide est traitée par le carbonate barytique jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement neutre par la saturation de l'acide sulfurique en excès, à l'aide de la baryte. On filtre ensuite la liqueur, et on l'évapore à une température qui ne doit pas dépasser $+50^{\circ}$; après un certain degré de concentration, on la fait lentement cristalliser dans le dessiccateur. Le sel forme des cristaux assez gros, transparents, réguliers, dont la forme dérive d'un octaèdre carré. D'ordinaire ces cristaux présentent une hémiedrie peu commune à faces parallèles d'un octaèdre carré, et prennent quelquefois la forme de tables. On retire les cristaux des eaux mères, qui finissent par se dessécher en une masse irrégulière; celle-ci contient aussi le sulfate ammonique qui aura pu se former en même temps.

Les produits obtenus par ces deux méthodes différentes sont le sulfate neutre ammoniacal, mais dans deux états isomériques différents.

Le sel entièrement préparé par la voie sèche est pulvérulent, amorphe, et offre, sous le microscope composé, des parcelles sphéroïdales. Par l'action de l'eau, il se change bien plus vite en sulfate ammonique que le sel cristallisé; c'est le pendant de ce qui a été dit page 114 pour le trithionate potassique, qui, étant cristallisé, résiste bien mieux à la décomposition qu'avant la cristallisation.

Lorsqu'on dissout les deux sels, mais chacun séparément, dans l'eau, ils conservent leur composition, et l'ammoniaque ne se transforme pas en oxyde ammonique. Mais cette transformation a lieu lorsqu'on chauffe la liqueur au-dessus de $+50^{\circ}$; elle a surtout lieu très-rapidement pour le sel amorphe, lorsqu'on chauffe jusqu'à la température de l'ébullition. Lorsqu'on traite la solution dans l'eau froide par le chlorure barytique, l'un et l'autre produit

précipitent un peu de sulfate barytique; car il est impossible d'empêcher absolument, pendant la préparation, la formation de sulfate ammonique. Après la filtration, la liqueur qui contient en dissolution le sel amorphe continue à déposer du sulfate barytique, jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité; de son côté, la solution du sel cristallisé reste limpide pendant plusieurs mois. La solution du sel amorphe, traitée par l'acide tartrique, laisse déposer, en très-peu de temps, la plus grande quantité possible d'ammoniaque à l'état de bitartrate ammonique. La solution du sel cristallisé, soumise au même traitement, n'en abandonne que très-peu. Par l'ébullition, l'un et l'autre sel sont décomposés par le même réactif, et, en général, le mélange d'un acide libre facilite la transformation en sel ammonique.

Sulfate acide ammoniacal, $3\text{NH}^3\text{S} + \text{S}$. Ce sel, également découvert par *H. Rose*, a été analysé par *Jacquelin*. Il est bon de faire remarquer qu'il renferme exactement le même excès d'acide que le sulfate ammonique. On l'obtient en chauffant jusqu'à fusion le mélange de sel acide et neutre dans un courant de gaz ammoniac: l'excès d'ammoniaque s'évapore, sans que celle-ci soit reprise en quantité notable par le sel au moment où il se solidifie par le refroidissement. Il est complètement cristallin après le refroidissement; il ne s'altère pas à l'air, à moins que ce ne soit de manière que la partie qui aurait pu se changer en sel neutre ne perde un peu d'ammoniaque, et ne devienne ainsi acide. Il exerce une réaction acide sur le papier de tournesol. Lorsque le sel fondu est chauffé au-dessus du point de fusion, surtout s'il n'est pas entouré de gaz ammoniac, il se dégage du gaz nitrogène, il se sublime du sulfite ammonique, et il reste du sulfate acide ammonique anhydre. Il se dissout dans l'eau avec abaissement de température, et l'alcool précipite, dans cette solution, un sel dont on n'a pas examiné l'identité. La solution aqueuse n'est pas précipitée par le chlorure barytique, qui a été traité par un peu d'acide chlorhydrique. Par l'ébullition et l'évaporation à chaud de la liqueur, le composé se change en sel ammonique. Le sulfate acide ammoniacal se dissout dans l'acide sulfurique concentré, qui se décompose à chaud, avec dégagement d'acide sulfureux. La solution du sel dans l'eau froide, après avoir été traitée par l'ammoniaque caustique, donne, avec les solutions de sels de baryte et

de plomb, des précipités qui sont des sulfates doubles de plomb, et qui seront décrits à l'histoire de ces bases.

Sulfate ammoniacal avec sulfate ammonique, $\text{N H}^3 \ddot{\text{S}} + \dot{\text{N}} \text{H}^4 \ddot{\text{S}}$. On l'obtient, selon *H. Rose*, en dissolvant dans l'eau le sulfate ammoniacal neutre cristallisé, et évaporant doucement la solution jusqu'à cristallisation. Une partie du sel se transforme ainsi en sel ammonique, qui s'unit à une portion de sulfate non altéré, pour former un sel double. Le sulfate simple ammoniacal cristallise d'abord dans une eau mère très-concentrée, et l'eau mère restante, décantée, évaporée dans le dessiccateur, donne une masse irrégulière, déliquescente à l'air : c'est le sel double en question. Cette eau mère est quelquefois un peu acide; mais en enlevant l'acide par le carbonate barytique, avant que l'évaporation à siccité s'effectue, on obtient encore le même sel déliquescent.

Sulfate ammonico-sodique, $\dot{\text{N}} \text{H}^4 \ddot{\text{S}} + \dot{\text{N}} \text{a} \ddot{\text{S}}$. Suivant *Mitscherlich*, on l'obtient en évaporant la solution des deux sels jusqu'à cristallisation. Les cristaux qui se forment dérivent du prisme droit rhomboïdal. Le sel double renferme 4 atomes d'eau de cristallisation.

Sulfate ammonico-lithique. C'est un sel double très-soluble, qui cristallise en tables, et laisse, après la calcination, du sulfate lithique.

Sulfites ammoniques. a. Sulfite neutre, $\dot{\text{N}} \text{H}^4 \ddot{\text{S}}$. On l'obtient en faisant arriver du gaz acide sulfureux dans de l'ammoniaque caustique, presque jusqu'à saturation, pendant qu'on entoure la liqueur d'un mélange réfrigérant, pour prévenir une élévation de température trop grande. Si, pendant la saturation, il se sépare du sel, celui-ci se redissout par l'application de la chaleur. Le sel se dépose, par le refroidissement, en prismes à six pans, à sommet hexaèdre; il a une saveur âcre, salée et sulfureuse. Il décrépite par la chaleur, dégage ensuite du gaz ammoniac, et il se sublime enfin du bisulfite ammonique anhydre. A l'air, il se change peu à peu, par l'oxydation, en sulfate. Il se dissout dans 1 partie d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante. Il renferme 1 atome ou 13,4 pour cent d'eau de cristallisation. La solution aqueuse est précipitée, par l'alcool, en aiguilles.

b. Sulfite acide, $\dot{\text{N}} \text{H}^4 \ddot{\text{S}}^2$. Outre la méthode décrite, on l'obtient encore en saturant la solution du sulfite neutre par l'acide sulfu-

reux, et évaporant la solution à une douce chaleur jusqu'à cristallisation. Il est très-soluble, tant dans l'eau que dans l'alcool. Il se précipite sous forme de poudre, lorsqu'on sature l'éther de gaz ammoniac, et qu'on y fait arriver du gaz acide sulfureux. Il se décompose rapidement à l'air, en dégageant de l'acide sulfureux et laissant du sulfate ammoniac. Suivant l'analyse de *Muspratt*, il est anhydre.

Sulfite ammonico-nitrique, $\text{NH}^{\text{A}} + \text{S}^{\text{N}}$. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à dissoudre du sulfite ammoniac neutre dans de l'ammoniaque caustique très-concentrée, et à exposer la solution, environ à 0° , à une atmosphère de gaz oxyde nitrique. Ce gaz est peu à peu absorbé, pendant que la nouvelle combinaison se produit. Si le liquide ne contient pas un grand excès d'ammoniac, le gaz se décompose : il se forme du gaz oxyde nitreux et du sulfate ammoniac, qui reste dans la liqueur. Mais si l'on peut opérer à une température de -18° à -20° , on n'a pas besoin d'employer un excès d'ammoniac, et le gaz oxyde nitrique est absorbé sans altération. Le sel qui se dépose forme des prismes rhomboïdaux transparents, parfaitement neutres, et ayant une saveur piquante et amère. On le dépouille le mieux de l'eau mère par le lavage avec de l'ammoniac très-concentrée, où il se dissout; puis par le lavage à l'alcool. A l'état sec, le sel se conserve à toutes les températures au-dessous de $+100^{\circ}$. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose avec une sorte d'explosion, occasionnée par un dégagement instantané de gaz oxyde nitreux : il reste du sulfate ammoniac. Le sel est très-soluble dans l'eau pure, et il en est précipité par l'alcool. La solution aqueuse est peu stable, et ne tarde pas à se changer en sulfate, avec dégagement de gaz oxyde nitreux. À 0° , ce changement est peu considérable; mais à $+40^{\circ}$, il s'effectue avec effervescence. Un grand excès d'ammoniac n'y apporte pas d'obstacle; mais la décomposition est hâtée par l'éponge de platine, par l'argent en poudre, et par d'autres corps catalytiques, ainsi que par une addition d'acides ou de sels métalliques.

Sulfite ammoniacal. a. Sulfite neutre, NH^{S} . Il a été étudié par *H. Rose*. On l'obtient en mêlant du gaz acide sulfureux avec le double de son volume, ou avec une plus grande quantité, de gaz ammoniac : un volume de gaz acide sulfureux condense 2 volumes de gaz ammoniac. L'excès du dernier reste à l'état de gaz. Ce qui

s'est condensé est une masse molle, jaune rougeâtre, qui se change insensiblement en aiguilles d'un jaune rouge, groupées en étoiles. Ces cristaux deviennent d'abord blancs à l'air, et tombent ensuite en déliquium. D'après les expériences de *Rose*, ils se changent en trithionate ammonique. Le sel se dissout facilement dans l'eau avec une coloration jaune, et il reste d'abord inaltéré. Mais peu à peu il commence à se décomposer, de manière que 4 atomes donnent naissance à 2 atomes de sulfate et 1 atome de dithionite ammoniques : la solution devient par là incolore, et renferme de l'ammoniaque libre. Comme ce changement ne s'opère pas tout d'un coup, on peut, en examinant la liqueur au moyen des réactifs, obtenir des résultats qui témoignent tout à la fois de la présence des sels qui viennent d'être décrits, ainsi que du trithionate ammonique.

b. Bisulfite, $\text{NH}^3\ddot{\text{S}}^2$. Il se produit lorsqu'on fait condenser ensemble des volumes égaux de gaz ammoniac et de gaz sulfureux : un excès du gaz acide n'est pas absorbé. On n'a pas examiné davantage la combinaison qui en résulte.

Dithionate (hyposulfate) *ammonique*, $\text{NH}^4\ddot{\text{S}}^2$. On l'obtient en décomposant le sel manganeux par le sulfhydrate ammonique, ou le sel barytique par le sulfate ammonique. Il est très-soluble dans l'eau, et difficile à obtenir sous forme cristalline. Les cristaux sont prismatiques, ne s'altèrent pas à l'air, et se dissolvent à $+16^\circ$, dans 0,79 partie d'eau. Il renferme 1 atome ou 8,38 pour cent d'eau de cristallisation.

Dithionite ammonique, $\text{NH}^4\ddot{\text{S}}$. On l'obtient par la décomposition de l'hyposulfite calcique au moyen du carbonate ammonique. La solution donne, après l'évaporation, une masse saline, composée de petites aiguilles ; par une évaporation lente de la liqueur dans le dessiccateur, elle donne des écailles rhomboïdales ou de petites tables. Ces cristaux, après avoir été desséchés, ne s'effleurissent pas sous la cloche ; mais ils sont déliquescents à l'air. Ils ne renferment, d'après *Rammelsberg*, que 1 atome ou 3,88 pour cent d'eau sur 3 atomes de sel. Par la distillation sèche, ils donnent de l'ammoniaque, de l'eau, du soufre, et un sel sublimé, qui est un mélange de sulfate, de sulfite et de dithionite ammoniques.

Nitrate ammonique (nitrum flammans), $\text{NH}^4\ddot{\text{N}}$. En évaporant

la dissolution de ce sel avec beaucoup de soin, et la faisant refroidir lentement, on obtient des cristaux d'une forme bien déterminée; ce sont des prismes hexagonaux, semblables à ceux du nitre. Le sel est anhydre, et a pour poids spécifique 1,707. Si l'on concentre la dissolution en la faisant bouillir, et qu'on la refroidisse promptement, le sel cristallise en fils longs, flexibles et élastiques; et si l'on chauffe jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée, le sel se prend, par le refroidissement, en une masse opaque. Le nitrate ammonique a une saveur âcre et amère. Il se dissout, à $+18^{\circ}$, dans la moitié de son poids d'eau, et sa solution saturée à chaud, dont le point d'ébullition est à $+164^{\circ}$, renferme, d'après *Lepage*, 2084 parties de sel pour 100 parties d'eau. Il est également soluble dans l'alcool. Il s'humecte facilement dans l'air au maximum d'humidité. Chauffé rapidement dans une cornue de verre jusqu'à 200° , il fond, entre en ébullition et perd son eau de cristallisation; à 250° , il est décomposé avec dégagement d'eau et de gaz oxyde nitreux, comme je l'ai déjà dit tome I, page 509. La formule de composition fait voir qu'un atome de sel donne 4 atomes d'eau et 2 atomes de gaz oxyde nitreux. Quand le sel est pur et qu'on le chauffe avec précaution, il ne se forme aucun autre produit. Mais si la décomposition s'opère avec une rapidité telle que le vase se remplit de fumée, on trouve aussi du nitrite ammonique parmi les produits de la distillation, de l'ammoniaque et du gaz oxyde nitrique. Le sel obtenu par l'évaporation à siccité se sublime en partie, sans avoir subi d'altération; de sorte qu'il est moins propre à la préparation du gaz oxyde nitreux. Si on chauffe le nitrate ammonique au delà de 300° , ou qu'on le jette dans un creuset rouge, il brûle avec un léger sifflement, et en répandant une lueur jaunâtre.

Nitrite ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}^{\cdot\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. On l'obtient en précipitant le nitrite plombique neutre par le sulfate ammonique, ou en triturant ensemble du nitrite argentique, du sel ammoniac et de l'eau. Ce sel se décomposant par la moindre élévation de température, on ne peut l'obtenir à l'état solide qu'au moyen de l'évaporation spontanée, ou par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique. Il forme une masse saline d'une figure irrégulière, et contenant 12,27 pour cent ou 1 atome d'eau. Si l'on fait chauffer une dissolution de ce sel, il s'y opère une effervescence, même longtemps avant qu'elle n'ait atteint le point d'ébullition: du gaz nitrogène

se dégage, et le sel se transforme à peu près intégralement en eau et en gaz nitrogène : en effet, la formule indique que l'hydrogène de l'ammoniaque suffit précisément pour former de l'eau avec l'oxygène de l'acide, tandis que la totalité du nitrogène se dégage. Au contraire, lorsqu'on chauffe le sel solide, on n'obtient point de gaz nitrogène, mais du gaz oxyde nitreux, de l'eau et de l'ammoniaque libre. Dans cette circonstance, il subit une décomposition double, tant en nitrogène et en eau (absolument comme quand on chauffe la dissolution), qu'en nitrate ammonique et gaz oxyde nitrique (comme les nitrites); et comme l'acide nitrique produit ne suffit pas à la saturation de la base, une partie de celle-ci devient libre. Comme, pendant cette double décomposition, les gaz nitrogène et oxyde nitrique se dégagent simultanément, ils se combinent l'un avec l'autre, et on obtient en définitive du gaz oxyde nitreux, de l'eau, et de l'ammoniaque libre.

Phosphates ammoniques. a. Phosphate neutre, $2\ddot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{P}}$. On ne l'obtient qu'en saturant par l'ammoniaque une dissolution un peu concentrée d'acide phosphorique; quand la liqueur, qui s'échauffe pendant qu'on opère le mélange, contient un léger excès d'alcali, on la laisse refroidir lentement; le sel cristallise alors peu à peu en prismes à 4 pans. La dissolution ne peut être évaporée à chaud sans perdre une partie de l'ammoniaque, ni devenir acide; mais on peut ajouter de l'ammoniaque après l'évaporation. Le sel cristallisé réagit à la manière des alcalis; il est très-soluble dans l'eau, s'effleurit à l'air, abandonne de l'ammoniaque, et devient acide. Il ne se dissout pas dans l'alcool. Ce sel renferme 1 atome ou 6,8 pour cent d'eau de cristallisation. — Le ⁶phosphate ammonique n'a pas encore été obtenu à l'état solide.

b. Biphosphate ammonique, $\ddot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{P}}$. On le prépare en saturant d'ammoniaque l'acide phosphorique qu'on obtient lorsqu'on traite les os calcinés par l'acide sulfurique, et évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Il forme de gros prismes quadrilatères, à sommet tétraèdre. Quelquefois le prisme manque, et les cristaux forment alors des octaèdres qui se dissolvent dans cinq parties d'eau froide, et dans moins d'eau bouillante. Ce sel contient 15,6 pour cent ou 2 atomes d'eau, dont l'un est de l'eau de cristallisation; quand on le chauffe, il perd une partie de cette eau, et abandonne peu à peu toute son ammoniaque, de sorte

qu'il ne reste à la fin que de l'acide phosphorique aqueux. C'est sur la décomposition de ce sel par l'action de la chaleur que repose la préparation de l'acide phosphorique, par le procédé décrit page 493 du premier volume.

c. Sousphosphate ammonique. On obtient ce sel en ajoutant de l'ammoniaque caustique à une dissolution concentrée de phosphate ammonique. Il est très-peu soluble dans l'eau, et se précipite de la dissolution, qui se prend ainsi en un magma. A l'air libre, il perd son excès de base et devient neutre.

Gay-Lussac a trouvé qu'en trempant des étoffes de lin, ou, en général, des étoffes combustibles dans une dissolution saline, et les séchant ensuite, elles deviennent moins combustibles quand les sels employés sont fusibles et renferment des éléments volatils. Des sels fixes et peu fusibles ne produisent aucun effet. La présence des sels n'empêche pas que l'étoffe soit détruite et charbonnée par la chaleur; mais elle ne peut pas brûler, et s'éteint dès qu'on la sort du feu. Cet effet tient, d'une part, à ce que les parties du sel qui se volatilisent, mêlées avec les gaz provenant de l'étoffe brûlée, diminuent la combustibilité de celle-ci; et, d'une autre part, à ce que le sel fondu pénètre la masse charbonnée, et s'oppose ainsi à ce que l'air soit mis en contact avec le charbon. D'après le même chimiste, il convient, pour atteindre ce but, d'employer un mélange de parties égales de phosphate ammonique et de sel ammoniac, ou bien de parties égales de sel ammoniac et de borax. Pour que l'étoffe soit complètement incombustible, il faut qu'elle contienne, à l'état sec, un cinquième de son poids de sel.

Phosphate ammonico-sodique (sel de phosphore, sel microcosmique, sel fusible de l'urine). On le rencontre en quantité assez considérable dans l'urine, d'où on peut l'extraire par l'évaporation, après la décomposition de l'urée. Pour le purifier, il faut lui faire subir plusieurs cristallisations. Le meilleur moyen pour le préparer consiste à faire fondre dans deux parties d'eau six à sept parties de phosphate sodique cristallisé, à dissoudre dans cette liqueur une partie de sel ammoniac en poudre fine, à filtrer la dissolution chaude, et à la mettre cristalliser dans un endroit froid. Pour préparer le sel, on prend une quantité d'eau assez petite pour qu'on n'ait pas besoin de l'évaporer; car autrement l'ammoniaque se dégagerait. S'il ne se dépose pas sans évaporation préa-

lable, on neutralise la liqueur par l'ammoniaque, avant qu'on l'abandonne à la cristallisation. L'eau mère ne renferme presque que du chlorure sodique. Le sel qui s'est déposé doit être soumis à une nouvelle cristallisation; à cet effet, on le dissout jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, on ajoute à la solution un peu d'ammoniaque, et on la laisse refroidir. En préparant le sel sur une grande échelle, on obtient de gros cristaux prismatiques, transparents, qui renferment 9 atomes ou 38,17 pour cent d'eau de cristallisation. Le sel s'effleurit à l'air, et perd, avec son eau de cristallisation, une partie de son ammoniaque. Chauffé au chalumeau sur du charbon, il fond avec effervescence, dégage de l'ammoniaque, et finit par laisser une perle de biphosphate sodique, qui conserve sa limpidité après le refroidissement. On l'emploie de la même manière que le borax; dans les essais au chalumeau.

Phosphate ammonico-lithique. Ce sel se précipite sous forme de grains cristallins, quand on évapore un mélange dissous d'un sel lithique et de phosphate ammonique. Le sel double ne se forme pas quand la liqueur contient un excès de phosphate, ou qu'elle est étendue; il est nécessaire de l'évaporer lentement, pour éviter que l'ammoniaque se volatilise, et que la dissolution devienne acide. Il ressemble, par son aspect, au phosphate ammonico-magnésique, entre facilement en fusion, et perd son ammoniaque. Il diffère toutefois du sel magnésique, en ce que celui-ci devient rouge par la calcination avec le nitrate cobaltique, tandis que le sel lithique devient bleu.

Phosphite ammonique, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il cristallise en gros prismes quadrilatères à sommet tétraèdre; il devient humide à l'air, se dissout dans deux parties d'eau froide, et dans moins d'eau bouillante; soumis à la distillation, il donne de l'ammoniaque et laisse de l'acide phosphoreux aqueux, qui se décompose ensuite en gaz phosphure d'hydrogène, qui se dégage, et en acide phosphorique aqueux, qui reste.

Hypophosphite ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il est déliquescent, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool anhydre. Exposé à une douce chaleur, il dégage de l'ammoniaque et laisse de l'acide hypophosphoreux aqueux, qui se décompose quand on augmente la chaleur, et donne du gaz phosphure d'hydrogène et de l'acide phosphorique hydraté.

Oxyde phosphorico-ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^{\text{I}}\text{P}^{\text{II}}\text{O}$. On l'obtient en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'hydrate phosphorique. Le composé qui en résulte est insoluble et brun foncé, comme l'oxyde phosphorico-potassique; il s'oxyde peu à peu dans la liqueur, avec dégagement de gaz hydrogène, et se change en phosphate ammonique.

Oxyde phosphorique ammoniacal. On l'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac par de l'oxyde phosphorique anhydre; d'après *Leverrier*, 100 parties d'oxyde prennent ainsi 4,8 à 4,9 parties d'ammoniaque. Le composé qui prend naissance est noir, et perd, dans l'air, un peu d'ammoniaque, et ne s'altère pas davantage. Il n'est pas décomposé par l'eau, pas même par les acides faibles; mais les acides sulfurique et chlorhydrique absorbent peu à peu l'ammoniaque à froid; cette absorption est instantanée si l'on chauffe la liqueur, et il reste de l'oxyde phosphorique.

Perchlorate ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^{\text{I}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Il cristallise en prismes droits, transparents, et terminés par des sommets dièdres. Il exige 5 parties d'eau pour se dissoudre; l'alcool le dissout aussi, mais en petite quantité. Lorsqu'on fait évaporer la dissolution, celle-ci devient acide; mais le sel qui cristallise est neutre. L'acide perchlorique le précipite de sa dissolution, parce qu'il est peu soluble dans une liqueur acide.

Chlorate ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^{\text{I}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à mêler du chlorate potassique en poudre fine, avec une dissolution de fluorure silico-ammonique; on ajoute le chlorate par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de fluorure silico-potassique. On peut aussi peser et mêler les sels secs dans les proportions nécessaires, pour qu'ils se décomposent réciproquement; après quoi on y ajoute de l'eau. On évapore la dissolution à une douce chaleur; le sel cristallise en aiguilles déliées, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise aussi en lames, comme le sel potassique. *Wonfor* le prépare en mêlant une solution de bitartrate ammonique saturée à la température de l'ébullition, avec une solution de chlorate potassique également saturée à la température de l'ébullition; on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de surtartrate potassique. On laisse ensuite la liqueur refroidir aussi promptement que possible, on la filtre, on l'évapore à $+38^{\circ}$, on la débarrasse du sursel potas-

sique qui se dépose, et enfin on la concentre au point que le sel cristallise par le refroidissement. Il ne faut pas le conserver à l'état solide, parce que ordinairement il détone tôt ou tard avec une violence extrême, même lorsqu'il n'y a qu'un seul cristal. Récemment précipité, il peut être chauffé en petite quantité, mais avec précaution, par exemple, 25 centigrammes au plus, sans qu'il y ait d'explosion; et alors il y a dégagement de gaz chlore, de gaz nitrogène et de gaz acide nitreux. Lorsqu'on conserve le sel quelques jours, il commence, suivant *Wonsfor*, à jaunir et à dégager un gaz qui irrite les yeux et les narines, et détone ensuite spontanément au bout de quelques heures, soit qu'on le conserve dans un vase ouvert ou dans un vase hermétiquement fermé. La cause de ce phénomène semble tenir à ce que l'hydrogène de l'ammoniaque s'unit à l'oxygène de l'acide pour former de l'eau, pendant que le nitrogène et le chlore donnent naissance à du chlorure de nitrogène; en même temps une portion d'acide chlorhydrique extrêmement concentré devient libre, et se décompose ensuite simultanément avec production de lumière, par la tendance du chlorure de nitrogène à l'explosion. Sur une lame métallique chauffée, le sel récemment préparé détone faiblement avec une lumière rouge. Sa dissolution se décompose par l'ébullition, avec dégagement de gaz nitrogène et de gaz chlore.

Le *chlorite* et l'*hypochlorite ammoniques* s'obtiennent en saturant les acides par l'ammoniaque. La solution blanchit les couleurs végétales, même lorsque l'ammoniaque y est en excès. Aucun de ces sels n'a pu être obtenu à l'état solide sans altération.

Bromate ammonique, $\text{NH}^{\cdot\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}$. On l'obtient en saturant l'acide par le carbonate ammonique, ou en décomposant le bromate barytique par le carbonate ammonique. Par une évaporation très-douce de la liqueur, le sel cristallise en grains incolores, qui paraissent appartenir au système régulier, et qui ont une saveur piquante et rafraîchissante. Par la moindre élévation de température, il détone violemment; il ne faut pas le conserver, parce qu'il détone spontanément, et bien plus promptement que le chlorate, par suite d'une transposition analogue des éléments.

Iodate ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$. Ce sel se forme quand on sature d'ammoniaque le chlorure d'iode ou l'acide iodique. Il est très-peu soluble dans l'eau, et se précipite sous forme d'une

poudre blanche cristalline. En dissolution dans l'eau tiède et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, on l'obtient cristallisé en petits cubes brillants, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Le sel exige, pour se dissoudre, $38 \frac{1}{2}$ parties d'eau à $+ 15^{\circ}$; mais il n'a besoin que de 6,9 parties d'eau bouillante. A $+ 150^{\circ}$, il se décompose, avec un bruit de sifflement, en eau, iode, gaz nitrogène et gaz oxygène.

Carbonates ammoniques, a. Carbonate neutre, $\text{NH}^{\cdot}\ddot{\text{C}}$. C'est un sel déliquescent et volatil, qui n'a pu encore être obtenu à l'état solide; car, dans tous les essais tentés à cet égard, ou dans certaines circonstances qui seront mentionnées plus bas, il ne perd que de l'eau provenant de l'oxyde ammonique, et se change ainsi en un sel double de carbonate ammonique et de carbonate ammoniacal. Mais lorsqu'on chauffe la solution aqueuse d'un sel qui renferme de l'acide carbonique en excès, on obtient un dégagement d'acide carbonique, et la liqueur contient du carbonate neutre, jusqu'à ce que, à un certain degré de concentration, il se dégage, avec l'eau, une plus forte proportion d'ammoniaque que d'acide carbonique; et le sel redevient ainsi acide.

b. Bicarbonate, $\text{NH}^{\cdot}\ddot{\text{C}} + \text{H}^{\cdot}\ddot{\text{C}}$. Il se forme facilement lorsqu'on laisse le carbonate ammonique ordinaire solide exposé à l'air, jusqu'à ce qu'il n'exhale plus d'ammoniaque. Ce carbonate subit un changement semblable lorsqu'on en abandonne la solution aqueuse à l'évaporation spontanée: il se dégage de l'ammoniaque avec l'eau, et le bicarbonate ammonique se dépose en cristaux, qui sont parfaitement isomorphes avec ceux du carbonate potassique. On l'obtient sans perte d'ammoniaque, si la solution est saturée d'acide carbonique. On peut encore le préparer en mêlant une solution concentrée du carbonate solide ordinaire avec de l'alcool: le bicarbonate ammonique se précipite, tandis que le carbonate ammoniacal neutre, mêlé d'une petite quantité du premier, reste dans la liqueur. Si l'on verse l'alcool à la surface de la liqueur, le bicarbonate se sépare peu à peu en cristaux réguliers. Ce sel renferme, ainsi que l'indique la formule, 1 atome d'eau chimiquement combinée, qui correspond à 11,4 pour cent. Il n'a pas d'odeur; sa saveur est piquante et un peu ammoniacale. Il se volatilise à l'air, mais très-lentement. A une température moyenne de l'air, il lui faut environ 6 parties d'eau pour se dissoudre. Lorsqu'on chauffe cette solution au-dessus de $+ 36^{\circ}$, il se

dégage de l'acide carbonique avec effervescence, et le sel finit par devenir neutre. Il est peu ou point soluble dans l'alcool.

D'après *H. Rose*, on peut obtenir ce sel combiné avec deux proportions différentes d'eau de cristallisation. En effet, lorsqu'on dissout le carbonate solide ordinaire jusqu'à saturation, dans l'eau chaude contenue dans un flacon fermé, et qu'on laisse ensuite cette solution refroidir aussi lentement que possible, on voit le bicarbonate cristalliser en prismes quadrilatères à sommet dièdre fortement tronqué, et les arêtes du sommet sont remplacées par des facettes hexagonales. Ces cristaux renferment, sur 2 atomes de sel anhydre, 3 atomes ou 16,1 pour cent d'eau, $= 2(\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}} + \overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}}) + \overset{\cdot}{\text{H}}$. On obtient la seconde proportion d'eau lorsqu'on sublime, à une douce chaleur, dans une cornue à très-long col, le sel double composé de 3 atomes de carbonate neutre et de 1 atome de bicarbonate ammonique, dont il sera question plus bas: il se dépose, aux parties éloignées du col de la cornue, un autre sel double volatil, pendant qu'il se sublime du bicarbonate ammonique, en cristaux irréguliers, à la voûte de la cornue. Ces cristaux renferment 2 atomes ou 20,43 pour cent d'eau, $= \overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}} + \overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}} + \overset{\cdot}{\text{H}}$.

c. Sesquicarbonat ammonique, $2\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}} + \overset{\cdot}{\text{C}}^3$. C'est le carbonate solide ordinaire, qui se rencontre dans le commerce, et se prépare en grand. C'est, à proprement parler, un sel double, composé de 1 atome de carbonate neutre et de 1 atome de bicarbonate $= \overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}} + \overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot}{\text{C}}$. Mais il se trouve mêlé de bicarbonate nouvellement formé, surtout si on le conserve quelque temps dans des vaisseaux incomplètement fermés; car il perd de l'ammoniaque au contact de l'air. On l'obtient en mêlant une partie de sel ammoniac avec deux parties de craie en poudre fine, et distillant le mélange sec dans une cornue de verre munie d'un récipient luté, jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus de sel. Il reste du chlorure calcique dans la cornue, et le sesquicarbonat, volatilisé par la chaleur, se dépose dans le récipient. On peut aussi le préparer à l'aide d'un mélange de sel ammoniac et de carbonate potassique. Dans cette opération, on ne devrait obtenir que du carbonate ammonique neutre; mais, au commencement de la distillation, il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque liquide; par conséquent, la chaleur paraît décomposer le sel neutre de telle

façon qu'une partie de l'oxyde ammonique passe à l'état d'ammoniaque et d'eau, et que le sesquicarbonat se sublime ensuite à l'état solide. Dès lors il ne reprend plus la base qu'il a perdue, parce que le liquide distillé ne peut dissoudre qu'une petite quantité du sel sublimé. Le sel sublimé forme une croûte de cristaux irréguliers, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, pas même l'atome (si les analyses qu'on en a faites sont parfaitement exactes) sans lequel le bicarbonat ammonique ne pourrait exister seul. En raison de la solubilité différente des deux sels simples dans l'eau, il peut être décomposé par une quantité d'eau moindre. En le portant, sous forme de poudre, sur un filtre, et y versant de l'eau par petites portions successives, on peut en enlever complètement le sel neutre par le lavage, tandis que le bicarbonat, qui a fixé 1 atome d'eau, reste. Cependant une partie de ce dernier et du carbonat neutre se dissolvent en même temps dans l'eau. Nous avons déjà vu que l'alcool les sépare l'un de l'autre, et cela plus complètement encore. 100 parties d'eau dissolvent 25 parties du sel double à $+13^{\circ}$; 30 parties à $+17^{\circ}$; 37 parties à $+32^{\circ}$; 40 parties à $+41^{\circ}$, et 50 parties à $+49^{\circ}$. Au delà de cette température, il commence à se dégager de l'acide carbonique avec effervescence, à moins qu'on ne s'y oppose en fermant le vaisseau.

Le travail de M. *H. Rose* sur la manière dont le sel double se comporte à la chaleur, est un chef-d'œuvre; il a fait connaître plusieurs combinaisons intermédiaires entre le carbonat neutre et le bicarbonat, et que nous allons décrire en employant, pour plus de facilité, la formule $\dot{A}m$ pour indiquer $\dot{N}H^4$, et celle de Ak pour représenter NH^3 . Comme ces sels ne sauraient être distingués par des noms particuliers, je les désignerai par leurs formules.

1. $3\dot{A}m\ddot{C} + \dot{A}m\ddot{C}^2$. En introduisant le sel double qui vient d'être décrit dans une cornue dont le col communique avec un tube de verre large et long, et plonge, par l'extrémité ouverte, dans du mercure, pour éviter le renouvellement de l'air, et en chauffant la cornue avec précaution dans un bain qui l'entoure, à une température insuffisante pour sublimer tout le sel, on voit qu'il se dégage d'abord du gaz acide carbonique, qui entraîne avec lui, et le dépose dans le tube, un sel double neutre d'ammoniaque et d'oxyde ammonique, que je mentionnerai plus bas, et

qui se compose de $\text{Am}\ddot{\text{C}} + \text{Ak}\ddot{\text{C}}$. En même temps il se sublime à la voûte de la cornue un autre sel; lorsque le résidu qui se trouve dans la cornue commence peu à peu à se fondre en un liquide clair, on arrête l'opération, parce que, si l'on continuait, il se formerait bientôt d'autres produits. C'est au sel sublimé au col de la cornue que convient la formule ci-dessus indiquée. Il a l'aspect d'une croûte cristalline, tout à fait semblable au sel double ordinaire, et représente, en poids, plus de la moitié du sel employé. Il est cependant difficile de l'obtenir sous forme d'une masse parfaitement homogène, parce que la partie qui touche immédiatement au verre peut contenir une petite quantité du sel plus volatil qui se dépose dans le tube, et parce que la portion qui se sublime en dernier lieu, et qui forme la surface interne de la croûte, peut être mêlée de produits d'une opération poussée trop loin. Elle se compose, en totalité, de 4 atomes ou 41,72 pour cent d'oxyde ammonique, et de 5 atomes ou 51,28 pour cent d'acide carbonique sans eau, et existe souvent en mélange, en petites quantités, dans le sel double préparé en grand.

2. $\text{Am}\ddot{\text{C}} + \text{Am}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$. Ce composé existe quelquefois en dissolution dans le liquide qui reste dans la cornue pendant l'opération précédente. Par un refroidissement lent, il cristallise en grandes tables hexagonales, dont la formation dure longtemps. L'eau mère est une solution concentrée de carbonate ammoniacal neutre. Pour obtenir les produits sans mélange, il faut détacher la cornue entre le sublimé et la partie liquide. Le sel cristallisé se conserve intact dans un flacon fermé. A l'air, il se change en bicarbonate.

3. $3\text{Am}\ddot{\text{C}} + \text{Am}\ddot{\text{C}} + \text{H}$. En soumettant le sel cristallisé qui vient d'être mentionné à un traitement semblable dans une cornue à long tube de dégagement, on voit qu'il se dégage également du gaz acide carbonique, qui laisse déposer dans le tube le sel double ammoniacal volatil, pendant que le sel représenté par la formule ci-dessus se sublime à la voûte et au col de la cornue. On arrête l'opération lorsque le produit non sublimé a été fondu en un liquide clair. Quand on soumet de nouveau le sublimé ainsi obtenu à la même opération, il se décompose en carbonate ammoniacal double anhydre, qui se dépose d'abord dans le tube de dégagement, et en le bicarbonate hydraté décrit précédemment,

$= \dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}^2 + 2\dot{\text{H}}$, qui se dépose à la voûte et au col de la cornue, et ne laisse pas de résidu.

Le liquide qui, pendant l'opération précédente, est resté au fond de la cornue, renferme le même sel que le produit sublimé, mais en combinaison avec une plus grande quantité d'eau. Il se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline un peu humide, dont on peut séparer un peu d'eau mère quand on la presse entre des doubles de papier brouillard. Ce sel contient 8 atomes ou 25,1 pour cent d'eau de cristallisation, $= 3\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}^2 + 8\dot{\text{H}}$.

Lorsqu'on soumet le sel anhydre n° 1 à la même méthode de sublimation qui vient d'être décrite, on voit qu'une partie se change en sel ammoniacal double, pendant qu'il se sépare de l'eau. Le sel double plus volatil d'ammoniaque et d'oxyde ammonique se dépose dans le tube de dégagement, pendant qu'il passe du gaz acide carbonique à travers le mercure, et que le sel à 1 atome d'eau se sublime à la voûte et au col de la cornue, tandis que le liquide restant est le sel à 8 atomes d'eau.

4. $\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}^2 + 8\dot{\text{H}}$ s'obtient lorsqu'on soumet à une distillation semblable le sel cristallisé dans une solution de sesquicarbonat saturée à chaud, et $= 2\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}^2 + 3\dot{\text{H}}$. Il se dégage en même temps un peu de gaz acide carbonique, et le sel, représenté par la formule ci-dessus, se sublime à la voûte de la cornue. Il renferme 21,7 pour cent d'eau.

5. $\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}^3 + 3\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}^2 + 6\dot{\text{H}}$. Ce sel, dont le premier membre représente le tricarbonat ammonique, a été obtenu par *Rose* en évaporant une solution de bicarbonat sur l'acide sulfurique, et dans un air tellement raréfié, que le sel ammonique ne se dégageait pas avec effervescence de la solution, ce qui aurait lieu si la pression sous la cloche était trop élevée. Il peut arriver, pendant cette évaporation, qu'une partie du sel soit entraînée par l'eau et absorbée par l'acide, avec dégagement d'acide carbonique; l'évaporation se fait donc dans une atmosphère de gaz acide carbonique raréfié. En même temps il se dépose dans la liqueur de petits cristaux, qu'on retire avant que tout soit évaporé à siccité. Ce sont les cristaux du sel qui est représenté par la formule ci-dessus indiquée. Ils renferment 9 atomes ou 55,52 pour cent d'acide carbonique, 4 atomes ou 29,33 pour cent d'oxyde ammo-

nique, et 6 atomes ou 15,15 pour cent d'eau. Ce sel démontre l'existence d'un tricarbonat ammonique, mais qui n'est pas très-stable. Il se décompose aussi dans un vaisseau clos, où on le conserve dans une atmosphère de gaz acide carbonique : il ne laisse à la fin que du bicarbonate.

Carbonate ammoniacal, $\text{NH}^{\text{C}}\text{C}$ ou Ak^{C} . On l'obtient en mettant le gaz acide carbonique et le gaz ammoniac, à l'état sec, en contact l'un avec l'autre : 1 volume du premier condense 2 volumes du second. Le sel ainsi formé, dans les proportions indiquées, a l'aspect d'une matière blanche, amorphe, non cohérente, et susceptible de se sublimer sans altération dans les gaz anhydres, et même dans le gaz acide carbonique. A $+60^{\circ}$, il commence à se volatiliser. Sa vapeur a pour poids spécifique 0,9008 ; il suit de là que l'union s'opère sans condensation : le sel, à l'état de gaz, conserve le volume primitif des parties constituantes. A l'air, il exhale une forte odeur ammoniacale : il se volatilise en partie, et attire en partie l'humidité, en se convertissant en carbonate ammonique. Par la dissolution dans l'eau, il éprouve le même changement. Le gaz chlore sec n'y réagit que très-lentement, et la réaction se termine par la production de sel ammoniac, de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène. Le gaz acide chlorhydrique ne l'attaque pas à froid ; mais lorsqu'on le chauffe dans un point, la réaction, une fois commencée dans ce point, continue, par suite du développement du calorique propre. Au moyen des vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, on le change en sulfate ammoniacal et en acide carbonique, et, par le gaz acide sulfureux, on donne naissance à du sulfite ammoniacal jaune et à de l'acide carbonique.

Carbonate ammoniacal combiné avec le carbonate ammonique, $\text{Ak}^{\text{C}} + \text{Am}^{\text{C}}$. C'est le sel volatil qui se dépose pendant les méthodes de sublimation précédemment indiquées, dans le tube de dégagement. Il présente l'aspect d'une masse cristalline. La cause de sa formation paraît tenir à la tendance du résidu non sublimé à se combiner avec une plus grande quantité d'eau ; celle-ci est alors formée aux dépens d'une portion d'oxyde ammonique, qui se convertit ainsi en ammoniacque, sans abandonner la combinaison avec l'acide carbonique. On obtient encore ce sel en chauffant le sesquicarbonat dans une cornue avec l'alcool : il se dépose des vapeurs alcooliques à la voûte et au col de la cornue. En absence

d'humidité, il peut se sublimer sans altération; mais, dès qu'on y ajoute de l'eau, il se convertit en carbonate ammonique neutre. Il renferme 2 atomes ou 50,1 pour cent d'acide carbonique, 1 atome ou 30,26 pour cent d'oxyde ammonique, et 1 équivalent ou 19,64 pour cent d'ammoniaque.

Oxalates ammoniques. a. Oxalate neutre, $\dot{\text{N}}\text{H}^{\text{a}}\ddot{\text{C}}^{\text{i}}$. Il cristallise en prismes brillants; il se dissout difficilement dans l'eau, et est insoluble dans l'alcool. Il s'effleurit à l'air, en perdant 0,126 ou 1 atome d'eau de cristallisation. Il exige environ 28 parties d'eau froide pour se dissoudre. Ce sel est employé, dans les analyses, pour précipiter la chaux; car il forme, avec la magnésic, un sel double soluble. Il peut être facilement souillé d'un sel double potassique; il faut donc s'assurer, avant de s'en servir, s'il ne laisse pas de résidu après la combustion.

Dumas a étudié la manière dont ce sel se comporte à la distillation sèche; il découvrit ainsi la formation de l'oxamide, corps jusqu'alors inconnu. Par cette distillation, on obtient d'abord de l'eau, puis de l'ammoniaque; il se sublime ensuite du carbonate ammonique, il se dégage du gaz oxyde carbonique et du gaz cyanogène, en même temps qu'il se sublime de l'oxamide (tome I, page 624), environ 4 ou 5 pour cent du poids du sel employé; il reste dans la cornue une petite quantité de charbon. Suivant *Mohr*, on obtient le double d'oxamide lorsque, avant l'application de la chaleur, on mêle le sel avec du sel ammoniac, dont les vapeurs entraînent plus facilement l'oxamide, qui se dépose ainsi à l'état de mélange; mais, l'opération achevée, on y verse de l'eau, qui dissout le sel ammoniac et laisse l'oxamide.

b. Bioxalate ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^{\text{a}}\ddot{\text{C}}^{\text{i}}^2$. Il se précipite sous forme de petits grains cristallins, et est très-peu soluble dans l'eau. Suivant *Graham*, il contient 3 atomes d'eau, dont l'un joue le rôle de base à l'égard de l'acide, et ne peut en être éliminé. Nous avons déjà dit, tome I, page 609, que ce sel se change en acide oxaminique, à la température de $+220^{\circ}$ à $+230^{\circ}$.

c. Quadroxalate ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^{\text{a}}\ddot{\text{C}}^{\text{i}}^4$. On l'obtient, suivant *Graham*, en dissolvant le sel précédent avec 2 atomes d'acide oxalique dans l'eau bouillante. Il se prend, par le refroidissement, en cristaux isomorphes avec ceux du sel potassique correspondant, et contenant 7 atomes d'eau de cristallisation.

Oxalate potassico-ammonique. On l'obtient en neutralisant par l'ammoniaque l'excès d'acide du sel d'oseille (bioxalate potassique). Il se dépose sous forme de cristaux inaltérables à l'air. Le sel double est plus soluble que l'oxalate simple.

Chloroxalate (chloracétate) *ammonique*, $\dot{N}H^4\ddot{C} + CCl^3$. L'acide chloroxalique, étant saturé de carbonate ammoniacal, donne, après l'évaporation, des cristaux renfermant 5 atomes d'eau, qui s'en vont, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

Mellitates (honigstate) *ammoniques*. *a. Mellitate neutre*, $\dot{N}H^3C^4O^3$. Il se prend en gros cristaux transparents, brillants, qui affectent, suivant les circonstances, qui n'ont pas encore été bien saisies, deux formes différentes, dérivant l'une et l'autre d'un prisme droit rhomboïdal. Sous les deux formes cristallines le sel a une faible réaction acide, et il est au même degré de saturation; dans ce cas il renferme, ou deux proportions d'eau différentes, ou c'est un cas de dimorphisme, qu'on a remarqué dans plusieurs autres sels, suivant qu'ils cristallisent par le refroidissement ou par une évaporation lente, à une température entre $+25^\circ$ et $+35^\circ$. L'un de ces sels se conserve longtemps à l'air sans altération; il devient ensuite d'un blanc laiteux, opaque, mais sans perdre sa forme. L'autre, dès qu'on le retire de la liqueur, et même quelquefois pendant qu'il reste encore dans la liqueur, devient opaque, granuleux, peu importe qu'il soit mis sur un papier humide pour être desséché, ou qu'il soit renfermé dans un tube bien bouché; et ce changement a lieu sans qu'il y ait élimination sensible d'eau. Quelquefois la moitié d'un cristal se conserve transparent, et reste ensuite dans cet état. La décomposition de ce sel, à une température entre $+100^\circ$ et $+160^\circ$, a déjà été décrite à l'article *Acide euchronique*, tome I, page 725. *Wochler* entreprit de chauffer une solution concentrée de ce sel dans un vaisseau fermé jusqu'à $+200^\circ$; mais il trouva ensuite qu'il n'y avait pas d'altération.

b. Bimellitate ammonique, $\dot{N}H^4 + 2C^4O^3$. On l'obtient en chauffant le sel neutre jusqu'à environ $+100^\circ$. Même en dissolution, ce dernier perd, par l'ébullition, de l'ammoniaque, et se convertit en surmellitate, qui est beaucoup plus soluble que le mellitate neutre; de telle façon qu'une solution concentrée du premier sel, étant mêlée d'ammoniaque, se prend en un magma cristallin de sel neutre.

Rhodicatc ammonique. Il présente tout à fait les mêmes réactions que le sel potassique correspondant.

Croconate ammonique, $\ddot{N}H^4C^5O^4$. Il est rouge jaune, et cristallise en tables mammelonnées. On l'obtient plus difficilement cristallisé par l'évaporation à chaud. Il se dissout dans l'alcool.

Borate ammonique. L'acide borique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde ammonique. Il se dissout dans l'ammoniaque caustique, avec dégagement de chaleur; par le refroidissement, il cristallise un sel dont la composition varie suivant que l'ammoniaque est plus ou moins saturée d'acide; mais le borate qui cristallise renferme toujours plus de 1 atome d'acide borique pour chaque atome d'oxyde ammonique. La combinaison neutre n'a pu être encore obtenue à l'état solide. Lorsqu'on met l'acide borique cristallisé, $\ddot{H}^3\ddot{B}$, en contact avec le gaz ammoniac sec, jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus absorbé, on voit que 100 parties d'acide prennent 21 parties d'ammoniaque, c'est-à-dire les trois quarts de ce qui serait nécessaire pour donner naissance à un sel neutre. Quatre atomes d'acide borique se trouvent donc unis à 3 équivalents d'ammoniaque, et le sel se compose de 2 atomes de borate neutre et de 1 atome de biborate, $= 2\ddot{A}m\ddot{B} + \ddot{A}m\ddot{B}^2 + 9H$. Trois atomes de l'eau contenue dans l'acide borique ont été employés à la formation de l'oxyde ammonique. On obtient le même sel cristallisé, mais avec une proportion d'eau différente, lorsqu'on dissout l'un des sels suivants, jusqu'à saturation, dans l'ammoniaque chaude caustique. Par le refroidissement, il cristallise un sel qui ne renferme que 3 atomes ou 11,06 pour cent d'eau de cristallisation. Ce sel double perd continuellement de l'ammoniaque à l'air, de manière à se changer en un sel avec excès d'acide.

b. Biborate ammonique, $\ddot{N}H^4\ddot{B}^2$. On l'obtient en dissolvant de l'acide borique dans l'ammoniaque; mais il reste un excès assez notable d'ammoniaque. La solution s'échauffe, et, par le refroidissement, il s'y dépose des octaèdres rhomboïdaux opaques à sommets tronqués, et quelquefois à arêtes obtuses, qui, d'après *Soubéiran*, renferment 4 atomes ou 29,2 pour cent d'eau. Le sel s'effleurit à l'air, perd de l'ammoniaque, et se change en le sel suivant. Il exige douze fois son poids d'eau pour se dissoudre.

c. Quadrificate ammonique, $\ddot{N}H^4\ddot{B}^3$. On l'obtient en dissolvant dans l'ammoniaque caustique assez d'acide borique pour que la

réaction alcaline disparaît presque complètement, ce qui exige à la fin l'application de la chaleur. Par le refroidissement, il se dépose des prismes irréguliers hexagonaux, à sommet tétraèdre ou hexaèdre, qui, suivant *L. Gmelin*, contiennent 6 atomes ou 24,55 pour cent d'eau. D'abord le sel n'a pas de saveur, puis il acquiert une saveur amère, et sa solution offre une réaction alcaline. Il ne s'altère pas à l'air, fond par la chaleur, se boursoufle, dégage de l'eau et de l'ammoniaque, et laisse de l'acide borique fondu; mais il faut longtemps avant que celui-ci ait cessé d'exhaler une odeur ammoniacale. Le quadriborate ammonique exige 8 parties d'eau pour se dissoudre.

d. Sexborate ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}^6$. Il se forme lorsqu'on dissout le sel précédent dans l'eau bouillante, et faisant bouillir la solution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque avec les vapeurs d'eau. Il cristallise, par le refroidissement, en une masse granuleuse, dont on n'a pas encore déterminé l'eau de cristallisation. Il est inaltérable à l'air, et se comporte, par la fusion, comme le sel précédent.

Silicate ammonique. Son existence est douteuse, du moins à l'état solide. L'ammoniaque caustique dissout l'acide silicique soluble; mais ces corps se séparent l'un de l'autre, même par l'évaporation spontanée. Le précipité d'acide silicique, obtenu en traitant une solution de silicate potassique par le sel ammoniac, ne renferme pas d'ammoniaque.

Formiate ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$. On l'obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque, ou précipitant le formiate plombique par le carbonate ammonique. Par l'évaporation de la liqueur, il cristallise en prismes rectangulaires, quadrilatères, à sommet aigu, et qui se réunissent souvent en groupes penniformes. Il peut être sublimé; mais il exhale alors une odeur d'acide cyanhydrique, qui se produit en petite quantité: 1 atome de ce sel renferme les éléments de 1 équivalent d'acide cyanhydrique et 3 atomes d'eau. On obtient aussi le sel sublimé en mêlant exactement atomes égaux de formiate potassique et de sel ammoniac, et chauffant le mélange dans un appareil de sublimation.

Acétate ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$. Le meilleur moyen pour l'obtenir sous forme solide, consiste à mêler de l'acétate potassique ou calcique sec avec parties égales de sel ammoniac en pou-

dre, et à distiller le mélange. Il se dégage du gaz ammoniac. Le chlorure potassique ou calcique reste dans la cornue, et l'acétate ammonique passe, sous forme solide, dans le récipient. Quand on sature de l'acide acétique ordinaire, ou même un peu concentré, par l'ammoniaque caustique, on obtient une dissolution d'acétate ammonique, qu'il est difficile de concentrer, tant parce que le sel se vaporise en même temps que l'eau, que parce qu'il perd de l'ammoniaque. La dissolution qui se vaporise répand une odeur toute particulière. Si on laisse refroidir lentement une dissolution saturée d'acétate ammonique faite à chaud dans un flacon bouché, le sel cristallise en longues aiguilles, qui s'humectent promptement à l'air. Sa saveur est âcre, et ressemble à celle d'un mélange de nitre et de sucre. Le sel sec exige, pour se sublimer, une température un peu supérieure à celle de l'eau bouillante. On l'emploie en médecine, et sa dissolution aqueuse est connue depuis longtemps sous le nom d'*esprit de Mindererus*. Cette dissolution ne peut pas être conservée longtemps, car l'acide est décomposé, et il se forme du carbonate ammonique.

Tartrate ammonique. 1° *Tartrate neutre*, $\text{NH}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante, et s'effleurit à l'air, en devenant acide. D'après *Dulk*, il contient 2 atomes d'eau, dont l'un est de l'eau de cristallisation.

2° *Bitartrate ammonique*, $\text{NH}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Il ressemble au sel potassique, et se dissout très-difficilement dans l'eau. D'après *Dulk*, il cristallise en écailles, qui ne contiennent que l'atome d'eau appartenant à la base. Cette indication paraît mériter d'être confirmée ultérieurement.

Tartrate potassico-ammonique, $\text{NH}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On l'obtient en saturant le tartre par l'ammoniaque. Il cristallise en prismes transparents à 4 ou à 6 pans; il est soluble dans l'eau, et s'effleurit à l'air. D'après *Dulk*, le sel cristallisé contient 2 atomes d'eau, dont l'un est de l'eau de cristallisation, et se dégage par l'efflorescence.

Bitartrate potassique et borate ammonique. Ce composé acide a une apparence gommeuse.

Succinates ammoniques. a. *Succinate neutre*, $\text{NH}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{Sc}}$. On l'obtient en sursaturant l'acide par l'ammoniaque, et évaporant la liqueur dans l'appareil dessiccateur au-dessus de la chaux caustique. Ce sel forme, d'après *Döpping*, des prismes transparents hexago-

naux, qui ne renferment pas d'eau, et perdent insensiblement de l'ammoniaque à l'air. Il a une saveur assez agréable, due à l'acide succinique. Il ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'alcool ; on l'emploie comme médicament.

b. Bisuccinate ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{S}}\text{c} + \dot{\text{H}}\ddot{\text{S}}\text{c}$. On l'obtient en ajoutant au sel précédent encore un atome d'acide succinique, et évaporant ensuite la liqueur jusqu'à cristallisation. Le bisuccinate ammonique cristallise facilement en prismes plats à six pans ; il a une saveur acide, et ne s'altère pas à l'air. A $+ 100^\circ$, il perd une partie de son eau, et, au-dessus de $+ 140^\circ$, il se sublime, en se décomposant partiellement.

Sulfosuccinate ammonique, $2\dot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{S}} + \text{NH}^4\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5$. On l'obtient le mieux en faisant absorber du gaz ammoniac par une solution concentrée d'acide sulfosuccinique : celle-ci se prend en une masse cristalline, qui est ensuite complètement desséchée dans l'appareil dessiccateur. Si on l'y laisse longtemps, il perd de l'oxyde ammonique, devient acide, et se change en $2\dot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^6$.

Cyanate ammonique, $\dot{\text{N}}\text{H}^4\dot{\text{C}}\text{y}$. On ne sait pas encore avec certitude si ce sel existe à l'état neutre. *Woehler* a découvert le premier qu'on obtient un corps organique, savoir, l'urée, en combinant l'acide cyanique aqueux avec de l'ammoniaque. J'ai déjà rapporté dans le t. I, p. 719, et t. II, p. 398, que ce corps est en effet composé d'après la formule $\text{C}^2\text{N}^4\text{H}^8\text{O}^2$, et qu'il contient, par conséquent, les mêmes éléments, dans le même nombre relatif d'atomes, que le cyanate ammonique.—En traitant le cyanate plombique par l'ammoniaque caustique, ou le cyanate argentique par une dissolution de sel ammoniac, et essayant la liqueur filtrée au moyen des réactifs, on trouve qu'elle contient réellement du cyanate ammonique. Cependant, si on fait évaporer la liqueur, on n'obtient pas ce sel, mais l'urée cristallisée. Lorsqu'on mêle ensemble de la vapeur d'acide cyanique aqueux et du gaz ammoniac, ces corps se condensent, avec un grand dégagement de chaleur, en un sel blanc et pulvérulent, qui est du cyanate ammonique. Dans le gaz ammoniac, il se conserve sans altération ; mais dans l'air il ne tarde pas à se convertir en urée, en exhalant constamment de l'ammoniaque. Soumis à l'action de la chaleur, il fond aisément, développe de l'ammoniaque, et passe à l'état d'urée. Il est très-

soluble dans l'eau ; quand on fait évaporer ou bouillir la dissolution, il se transforme en urée, avec développement d'ammoniaque.

Cyanurénate (cyanurate) ammonique. On l'obtient en saturant l'acide cyanurique par l'ammoniaque à chaud ; par le refroidissement, il cristallise en prismes blancs brillants. Il perd de l'ammoniaque à l'air, et s'effleurit. Il est peu soluble dans l'eau froide ; celle-ci en enlève cependant assez d'ammoniaque pour acquérir une odeur sensible.

Parabanate ammonique, $\text{N H}^4 \text{C}^3 \text{N}^2 \text{O}^3$. On l'obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque caustique ; on évite que la liqueur ne s'échauffe pas en même temps. Il n'a pas encore pu être préparé sous forme solide, et il a peu de stabilité. Il se transforme insensiblement en anébénate ammonique, qui cristallise ; cette transformation est instantanée lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition.

Anébénate (oxalurate) ammonique, $\text{N H}^4 \text{C}^6 \text{H}^6 \text{N}^4 \text{O}^7$. On l'obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque caustique : le sel peu soluble se précipite en grande partie ; mais, par l'application de la chaleur, on peut le dissoudre jusqu'à l'ébullition ; par le refroidissement, il cristallise en aiguilles d'un éclat soyeux, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. L'anébénate ammonique est très-peu soluble dans l'eau froide.

Euchronate ammonique. On ne connaît pas d'euchronate neutre. Le sursel, étant traité par l'ammoniaque, se convertit très-prompement, à chaud, en mellitate. Nous avons déjà décrit, tome I, page 725, le mode de formation du sureuchronate ammonique. Par l'évaporation de sa dissolution, il se dépose en croûtes blanches, à peine cristallines ; il ne se dissout que très-peu et très-lentement dans l'eau froide, et offre une réaction fortement acide. Il supporte une température de $+200^\circ$ sans se décomposer. Il n'est pas décomposé par l'acide acétique. Sa composition n'est pas exactement connue.

Sélénites ammoniques. a. Sélénite neutre, $\text{N H}^4 \text{Se}$. On l'obtient en dissolvant l'acide sélénieux dans un léger excès d'ammoniaque concentrée, et exposant la dissolution, dans un vase ouvert, à un endroit chaud. Peu à peu le sel cristallise ; les cristaux attirent l'humidité de l'air.

b. Bisélénite ammonique, $\text{N}^{\text{H}} \cdot 2\text{S}^{\text{e}}$. Il prend naissance quand la dissolution du sel précédent est abandonnée à elle-même; il se vaporise alors de l'ammoniaque en même temps que de l'eau, et il se dépose une masse saline, cristalline, rayonnée, inaltérable à l'air.

c. Quadrisélénite ammonique. Il se forme quand on évapore le sel précédent à l'aide de la chaleur, ou qu'on le mêle avec de l'acide sélénieux. Il est impossible de le faire cristalliser; et quand on l'évapore jusqu'à siccité, on obtient une masse saline, qui ne tarde pas à tomber en déliquescence.

Si l'on chauffe du sélénite ammonique dans un vase distillatoire, il se dégage d'abord de l'eau et de l'ammoniaque; ensuite le sel commence à se décomposer de telle sorte, que l'hydrogène de l'ammoniaque réduit l'acide sélénieux; après quoi il se dégage du gaz nitrogène et de l'eau en abondance. Il se sublime une petite portion de quadrisélénite, qui passe avec la liqueur dans le récipient, ou se dépose sous forme solide à la voûte de la cornue, au fond de laquelle on trouve du sélénium fondu. La décomposition de ce sel s'effectue avec une forte effervescence, mais sans détonation, du moins quand on opère sur de petites quantités, ainsi que je l'ai fait.

Tellurates ammoniques. a. Tellurate neutre, $\text{N}^{\text{H}} \cdot \text{T}^{\text{e}}$. En arrosant de l'acide tellurique pulvérisé avec de l'ammoniaque, on obtient un magma blanc et visqueux, comme avec les autres alcalis. Lorsqu'on dissout ce magma dans l'ammoniaque au moyen de l'ébullition, et qu'on abandonne la liqueur au refroidissement, le sel neutre se sépare en flocons blancs et en grains non cristallins. En ajoutant du sel ammoniac à l'eau mère, on en précipite une partie du sel qu'elle tenait en dissolution; mais elle en retient encore une certaine quantité, puisqu'elle est de nouveau susceptible d'être troublée par l'alcool. Après la dessiccation, le sel est blanc, presque terreux; l'eau froide le dissout lentement; l'eau chaude le dissout sur-le-champ. On obtient le même sel sous la forme d'une croûte grenue et cristalline, en ajoutant du sel ammoniac et une petite quantité d'ammoniaque caustique à une solution bouillante de tellurate potassique neutre.

b. Bitellurate ammonique, $\text{N}^{\text{H}} \cdot 2\text{T}^{\text{e}}$. On le prépare en mêlant une dissolution concentrée de bitellurate potassique avec du sel

ammoniac. Le sel précipité se réunit en une masse gluante ; il est peu soluble dans l'eau.

c. Quadritellurate ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}4\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. On se le procure de la même manière, au moyen du sel sodique correspondant. Le précipité est floconneux, ne s'agglutine pas, n'est pas augmenté par une addition d'alcool, avec lequel on peut le laver sur le filtre. Ce sel est très-peu soluble. Soumis à l'action de la chaleur, il entre promptement en fusion, se boursoufle et abandonne de l'eau, mais reste blanc. Le même sel se forme en laissant une solution de tellurate ammonique s'évaporer spontanément, ou à une douce chaleur.

Tellurite ammonique. L'ammoniaque exerce peu d'action sur l'acide tellureux, mais elle dissout sur-le-champ l'acide tellureux. Il m'a été impossible d'obtenir cette combinaison à l'état solide. Le précipité blanc, floconneux, que le sel ammoniac produit avec une dissolution saturée d'acide tellureux dans l'ammoniaque, est un sursel. Lorsqu'on fait évaporer une dissolution d'acide tellureux dans l'ammoniaque, il s'en sépare des grains blancs, qui sont de l'acide tellureux hydraté, avec une trace d'ammoniaque.

Quadritellurite ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}4\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. On le prépare en dissolvant à chaud de l'acide tellureux ou du chlorure de tellure dans du carbonate ammoniacal, et en ajoutant un peu de sel ammoniac à cette dissolution, pendant qu'elle est encore chaude. Il se produit de cette manière un précipité lourd, grenu, et non cristallin. Quand on le fait chauffer après l'avoir desséché, il donne de l'ammoniaque, de l'eau, et de l'acide tellureux. La quantité d'eau correspond à 5 atomes.

Arséniate ammonique. On obtient le sel neutre, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$, en versant de l'ammoniaque dans une dissolution assez concentrée d'acide arsénique, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. Si l'on abandonne alors la liqueur avec le précipité à l'évaporation spontanée, elle dépose, au bout de quelques jours, de beaux cristaux volumineux, dont la forme est le prisme oblique à base rhombe. La dissolution de ce sel, de même que celle du sel sodique, réagit à la manière des alcalis. Si l'on expose les cristaux à l'air, ils s'effleurissent, perdent la moitié de leur base, et se convertissent en un sel acide. Ces cristaux contiennent 10,22 pour cent, ou 2 atomes d'eau. Par l'efflorescence, ils ne perdent que

de l'ammoniaque, mais point d'eau. Pour avoir du *biarséniate ammonique*, $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$, il suffit de sursaturer d'acide la combinaison neutre. Par une évaporation lente et spontanée, il cristallise en gros cristaux réguliers, dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée, et qui ne s'altèrent pas à l'air. Ils renferment 11,29 pour cent, ou 2 atomes d'eau. L'arséniate ammonique est décomposé par la distillation sèche, et donne de l'ammoniaque, de l'eau, du gaz nitrogène, et de l'arsenic réduit. Le sursel donne en outre de l'acide arsénieux, mais il ne dégage point d'ammoniaque. Le *sousarséniate ammonique*, de même que le sousphosphate, est peu soluble dans l'eau.

Arséniate ammonico-sodique, $\overset{\cdot}{\text{Am}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \overset{\cdot}{\text{Na}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. On le prépare comme le phosphate correspondant, dont il a toutes les propriétés physiques. Par l'évaporation, il est décomposé, et transformé en biarséniate sodique. Il contient 9 atomes, ou 31,9 pour cent d'eau.

Arsénite ammonique. On le prépare en dissolvant l'acide arsénieux dans l'ammoniaque caustique. On ne peut l'obtenir sous forme solide en évaporant sa dissolution; car l'ammoniaque se volatilise, et l'acide arsénieux cristallise en octaèdres, sans retenir une trace d'ammoniaque.

Antimoniate ammonique. On ne l'obtient sous forme solide qu'en dissolvant l'hydrate antimonique dans l'ammoniaque caustique; il ne se conserve en dissolution que par un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on mêle une solution d'antimoniate potassique avec du sel ammoniac, il se forme un précipité blanc floconneux, qui est du *biantimoniate ammonique*. La liqueur devient alcaline, et renferme en dissolution un peu de sel neutre. Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle se recouvre d'une pellicule, et laisse déposer une poudre blanche, qui, l'un et l'autre, sont du biantimoniate ammonique. En faisant digérer l'hydrate antimonique dans un flacon bouché, avec de l'ammoniaque caustique, on n'obtient cependant rien de ce qui cristallise par le refroidissement.

Biantimonite ammonique. Il se précipite lorsqu'on verse du chlorure d'antimoine dans de l'ammoniaque caustique. Le précipité est, jusqu'à un faible degré, soluble dans l'eau: celle-ci se charge d'ammoniaque, qui dissout une petite quantité de sel.

Chromates ammoniques. a. *Chromate neutre*, $\overset{\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot}{\text{H}}^4\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Il cristal-

lise en aiguilles jaune citron, à réaction alcaline et très-solubles; la solution de ces cristaux, soumise à l'évaporation, dépose facilement de l'oxyde brun. Par l'application de la chaleur, ils se convertissent en oxyde vert, ce qui a souvent lieu avec production de chaleur et de lumière.

b. Bichromate ammonique, $\text{N H}^{\text{A}} \text{Cr}^{\text{V}}$. Suivant *Böttger*, on l'obtient le mieux en divisant l'acide chromique en deux parties égales : on sature l'une exactement d'ammoniaque, et on y ajoute l'autre moitié de l'acide; puis on place la solution du sel dans l'appareil dessiccateur, pour la faire cristalliser. Il se passe beaucoup de temps avant que la cristallisation commence; il se forme de très-gros cristaux rouge grenat, inaltérables à l'air. Lorsqu'on chauffe le sel en un point jusqu'à ce qu'il s'allume, il continue à se décomposer spontanément, avec un vif dégagement de lumière, et laisse de l'oxyde chromique volumineux, qui a une ressemblance frappante avec les feuilles roulées de thé vert.

Vanadates ammoniques. a. Sel neutre, $\text{N H}^{\text{A}} \text{V}$. Ce sel est, de tous les vanadates, celui qui mérite le plus d'être connu, parce qu'il nous fournit le moyen d'obtenir le vanadium et ses oxydes à l'état de pureté. On le prépare en mettant du sel ammoniac en morceaux dans une solution d'un vanadate neutre potassique ou sodique. Le vanadate ammonique commence bientôt à se déposer sous forme de petits grains cristallins ou de poudre blanche. Même une dissolution de sel ammoniac en précipite une grande partie; mais ce n'est qu'en saturant le liquide de ce sel qu'on parvient à séparer tout le vanadate. A la vérité, il en reste une très-petite quantité dans le liquide; mais on peut la précipiter au moyen de l'alcool, ou en y ajoutant d'abord un sulfhydrate, ensuite un acide; néanmoins, je le répète, cette quantité est très-peu considérable. On lave le précipité d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite avec de l'alcool faible, pour en séparer le chlorure ammonique. Le vanadate ammonique, séché à la température de $+20^{\circ}$ à $+30^{\circ}$, se présente sous forme d'une poudre blanche. A une température plus élevée, il devient jaune citrin, en perdant un peu de sa base. Il est peu soluble dans l'eau froide, qui s'en sature fort lentement; mais il se dissout dans l'eau bouillante en bien plus grande quantité; dans ce cas, la solution devient jaune, quoique celle obtenue à froid soit incolore. Ce changement de couleur a lieu également dans un flacon bouché

et presque rempli ; il ne dépend donc pas de la formation d'un bivanadate. Pour purifier ce sel par des cristallisations réitérées, il faut ajouter un peu d'ammoniaque à l'eau bouillante dans laquelle on le dissout ; alors la solution se conserve incolore, et le sel cristallise mieux par le refroidissement. Le sel blanc ne donne jamais des cristaux réguliers ; il affecte toujours la forme de grains cristallins plus ou moins grands, et réunis en une croûte cohérente, qui couvre la paroi intérieure du vase. Le résultat de la cristallisation est le même, qu'on ait recours à l'évaporation spontanée ou au refroidissement ; par le premier moyen, on obtient souvent une croûte d'un jaune citrin. Lorsqu'on chauffe le vanadate ammonique sec dans un creuset couvert, l'ammoniaque réduit l'acide vanadique, et laisse, après le refroidissement, un oxyde noir, mais qui n'est jamais à un point d'oxydation fixe. Cela tient à ce que la chaleur commence par chasser une portion d'ammoniaque sans décomposer l'acide, qu'il se produit dans le creuset une atmosphère de gaz ammoniac, et que cet alcali réduit à l'état de sousoxyde les parties d'acide vanadique qui touchent au creuset, et se trouve, par conséquent, à une température plus élevée que le milieu de la masse, où il ne se forme qu'un vanadate vanadique. Plus la chaleur est brusque, plus il y a de sousoxyde de formé. Jetée dans l'eau, la masse se colore presque toujours en vert.

b. Bivanadate ammonique, $N^H^4 V^2$. Ce sel se dépose, par le refroidissement, en très-petits cristaux d'un rouge orangé foncé. Par l'évaporation spontanée, il forme des cristaux transparents plus grands et plus réguliers, et d'une couleur rouge plus intense que celle des bivanadates précédents. L'alcool le précipite complètement sous forme d'une poudre jaune citron.

c. Survanadate ammonique. Lorsqu'on mêle une solution de bisel avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on l'évapore d'abord à $+30^\circ$ ou $+40^\circ$, jusqu'à ce que le mélange soit devenu incolore, et ensuite à la température ordinaire de l'atmosphère, on obtient un dépôt cristallin, brun, qui, vu au microscope, paraît composé de petits grains cubiques. C'est un mélange d'un survanadate ammonique avec un chlorure vanadique basique ; la formation de ce dernier dépend de ce qu'il est impossible de tomber exactement sur la quantité d'acide chlorhydrique qu'on doit ajouter au mélange.

Les vanadates ammoniques, mêlés avec de l'infusion de noix de galle, forment un liquide noir, qui constitue la meilleure encre à écrire dont on puisse se servir. La quantité de sel qu'il faut pour que l'encre soit d'un noir parfait est si petite, qu'elle ne devra pas être prise en considération lorsque le vanadium sera plus généralement répandu. L'écriture obtenue avec cette encre est d'un noir parfait. Les acides la colorent en bleu, mais n'en enlèvent pas les traces, comme cela arrive quand on les met en contact avec le tannate ferrique; les alcalis étendus jusqu'au point où ils n'altèrent pas le papier, ne la dissolvent pas; et le chlore, qui détruit la couleur noire, n'efface cependant point l'écriture, même quand celle-ci est ensuite exposée à un courant d'eau. En un mot, si cette encre n'est point entièrement indélébile, elle résiste cependant fortement aux réactifs qui font instantanément disparaître l'écriture faite avec l'encre ordinaire; et, en outre, elle est plus noire et plus coulante, puisqu'elle consiste en une dissolution, et non en un précipité délayé dans une solution de gomme. Reste à savoir comment elle résiste à l'action du temps.

Vanadite ammonique, NH^{V} . Il s'obtient comme le sel potassique, mais il est complètement insoluble dans une liqueur contenant de l'ammoniaque libre. Il se dissout facilement dans l'eau pure. La solution a une couleur brune. Séché dans le vide, il n'est plus soluble dans l'eau, ce qui paraît indiquer la volatilisation de l'ammoniaque.

Molybdates ammoniques. a. Molybdate neutre, NH^{Mo} . Pour le préparer, on verse de l'ammoniaque concentrée dans une dissolution de molybdate ammonique saturée au point d'ébullition; quand la liqueur répand une forte odeur d'ammoniaque, on la laisse refroidir. Le sel cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans; il a une saveur saline piquante, avec un arrière-goût métallique.

b. Bimolybdate ammonique, NH^{Mo^2} . On l'obtient en évaporant la dissolution du sel neutre jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser. Il se dégage de l'ammoniaque, et le sel se dépose sous forme d'une croûte saline très-pesante. Si l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, le sel cristallise lentement en rhomboèdres irréguliers d'un vert bleuâtre pâle; les faces de ces cristaux sont striées, et il est facile de les fendre dans le sens des

clivages parallèles à ces stries. La poudre de ces cristaux est blanche, leur dissolution incolore. Ce sel est peu soluble; si l'on ajoute un acide à sa dissolution, il se précipite une poudre blanche, qui paraît être un sursel contenant un plus grand excès d'acide que le bimolybdate. Soumis à la distillation, le molybdate ammonique donne de l'eau, de l'ammoniaque et du gaz nitrogène, et laisse de l'oxyde molybdique brun. Quand on le calcine dans des vases ouverts, il laisse de l'acide molybdique.

Tungstate ammonique. Le *tungstate neutre*, $\text{N}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{W}}$, est inconnu. Le *bitungstate* cristallise par l'évaporation, soit en paillettes, comme l'acide borique, soit en aiguilles contenant 1 atome, ou 3,3 pour cent d'eau. Il a une saveur métallique, ne s'altère pas à l'air, et laisse de l'acide tungstique jaune quand on le calcine; mais, chauffé à l'abri du contact de l'air, il laisse du tungstate tungstique bleu indigo, tout en conservant sa forme cristalline.

Tantalate ammonique. On l'obtient en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'acide tantalique aqueux. La combinaison est insoluble, n'exerce aucune réaction sur le papier de tournesol, et donne, quand on le calcine, de l'eau et de l'ammoniaque. Quand le sel reste pendant longtemps à l'air, l'ammoniaque se volatilise. L'acide tantalique se dissout en petite quantité dans le carbonate ammonique.

Stannate ammonique. a. Stannate neutre, $\text{N}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$. Il se précipite lorsqu'on mêle une solution de stannate potassique avec une solution de sel ammoniac. On porte le précipité sur un filtre, et on le débarrasse de l'eau mère par le lavage à l'ammoniaque caustique. Le stannate neutre ammonique est soluble dans l'eau pure, mais il y est précipité par d'autres sels, même par l'ammoniaque. Par la dessiccation à l'air, il perd de l'ammoniaque. *b. Bistannate*, $\text{N}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}^2$. On l'obtient en abandonnant une solution aqueuse du sel précédent à l'évaporation spontanée: il perd ainsi la moitié de la base. La liqueur se dessèche en une masse transparente, jaunâtre, gommeuse.

Permanganate ammonique, $\text{N}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$. On l'obtient en broyant du permanganate argentique avec un atome de chlorure ammoniacal et avec de l'eau. Il cristallise comme le sel potassique, ne contient point d'eau, et se décompose facilement par la chaleur.

D. *Sulfosels d'ammonium et d'ammoniaque.*

Sulphhydrate ammonique (hydrosulfate d'ammoniaque), $\text{N}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}$. Cette combinaison peut être préparée par la voie sèche et par la voie humide. Si l'on mêle des volumes égaux de gaz sulfure hydrique et de gaz ammoniac, ils se condensent complètement, et, d'après *Thenard*, le sulfhydrate se dépose, sur les parois du vase, sous forme de feuilles ténues, transparentes, incolores, qui, quand on bouche le flacon et qu'on le met de côté, changent souvent de place, et se subliment d'un endroit à l'autre, suivant que le verre est frappé par des courants d'air plus ou moins chauds. Exposé à l'air, ce corps en attire instantanément l'humidité et devient jaune, en se transformant en bisulfure d'ammonium. Par la voie humide, on prépare ce sel aux usages de la chimie, par le procédé qui a été indiqué pour la préparation du sulfhydrate potassique. C'est un excellent réactif, qu'on emploie souvent dans les analyses; mais il faut pour cela qu'il soit bien saturé de sulfure hydrique, et qu'il n'ait pas été conservé dans des flacons mal bouchés ou remplis à moitié; car, dans ce dernier cas, il passe peu à peu à l'état d'hyposulfite ammonique. Dès qu'il commence à déposer du soufre, on ne peut plus l'employer comme réactif. Il est ordinairement coloré en jaune, parce qu'il contient en mélange une certaine quantité de bisulfure d'ammonium, dont la présence est presque inévitable, mais n'exerce aucune influence nuisible. On l'emploie aussi en médecine.

Sulfocarbonate ammonique, $\text{N}^{\text{H}}\text{H}^{\text{C}}$. Pour le préparer, *Zeise* indique le procédé suivant, comme préférable à tout autre: On sature de gaz ammoniac dix mesures d'alcool presque anhydre, et on y ajoute une mesure de sulfure carbonique; le flacon dans lequel on opère le mélange doit en être rempli, puis bouché hermétiquement. Quand le mélange a pris une couleur brune jaunâtre, on place le flacon dans de l'eau contenant de la glace, et on l'y laisse pendant une heure; le sel se sépare alors, soit à l'état de cristaux penniformes, soit sous forme d'une poudre cristalline jaune, qui ressemble en partie à la surface de la liqueur. On filtre celle-ci à travers un linge, on lave le sel plusieurs fois avec de l'alcool concentré, puis avec de l'éther, et on le comprime fortement entre des doubles de papier; après quoi on le conserve dans

un flacon bien bouché, et qui doit en être rempli. Si ce sel est mis en contact avec l'air, il en attire l'humidité, et sa couleur jaune passe au rouge sous l'influence de l'eau : c'est en raison de cette propriété, et pour le distinguer du sel suivant, que *Zeise* lui a donné le nom de *sel devenant rouge*. Il est volatil; de sorte qu'en plein air il se vaporise totalement. Une dissolution d'une partie de ce sel dans huit parties d'eau est rouge; et quand on l'étend d'eau, elle devient d'abord brune, puis jaune. La dissolution se conserve sans altération dans des vases qui en sont remplis et bien bouchés; dans des vases ouverts, elle laisse déposer une poudre grise. A l'état sec, ce sel peut être sublimé sans éprouver de changement, même après avoir été mêlé avec du carbonate potassique anhydre. On obtient du sulfocarbonate ammonique en mélange avec du carbonate ammonique, quand on mêle de l'ammoniaque liquide avec du sulfide carbonique, et qu'on expose le tout, pendant quelque temps, dans un flacon qui en soit bien plein, à une température de $+30^{\circ}$; mais la combinaison s'opère avec beaucoup de lenteur.

Sulfophosphite ammoniacal, $\text{NH}^{\text{III}}\text{P}$. *Bineau* fit fondre du phosphore et du soufre dans les proportions pour former du sulfide phosphoreux, et il satra cette combinaison par du gaz ammoniac : 100 parties de sulfide phosphoreux absorbèrent 17,5 parties d'ammoniaque. Bien qu'on sache que la combinaison ainsi obtenue de phosphore et de soufre n'est qu'un mélange de sulfure et de persulfure, il est cependant possible que, par l'action de l'ammoniaque, les éléments se soient transposés dans le sulfide phosphoreux; car ce qui s'est absorbé correspond exactement à un équivalent de chaque. Le produit est solide, jaunâtre, et a une saveur hépatique. Il s'humecte à l'air, développe de l'ammoniaque et du sulfide hydrique. Par la distillation sèche, il se ramollit sans fondre, donne du sulphydrate ammonique, du sulfide hydrique libre, et du sulfure phosphorique, pendant qu'il reste dans la cornue du phosphure de nitrogène. Il se dissout dans l'eau, avec laquelle il forme un mélange de sulfophosphite, de sulphydrate et de phosphite ammoniques.

Sulfocarbonate ammoniacal. L'ammoniaque s'unit au sulfide carbonique quand on met celui-ci en contact avec du gaz ammoniac sec. La combinaison se fait très-lentement; il en résulte une masse solide, de couleur jaune de paille, qui n'offre aucune trace

de cristallisation, et que l'on peut sublimer dans le vase où elle a été préparée, sans qu'elle soit altérée. Si on la met en contact avec de l'eau ou avec l'air humide, elle devient instantanément d'un jaune orangé, et, au bout de quelque temps, d'un jaune citrin. La couleur orange appartient au sel précédent, qui, dans ce cas, est produit par l'oxydation du carbonate aux dépens de l'eau.

Sulfurénate ammonique, $\text{N}^1\text{H}^4 + \text{C}^1\text{H}^5\text{N}^3\text{S}^2$. D'après Zeise, on l'obtient quand on sature de gaz ammoniac 100 mesures d'alcool à la température de $+10^\circ$, qu'on ajoute à cette liqueur 40 à 50 mesures d'alcool, et qu'on mêle le tout avec 16 mesures de sulfide carbonique; il se dépose alors du sulfocarbonate ammonique. Au bout d'une demi-heure, on filtre la liqueur à travers un linge, et on la recueille dans un flacon, qui doit en être complètement rempli. On bouche bien ce dernier, et on le laisse pendant dix heures à la température de $+15^\circ$, puis on le refroidit jusqu'à $+8^\circ$, et on finit par l'entourer de glace. Au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation est presque terminée; cependant il se dépose encore un peu de sel dans les vingt-quatre heures suivantes. Le sel cristallise en longs cristaux brillants, d'un jaune citrin. L'intensité de la nuance varie, sans différence apparente dans la composition. On lave les cristaux, d'abord avec de petites portions d'alcool à la glace, puis avec de l'éther; ensuite on les sèche dans le vide. Ce sel peut être conservé à l'état sec; mais, pour peu qu'il contienne de l'humidité, il se décompose aisément. Il ne renferme point d'eau combinée, se dissout facilement dans l'eau, moins bien dans l'alcool, surtout à froid, difficilement dans l'éther, et nullement dans l'huile de pétrole. Sa dissolution aqueuse concentrée est jaune, celle qui est étendue est incolore. Il est sans action sur le papier réactif, et on ne peut le chauffer jusqu'à $+50^\circ$ sans qu'il soit décomposé de la manière que j'ai indiquée en parlant des sulfocyanhydrates en général. La dissolution peut être conservée dans des flacons pleins et bien bouchés. Ce sel n'est pas volatil, et se décompose quand on le soumet à la distillation, en donnant un corps jaune, oléagineux, du sulfocarbonate et du cyanure ammoniques. Il reste dans la cornue une masse qui n'est pas altérée quand on la chauffe jusqu'au rouge naissant, et qui est jaune après le refroidissement. Cette substance est une combinaison bien remarquable de carbone, de soufre et de nitrogène; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et le sulfide carbonique.

Chauffée à l'air libre, elle brûle difficilement, en dégageant du gaz acide sulfureux. L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action sur elle, et l'acide nitrique concentré ne l'attaque que lentement. Elle se délite dans l'acide sulfurique concentré, et paraît s'y dissoudre à la température ordinaire. Une dissolution étendue de potasse caustique, même bouillante, ne l'attaque pas; mais quand on la fait fondre à une douce chaleur, avec de l'hydrate potassique cristallisé, on obtient une masse dont la dissolution aqueuse contient du sulfo-cyanure potassique. Chauffée jusqu'au rouge blanc dans des vases distillatoires, une partie de cette substance se sublime, tandis qu'une autre se décompose.

Sulfarséniates ammoniques. a. Sulfarséniate neutre, $\text{Am}^{\text{'''}}\text{As}$. Abandonné à l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse tenace et visqueuse, d'un jaune un peu rougeâtre; cette masse ne durcit pas, et ne peut être complètement séchée sans éprouver de décomposition. Quand on la chauffe dans un vase distillatoire, elle entre d'abord en fusion et donne un peu d'eau; ensuite il distille un liquide jaune, qui contient du bisulfure d'ammonium, et il reste du sulfide arsénieux, qui finit par se sublimer sans résidu.

b. Soussulfarséniate ammonique, $3\text{N}^{\text{'}}\text{H}^{\text{'}}\text{As}$. Le meilleur moyen pour le préparer consiste à mêler le sel neutre avec du sulfhydrate ammonique, à chauffer doucement le mélange, et à y ajouter de l'alcool chaud, avec lequel on l'agite. Par le refroidissement de la liqueur, le sel cristallise en prismes incolores, qu'on lave avec de l'alcool, et que l'on comprime entre du papier. Ces cristaux se conservent assez bien à l'air, mais leur surface devient ordinairement jaunâtre. Soumis à la distillation, ils sont décomposés comme le sel neutre. Si l'on fait bouillir dans un vase distillatoire la dissolution de ce sel ou du sel neutre, il distille du sulfure d'ammonium, et la liqueur devient d'un orange foncé. En se refroidissant, elle dépose une poudre jaune, qui correspond, par sa composition, au sel potassique sursaturé de sulfide arsénique.

c. Bisulfarséniate ammonique, $\text{N}^{\text{'}}\text{H}^{\text{'}}\text{As}$. Il reste dissous dans l'alcool quand on précipite le sel neutre par ce liquide. — Si l'on fait sublimer un mélange de sel ammoniac et de sulfarséniate potassique neutre et fondu, on obtient de l'eau et de l'ammoniaque,

plus un sublimé jaune, qui est un mélange de sel ammoniac et de sulfosel ammonique, sursaturé de sulfide et insoluble.

Le sulfide arsénique est dissous par l'ammoniaque concentrée; mais quand celle-ci est étendue, le sulfide est décomposé, et il reste du soufre. L'ammoniaque concentrée laisse aussi une petite quantité de soufre indissous. En général, le sulfide arsénique laisse toujours une petite quantité de soufre, même quand on le dissout dans les sulphydrates. Ajoutons toutefois que, dans ce dernier cas, le soufre peut provenir des sulphydrates; car l'air fait éprouver à ces sels une décomposition partielle, qu'il est impossible de prévenir.

Si l'on introduit du sulfide arsénique dans du gaz ammoniac, celui-ci en est absorbé, et la masse se transforme en un sel qui est du *sulfarséniat ammoniacal*. Il est légèrement jaunâtre, et se dissout dans l'eau; au bout de quelque temps, la dissolution donne un précipité jaune très-abondant. A l'air, ce sel se décompose; l'ammoniaque se volatilise, et, après quelques heures, il ne reste que du sulfide arsénique.

Sulfarséniat sodico-ammonique sesquibasique. On obtient ce soussel quand on mêle les dissolutions des deux sulfarséniats, qu'on ajoute à la liqueur de l'alcool chaud, et qu'on agite le tout. Par le refroidissement, il cristallise en petites tables quadrilatères sur les parois du verre. Il est encore plus facile de le préparer en dissolvant du sulfarséniat sesquisodique dans une petite quantité d'eau froide, et ajoutant à la dissolution du sel ammoniac en proportion juste. Abandonnée à l'évaporation spontanée, la liqueur dépose des cristaux limpides, qui sont incolores ou légèrement jaunâtres; ils affectent la forme de prismes hexagones, qui ont deux faces plus larges que les autres, et sont coupés droit au sommet, d'où résultent des tables quadrilatères quand les deux faces plus larges excèdent en largeur de beaucoup les autres. Ces cristaux se conservent sans altération à l'air. Soumis à la distillation, ils donnent du sulfure d'ammonium et un peu d'eau, et laissent du sulfarséniat sodique. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau que le sel sodique seul. — En mêlant simplement les dissolutions des deux sulfosels neutres, elles se dessèchent en une masse jaune, n'offrant aucune propriété qui annoncerait l'existence d'un sel double.

Sulfarsénite ammonique, $2\text{N}^{\text{H}}\text{As}$. Il prend naissance quand

on dissout le sulfide arsénieux, soit dans le sulfhydrate ammoniacal, soit dans l'ammoniaque caustique. Pendant l'évaporation spontanée, ce sel se décompose, et laisse une poudre brune, qui consiste en un mélange du sulfide arsénieux avec un degré inférieur de sulfuration. Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution ammoniacale du sulfide arsénieux, la masse qui reste est d'un jaune orangé. Le sulfide arsénieux est dissous par le carbonate ammoniacal bouillant. — En ajoutant de l'alcool à la dissolution aqueuse du sel neutre, on obtient un précipité blanc, cristallin, qui devient brun en peu d'instants. Mais si, avant d'ajouter l'alcool, on a versé un excès de sulfhydrate ammoniacal dans la dissolution, on obtient une liqueur laiteuse, qui devient peu à peu limpide, pendant qu'il se dépose de légers cristaux penniformes, qui ne sont autre chose que le soussel. Reçus sur un filtre et lavés à l'alcool, ils sont blancs; mais ils jaunissent à l'air en exhalant du sulfure d'ammonium, et finissent par laisser du sulfide arsénieux, lequel cependant retient du sulfide ammoniacal, et dégage de l'ammoniaque quand on le mêle avec de la potasse.

Sulfarsénite ammoniacal. Le sulfide arsénieux qu'on introduit dans du gaz ammoniac, après l'avoir soumis à la lévigation et séché, absorbe un peu de gaz, sans changer d'aspect. L'eau lui enlève alors une petite quantité d'arsénite et de sulfarsénite ammoniacal; à l'air libre, l'ammoniaque qu'il contient s'échappe avec promptitude. Suivant *Bineau*, 100 parties de sulfide arsénieux prennent $6 \frac{1}{2}$ parties d'ammoniaque, $= \text{NH}_3 + \text{As}^2$.

Hyposulfarsénite ammoniacal. Il se forme quand on conserve une dissolution très-concentrée de sulfarsénite neutre pendant longtemps dans un flacon bouché; il se dépose alors sur la paroi interne du verre de petits grains d'hyposulfarsénite, qui se réunissent en une croûte d'un brun foncé, n'ayant aucune apparence cristalline. Chauffé dans un appareil distillatoire, ce sel donne de l'ammoniaque, et laisse du sulfide hyparsénieux. Il absorbe du gaz ammoniac, en prenant une couleur plus claire; mais à l'air il abandonne ce gaz.

Sulfantimoniale ammoniacal. On l'obtient en dissolution lorsqu'on dissout du sulfure antimonique dans du sulfhydrate antimoniacal: il se dégage du sulfide hydrique avec effervescence. Mais on ne l'obtient sous forme solide ni par l'évaporation, ni par la précipitation à l'alcool: le sulfide se précipite avec une petite

quantité de sulfobase. On l'obtient aussi en dissolvant le sulfide dans l'ammoniaque caustique : il reste du biantimoniate antimonique non dissous.

Sulfotellurite triammonique, $3\text{N}^{\text{H}} + \text{Te}$. Ce sel est produit quand on décompose l'oxysel correspondant par le gaz sulfide hydrique. La dissolution doit être évaporée dans le vide, sur de la potasse caustique. Le sel ammonique cristallise, comme le sel potassique, en prismes d'un jaune clair. Une petite portion de la base se volatilise; mais, dès que l'espace en est rempli, la dissolution n'abandonne plus que de l'eau.

Sulfomolybdate ammonique, $\text{N}^{\text{H}} + \text{Mo}$. Le meilleur mode de préparation consiste à décomposer l'oxysel neutre par le gaz sulfide hydrique. On peut aussi obtenir ce sel en dissolvant l'acide molybdique dans le sulphydrate ammonique; mais alors il y a mise en liberté d'une certaine quantité d'ammoniaque, qu'il faut chasser par l'évaporation. Quand on verse du sulphydrate ammonique sur du sulfide molybdique récemment précipité, il se forme aussi du sulfomolybdate ammonique, mais il n'est pas saturé de sulfide. Le meilleur procédé pour l'obtenir sous forme solide est de mêler de l'alcool à une dissolution un peu concentrée de sulfomolybdate ammonique; le sel se précipite alors sous forme d'une poudre rouge cinabre. Si le mélange a lieu à chaud, le sel cristallise, par le refroidissement, en écailles rouges de cinabre. A l'air, il devient d'un brun foncé, quand l'alcool en est égoutté. Si l'on abandonne la dissolution aqueuse à l'évaporation spontanée, il se dépose, sur le bord de la liqueur, des cristaux qui réfléchissent une lumière verte; mais la majeure partie de la dissolution se dessèche, dans le milieu, en une masse d'un gris noirâtre, brillante, non cristalline, qui se dissout assez bien dans l'eau, et consiste principalement en un sel sursaturé de sulfide molybdique. Le sel neutre et le sel sursaturé sont très-peu solubles dans l'alcool.

Hypersulfomolybdate ammonique, $\text{N}^{\text{H}} \text{Mo}$. On l'obtient en versant du sulphydrate ammonique sur l'hypersulfide molybdique encore humide; ce dernier se réduit en une poudre jaune, qui devient d'un rouge foncé en se desséchant, probablement par la perte d'une portion de sulfobase. Cette combinaison se forme encore plus facilement lorsque le sulphydrate ammonique a été

préalablement mêlé avec un peu d'ammoniaque caustique; elle est insoluble dans la liqueur alcaline, colore en jaune l'eau de lavage, et se dissout dans l'eau bouillante.

Sulfotungstate ammonique, NH_4W . La meilleure manière de l'obtenir est de décomposer par le sulfide hydrique une dissolution concentrée de l'oxysel correspondant; le sulfosel qui vient de se former se dépose peu à peu en cristaux d'un rouge clair, qui ressemblent, par leur aspect, au sel potassique. Ce sel décrépite fortement quand on le chauffe, donne un peu d'eau et du sulfure d'ammonium, et laisse du sulfure tungstique gris et brillant, qui conserve la forme des morceaux cristallins décrépités. Il se dissout beaucoup mieux dans de l'eau pure que dans de l'eau qui contient déjà un autre sel. La dissolution est peu décomposée par l'évaporation spontanée, et ne produit point de sel double avec le nitrate ammonique.

La liqueur d'où le sulfotungstate ammonique a cristallisé, pendant l'action du sulfide hydrique, donne, par l'évaporation spontanée, un sel jaune, cristallisé en tables carrées, qui ressemble parfaitement à la modification correspondante du sel potassique double. Soumis à la chaleur, il se comporte exactement comme le sel simple.

E. Sels d'ammonium et d'ammoniaque copulés.

Dans le tome II, j'ai fait mention, à l'article *Ammonium*, de trois bases : l'ammonium ou l'oxyde ammonique est la base ammoniacale, mais inséparablement copulée avec un autre corps, qui accompagne la base dans toutes ses combinaisons avec les acides. Je vais maintenant communiquer ce que nous savons relativement aux sels formés par ces bases copulées.

1. Sels d'ammoniure d'oxyde urénique et d'oxyde uréno-ammonique (1).

Les combinaisons de l'oxyde uréno-ammonique avec les acides peuvent être produites de différentes manières. Le procédé le plus

(1) Nous avons tâché de rendre aussi fidèlement que possible le texte allemand, qui porte : *Salze von Urénoxyd-Ammonium und von Urénoxyd-Ammoniumoxyd*.

facile consiste à décomposer l'oxalate d'oxyde uréno-ammonique par un sel calcaire, dont l'acide doit s'unir à l'oxyde uréno-ammonique. Probablement on réussirait aussi en mêlant des quantités atomiques déterminées de nitrate d'oxyde uréno-ammonique et de sels de baryte, de plomb ou d'alcali, avec d'autres acides en dissolution aqueuse, en évaporant le mélange au bain-marie jusqu'à siccité, et enlevant le nouveau sel d'oxyde uréno-ammonique par l'alcool anhydre. Plusieurs chimistes n'ont pu obtenir les sels que *Cap* et *Henry* préparaient avec des acides faibles, et ils déclarent que ce que ces derniers avaient pris pour des sels cristallisés n'était que des cristaux d'oxyde urénique ammoniacal. Mais les sels qui seront décrits ici sont hors de toute contestation. Le meilleur moyen de reconnaître les sels de cette base consiste dans l'emploi de l'acide nitrique, qui donne naissance à un sel cristallisant en écailles, très-soluble dans l'eau pure, mais très-peu soluble dans un liquide qui contient en mélange beaucoup d'acide nitrique libre : il s'y précipite, au bout d'un temps plus ou moins long, après l'addition d'un grand excès d'acide nitrique, et on le reconnaît à sa forme écailleuse. Il ne faut pas cependant oublier ici que l'acide nitrique dont on se sert doit être exempt d'acide nitreux, car celui-ci détruit, avec dégagement de gaz oxyde nitrique, la copule de la base, et ne produit ensuite que du nitrate ammonique.

Chlorure ammonique d'oxyde urénique, $C^2 H^2 N^2 O^2 Am Cl$. On l'obtient en exposant de l'oxyde urénique ammoniacal à un courant de gaz acide chlorhydrique anhydre. Ce gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, de sorte que le composé qui se forme fond en un liquide jaunâtre qui coule épais comme de l'huile, et se solidifie, par le refroidissement, en une masse cristalline feuilletée. Après que toute absorption de gaz acide chlorhydrique a cessé, on en chasse l'excès de l'appareil par un courant d'air sec. Le sel ainsi produit peut se conserver dans un vaisseau sec et bien fermé; mais, exposé à l'air, il attire l'humidité, il s'évapore du gaz acide chlorhydrique, et il reste de l'oxyde urénique ammoniacal. La même décomposition s'effectue par la dissolution du sel dans l'eau, de manière qu'après l'évaporation de la liqueur il cristallise de l'oxyde urénique ammoniacal, et il reste de l'acide chlorhydrique en dissolution. L'alcool anhydre dissout le sel sans décomposition; mais on n'a pas examiné si l'on peut de nouveau

obtenir le sel en évaporant l'alcool dans l'appareil dessiccateur. Cette combinaison fut d'abord préparée par *Erdmann*, puis par *Pelouze*. C'est le seul sel haloïde d'oxyde urénique ammoniacal qu'on connaisse.

Sulfate uréno-ammonique (sulfate d'urée), $C^2 H^2 N^2 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Am}} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$. On l'obtient en dissolvant de l'oxalate uréno-ammonique dans deux fois son poids d'eau, et faisant digérer la solution avec du gypse récemment précipité, et lavé jusqu'à ce que tout l'acide oxalique soit combiné avec la chaux; puis on décante le liquide, on précipite par l'alcool le sulfate calcique dissous, et on évapore la liqueur filtrée: le composé cristallise en aiguilles ou sous forme de grains.

Nitrate uréno-ammonique (nitrate d'urée), $C^2 H^2 N^2 O^2 \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Am}} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$. On le prépare en saturant l'acide par la base. On l'obtient aussi de la manière suivante: On évapore l'urine jusqu'à consistance sirupeuse; on entoure le résidu de glace pour le rafraîchir, et on le mêle avec environ trois fois son poids d'acide nitrique de 1,25 à 1,3 poids spécifique, soigneusement dépouillé d'acide nitreux par l'ébullition. Par l'agitation avec l'acide, on obtient un dégagement de gaz oxyde nitrique, provenant en grande partie de la décomposition d'autres éléments de l'urine par l'acide employé; la masse ne tarde pas à se prendre en une bouillie brune d'écaillés cristallines, d'où l'on décante, au bout de 5 à 6 heures, le liquide acide. La masse cristalline est ensuite portée sur une brique nettoyée qui absorbe l'acide restant, et complètement desséchée entre des doubles de papier brouillard. On dissout ensuite le sel dans l'eau, on débarrasse la solution de sa couleur brune par du charbon animal bien lavé, on l'évapore au bain-marie, et on la laisse refroidir pour la faire cristalliser. Si, pendant le refroidissement, on y ajoute de l'acide nitrique libre, la masse saline augmentera de quantité; pour préparer le sel en grand, il est plus économique d'évaporer l'eau mère, pour la faire cristalliser de nouveau. Quelques chimistes prescrivent de traiter par l'alcool l'urine évaporée, de chasser par la distillation l'alcool de la solution filtrée, et de traiter le résidu par l'acide nitrique; mais ce moyen est trop dispendieux. Le sel ainsi formé cristallise, par le refroidissement de sa solution, en grandes lames brillantes. Par une évaporation spontanée, il s'effleurit bien plus fortement que tout autre sel sur les parois du vase; cependant il se produit aussi,

dans la liqueur, des cristaux prismatiques, transparents. Il a une saveur acide; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et se conserve intact à l'air libre. Par la distillation sèche, il donne, suivant *Prout*, d'abord un gaz combustible, et se convertit en nitrate ammonique, qui se décompose ensuite de la manière ordinaire, sans résidu de charbon.

D'après *Pelouze*, le sel en question dégage, à $+ 140^{\circ}$, un mélange de 1 volume de gaz nitrogène et de 1 volume de gaz acide carbonique : une partie de la copule se décompose, et il reste un mélange de nitrate ammonique et d'oxyde urénique ammoniacal dépouillé de son acide nitrique; cet acide se trouve donc détruit, dans une partie du sel, par la copule d'une autre partie. Lorsqu'on dissout alors le résidu dans un peu d'eau chaude, on voit, par le refroidissement, cristalliser l'oxyde urénique ammoniacal, pendant que le nitrate ammonique reste en dissolution. Lorsqu'on continue, au contraire, l'application de la chaleur à une température un peu plus élevée, il se dégage du gaz oxyde nitreux, de l'eau, du carbonate ammonique : l'oxyde urénique ammoniacal, ainsi que le nitrate ammonique, sont décomposés chacun d'une manière particulière, et indépendamment l'un de l'autre. Cependant l'eau, formée par la décomposition du nitrate ammonique, paraît exercer quelque influence sur l'acide cyanurénique qui devait rester de l'oxyde urénique ammoniacal : cet acide acquiert ainsi des propriétés toutes différentes, et ses éléments sont groupés dans d'autres rapports. Le nouvel acide ainsi formé n'a pas reçu de nom, et n'a pas non plus été analysé. Il est très-peu soluble dans l'eau, et ressemble, sous quelques rapports, à l'acide benzoïque. — Si, pendant cette expérience, la température est trop élevée, l'oxyde urénique ammoniacal brûle aux dépens de l'acide nitrique, avec production de feu et de lumière, en même temps qu'il se forme d'autres produits; ainsi, chauffé brusquement sur une lame de platine, il se décompose avec explosion. Sa dissolution dans l'eau est accompagnée d'un abaissement de température considérable. La solution saturée, étant traitée par une quantité suffisante d'acide nitrique, laisse déposer la plus grande partie du sel sous forme de petites écailles cristallines. L'acide oxalique y précipite de l'oxalate d'oxyde urénique ammoniacal. Par l'ébullition de la solution aqueuse, il se dégage peu à peu du gaz acide carbonique avec ef-

fervescence, et le sel se convertit en nitrate et carbonate ammoniques. Il est très-soluble dans l'alcool.

Relativement à la composition de ce sel, on n'a pas encore dissipé toutes les incertitudes. *Regnault*, dont la formule a été adoptée ci-dessus, le trouva, après une combustion, composé de la manière suivante :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	9,732
Hydrogène.....	10	4,042
Nitrogène.....	6	34,404
Oxygène.....	8	51,822
Oxyde urénique ammoniacal.	56,244
Acide nitrique.....	43,756

Poids atomique, = 1543,75. Ce chimiste ajoute que s'il manquait à la composition du sel les 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène nécessaires pour faire changer l'ammoniaque en oxyde ammonique, il faudrait obtenir, par la combustion, une quantité d'acide carbonique correspondant à 10,61 pour cent de carbone, c'est-à-dire, 1 centième de plus que n'en indique le résultat de l'expérience; et la quantité de nitrogène devrait être = 37,506, c'est-à-dire 3 centièmes de plus. Avant *Regnault*, *Prout* avait déjà analysé ce sel, et l'avait trouvé composé de 52,63 pour cent d'urée et de 47,37 pour cent d'acide nitrique. Après *Regnault* est venu *Lehmann*, qui a exécuté la même analyse : il se servit d'une quantité déterminée de sel sec, qu'il décomposa par le carbonate barytique; il sépara l'oxyde urénique ammoniacal du sel barytique au moyen de l'alcool anhydre, et obtint ainsi 52,93 pour cent d'oxyde urénique ammoniacal, et une quantité de nitrate barytique correspondant à une quantité de 47,00 pour cent d'acide nitrique; il n'y avait donc que 0,07 pour cent de perte. Si les 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène nécessaires pour convertir l'ammoniaque en oxyde ammonique avaient été contenus dans le sel, ils auraient dû être séparés par la méthode analytique, et l'analyse aurait dû indiquer une perte d'un peu plus de $7\frac{1}{4}$ pour cent. D'après cette expérience, le nitrate d'oxyde urénique ammoniacal serait = $C^2 H^2 N^2 O^2 Ak \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$; d'après le calcul, il serait composé de 52,696 d'oxyde urénique ammoniacal et de 47,304 pour cent d'acide nitrique, et le poids atomique serait seulement 1431,27.

Oxalate uréno-ammonique (oxalate d'urée), $C^2H^2N^2O^2Am \ddot{C}$.
 On le prépare de la manière suivante : On évapore de l'urine jusqu'à siccité au bain-marie, et on épuise le résidu par l'alcool anhydre, pour enlever tout ce qui peut se dissoudre. On chasse l'alcool par la distillation au bain-marie; on dissout le résidu jaune dans un peu d'eau, et on le fait digérer avec une petite quantité de charbon animal, qui le décolore presque complètement. On filtre la liqueur, on la chauffe jusqu'à $+ 50^\circ$, et on y fait dissoudre de l'acide oxalique autant qu'elle peut en dissoudre à cette température. Par le refroidissement, elle dépose des cristaux incolores d'oxalate d'oxyde uréno-ammonique. Si, pendant la dissolution de l'acide oxalique, la température s'élève à près de $+ 100^\circ$, la liqueur se colorera en brun foncé, et répandra une odeur désagréable. L'oxalate d'oxyde uréno-ammonique, qui cristallise, est d'un beau rouge, et quelquefois rouge brun. On peut cependant enlever cette coloration au moyen d'une très-petite quantité de charbon animal. Il faut évaporer l'eau mère acide à une douce chaleur; pendant cette évaporation, on obtiendra encore des cristaux. Lorsque le liquide commence à s'épaissir et n'a plus de saveur très-acide, il faut y ajouter de nouveau de l'acide oxalique et chauffer, pour obtenir une plus grande quantité d'oxalate uréno-ammonique. On recueille les cristaux, et on les débarrasse de l'eau mère, en les lavant avec un peu d'eau glacée; puis on les dissout dans l'eau bouillante contenant une toute petite quantité de charbon animal; et on filtre la liqueur, qui laisse déposer l'oxalate uréno-ammonique d'un blanc de neige. L'eau mère donne, par l'évaporation, encore une petite portion de cristaux incolores, et cristallise jusqu'à la dernière goutte.

Ce sel se présente en cristaux micacés longs et minces, qui sont d'autant plus larges que leur formation a été plus lente. Il a une saveur franchement acide, fond par la chaleur, et entre ensuite en ébullition : il se produit du carbonate ammonique et de l'acide cyanurique, tout comme pour l'urée seule; en même temps l'acide oxalique se change en gaz acide et en gaz oxyde carboniques. Si le sel renferme de l'oxalate potassique, il se forme aussi un peu de cyanure ammonique, et un résidu charbonneux, qui contient la potasse. Il se dissout abondamment dans l'eau bouillante, et y cristallise de nouveau par le refroidissement. A $+ 16^\circ$, dans 100 parties de solution, il y a 4,16 parties de sel; en d'autres termes,

328 SELS D'AMIDO-CHLORURE DE PLATINE ET D'AMMONIUM.

100 parties d'eau dissolvent 4,37 parties de sel. Par l'addition d'un excès d'acide oxalique, on précipite une partie du sel en dissolution. Il est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau, et la différence de solubilité pour l'alcool bouillant ou froid est bien moindre que pour l'eau. 100 parties d'alcool de 0,833 ne dissolvent, à + 16°, que 1,6 parties d'oxalate uréno-ammonique.

Regnault chercha à démontrer, par une combustion, que l'ammoniaque s'y trouve sous forme d'oxyde ammonique. A l'appui de cela, il a allégué que l'analyse par la combustion ne donne pas plus de 23 pour cent de carbone, au lieu que, dans le cas contraire, on devrait en obtenir 24,8 pour cent, et qu'on a 4,79 pour cent d'eau, tandis que, dans l'autre cas, on ne devrait en avoir que 4,13 pour cent. Je dois cependant ajouter que j'ai moi-même analysé ce sel, et que je l'ai trouvé composé de 62,564 d'oxyde urénique ammoniacal, et de 37,436 pour cent d'acide oxalique, sans obtenir 8 $\frac{1}{2}$ pour cent de perte, qu'aurait dû produire l'atome d'eau douteux. Si le sel est $= C^2 H^2 N^2 O^2 Ak \ddot{C}$, il renferme, d'après le calcul, 62,619 pour cent d'oxyde urénique ammoniacal, et 37,381 pour cent d'acide oxalique.

L'oxalate uréno-ammonique paraît se combiner avec les oxalates neutres alcalins pour former des sels doubles, solubles dans l'alcool, et décomposables par la chaux, de manière à donner un précipité d'oxalate calcique et de l'oxyde urénique ammoniacal, qui reste en dissolution avec l'oxalate alcalin. Cette combinaison n'est ni dissoute ni détruite par l'alcool; en la dissolvant dans l'eau et évaporant la solution, on obtient un sirop épais, qui se prend peu à peu en une masse saline incolore.

Cyanurénate uréno-ammonique (cyanurate d'urée). On l'obtient en faisant bouillir l'acide dans une solution concentrée d'oxyde urénique ammoniacal, et filtrant la liqueur encore chaude et la laissant refroidir : le sel cristallise en prismes. On l'obtient aussi par la distillation sèche de l'acide urique. Il est soluble dans l'alcool. Il est décomposé par l'acide nitrique, avec formation de nitrate uréno-ammonique et séparation d'acide cyanurénique. On se sert pour cela le mieux d'une solution très-étendue.

2. Sels d'amido-chlorure de platine et d'ammonium (base de Gros).

On n'a examiné qu'un petit nombre de sels formés par cette

base. Ces sels sont remarquables en ce que, par la calcination, ils se détruisent, en laissant du platine métallique qui, en dissolution, ne peut être précipité ni par le zinc, ni par le sulfide hydrique. La potasse caustique en sépare la base intacte ; mais celle-ci reste en dissolution dans la liqueur, sans qu'il y ait d'odeur ammoniacale. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur avec un excès de potasse, il se dégage de l'ammoniaque pendant qu'il se forme un précipité blanc. On n'a pas examiné de plus près la nature de ce précipité. Suivant *Gros*, il contient du platine, et se dissout dans les acides ; peut-être est-ce aussi une base, mais d'une composition modifiée. A $+120^{\circ}$, il devient gris blanc, et à $+250^{\circ}$, il fait explosion. Il ne renferme ni potasse ni chlore, et forme, avec les acides, des combinaisons particulières cristallisables. Il paraît être composé de platine, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène. Lorsqu'on mêle les solutions des sels de *Gros* avec le nitrate argentique, il se produit, par l'ébullition du mélange, un trouble qui ne ressemble pas à du chlorure argentique, et paraît renfermer, outre celui-ci, encore d'autres corps. Le principal caractère qui fait distinguer ces sels de ceux de la base de *Reiset* consiste en ce que, étant mêlés, sous forme solide, avec du carbonate potassique et sodique, puis fortement calcinés, on obtient une masse de platine réduit, à laquelle l'eau enlève un sel qui contient du chlorure potassique ou sodique, et qui, après la saturation de l'alcali au moyen de l'acide nitrique, donne un précipité abondant avec le nitrate argentique.

Le *chlorure* (chloro-amidure platinique et ammonique), $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{NH}^3\text{PtCl}$, s'obtient en mêlant une dissolution du nitrate dont la préparation a déjà été indiquée à l'histoire de la base, tome II, page 456, avec une solution de chlorure sodique, ou seulement avec de l'acide chlorhydrique : le chlore se précipite sous forme d'une poudre blanche très-fine. Lorsqu'on lave le précipité avec un peu d'eau glacée, et qu'on le dissout ensuite dans l'eau bouillante, on obtient le sel cristallisé, par un refroidissement lent, en octaèdres transparents, réguliers, un peu jaunâtres, qui ne renferment pas d'eau chimiquement combinée. La dissolution aqueuse, traitée par le nitrate argentique, donne un précipité de chlorure argentique pur, et il reste dans la liqueur le nitrate de la base.

Le *sulfate* (sulfate de chloro-amidure platinique et ammonique),

$\text{NH}^{\cdot}\text{PtCl} + \text{NH}^{\cdot}\ddot{\text{S}}$, s'obtient en dissolvant le nitrate, avec le concours d'une douce chaleur, dans l'acide sulfurique étendu. La solution laisse, par un refroidissement lent, déposer le sel en aiguilles fines, transparentes, renfermant de l'eau de cristallisation, qui s'en va à une douce chaleur, tandis que les cristaux deviennent opaques et anhydres. On obtient encore ce sel en mêlant une solution chaude concentrée du nitrate avec une solution concentrée de sulfate sodique. Par le refroidissement, la masse se prend en une bouillie d'aiguilles fines. Lorsqu'on traite une solution du sulfate saturée à chaud par l'acide nitrique en grand excès, il se forme, par le refroidissement, le nitrate de la base. Le sulfate a pour caractère que sa dissolution n'est précipitée par le chlorure barytique qu'après l'addition d'un acide libre.

Le *nitrate*, $\text{NH}^{\cdot}\text{PtCl} + \text{NH}^{\cdot}\ddot{\text{N}}$, dissous jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, se dépose, par le refroidissement, en prismes incolores ou faiblement jaunâtres, transparents, brillants et aplatis, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il est assez peu soluble dans l'eau froide. Tel qu'on l'obtient directement en traitant le chlorure platinique ammoniacal par l'acide nitrique, il faut le faire cristalliser plusieurs fois pour qu'il soit parfaitement pur.

Le *phosphate* s'obtient en mêlant la solution du sel précédent avec une solution de phosphate potassique ou sodique : le sel ne tarde pas à cristalliser en petits cristaux brillants, transparents, très-peu solubles dans l'eau froide.

Le *carbonate* s'obtient par voie de précipitation, au moyen du carbonate sodique, sous forme de flocons insolubles dans l'eau, susceptibles d'être lavés et desséchés sans altération. Il se dissout dans les acides, avec dégagement de gaz acide carbonique.

L'*oxalate*, $\text{NH}^{\cdot}\text{PtCl} + \text{NH}^{\cdot}\ddot{\text{C}}$, s'obtient en mêlant la solution saturée à chaud du nitrate avec l'acide oxalique ou l'oxalate neutre potassique ou sodique : il se sépare sous forme d'un précipité blanc grenu, insoluble dans l'eau, et anhydre.

Le *formiate* se produit lorsqu'on mêle une solution chaude concentrée du nitrate avec une solution de formiate potassique ou sodique. Par le refroidissement de la liqueur, il cristallise en petits prismes jaunâtres, transparents et brillants. Le sel noircit par la chaleur.

Le *tartrate* s'obtient d'une manière analogue, et se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux.

3. *Sels d'amidure platinico-ammonique* (base de *Reiset*).

Ces sels ressemblent beaucoup aux sels précédents, même dans leurs réactions ; mais ils s'en distinguent essentiellement en ce que, étant mêlés avec du carbonate potassique ou sodique, et chauffés jusqu'au rouge dans un creuset de platine, tous les sels de la base de *Reiset*, excepté le chlorure, ne donnent pas de trace de chlorure sodique dans le sel qu'on obtient en épuisant, après la calcination, le résidu par l'eau ; tandis que tous les sels de la base de *Gros*, traités de la même manière, et après que l'alcali contenu dans l'eau d'épuisement a été saturé par l'acide nitrique, donnent un précipité de chlorure argentique après l'addition du nitrate argentique.

Pour préparer ces sels, on forme d'abord le chlorure de la base, puis, avec celui-ci, on produit le sel que l'on exige. On obtient le chlorure en dissolvant, à l'aide de la chaleur, le chlorure platinique ammoniacal dans l'ammoniaque caustique. Le chlorure platinique ammoniacal existe dans deux états isomériques ; l'un est vert et insoluble dans l'eau, l'autre est jaune, soluble dans l'eau bouillante, et pas tout à fait insoluble dans l'eau froide. Le sel vert se convertit peu à peu en sel jaune, par une ébullition prolongée dans beaucoup d'eau : il s'y dissout, et se dépose de nouveau par le refroidissement. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique chaude, et la liqueur renferme le chlorure en question, outre l'excès d'ammoniaque employée, qu'on peut chasser par l'évaporation.

Reiset prépare le chlorure en faisant bouillir le chlorure platinique ammoniacal vert dans de l'ammoniaque caustique ; il faut y ajouter de temps en temps de nouvelles portions d'ammoniaque, pour remplacer ce qui s'est volatilisé pendant l'ébullition. On continue ainsi jusqu'à ce que la combinaison verte soit dissoute. Dans cette opération il se produit, par l'ébullition, le chlorure platinico-ammoniacal jaune, qui se change immédiatement, par l'ammoniaque, en amidure de platine chloro-ammonique. Il faut continuer l'ébullition pendant très-longtemps, ce qui fait perdre beaucoup d'ammoniaque.

Peyrone prépare le chlorure d'après une méthode de son invention. Il dissout du chlorure platineux, à la température de l'ébullition, dans de l'acide chlorhydrique, et sature l'acide libre de la liqueur par du carbonate ammonique, qu'on peut, sans inconvénient, ajouter en excès. Il se forme ainsi une dissolution rouge grenat, contenant un sel double de chlorure ammonique et de chlorure platineux, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on chauffe ensuite cette dissolution jusqu'à l'ébullition, en y ajoutant du carbonate ammonique par portions successives, et qu'on continue l'ébullition de la liqueur, chargée constamment d'un excès de carbonate ammonique, jusqu'à ce que de rouge la liqueur soit devenue jaune paille, il se précipite un corps vert, d'où le liquide est filtré bouillant. Par le refroidissement, il se sépare du chlorure platinico-ammoniacal jaune, et il reste dans la liqueur le chlorure, qu'on précipite par l'alcool pour le débarrasser du sel ammoniac qui s'y trouve mêlé. Le précipité de chlorure platinico-ammonique jaune donne aussi le même sel, par sa dissolution dans l'ammoniaque caustique chaude.

Au moyen de ce chlorure, qui est assez soluble dans l'eau, on prépare, suivant *Peyrone*, d'une manière très-simple, d'autres sels. A cet effet, on n'a qu'à ajouter l'acide à la dissolution : le nouveau sel se précipite immédiatement, ou ne tarde pas à cristalliser. Ceci se fonde en partie sur un excès de l'acide qui s'y trouve ajouté, en partie sur ce que la plupart des sels de cette base sont moins solubles que le chlorure, surtout dans une liqueur acide; aussi se précipitent-ils en laissant de l'acide chlorhydrique dans la liqueur. *Reiset* prépare les autres sels en décomposant le chlorure par un sel d'argent : il se précipite du chlorure argentique, pendant que l'acide du sel d'argent employé reste en combinaison avec l'amidure platinico-ammonique. Enfin, une troisième méthode consiste à unir directement l'acide avec la base libre ou avec le carbonate.

Ces sels sont complètement neutres, en général incolores, et d'une saveur salée, sans arrière-goût du platine qui s'y trouve contenu. Ils ont cependant une grande tendance à retenir du chlorure platinico-ammonique jaune, qui, comme matière colorante, leur donne une teinte jaunâtre : par leur dissolution dans l'eau froide, ils laissent une petite portion d'une poudre jaune, dont ils ne peuvent être complètement débarrassés que par des cristalli-

sations répétées. Cette couleur jaune y adhère surtout d'une manière opiniâtre, si l'on prépare les sels d'après la méthode de *Reiset*, à l'aide du chlorure, retiré du chlorure platinico-ammonique vert par une ébullition prolongée avec l'ammoniaque.

Le *chlorure* (chloro-amidure platinico-ammonique), $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{PtNH}_2$. On l'obtient d'après l'une des méthodes qui viennent d'être décrites : en traitant la liqueur ammoniacale, contenant souvent du sel ammoniac, par de l'alcool, il se précipite sous forme d'une poudre cristalline d'un blanc de neige, qui, après le lavage à l'alcool, se dissout dans l'eau, où il cristallise par évaporation. Il cristallise en longues aiguilles quadrilatères transparentes, qui prennent plusieurs centimètres de longueur, si l'on opère sur une plus grande quantité de matière. Entre $+100^\circ$ et $+120^\circ$, ces cristaux perdent, suivant *Reiset*, 1 atome ou 5,07 pour cent d'eau, qu'ils reprennent très-rapidement à l'air après le refroidissement. Quant aux cristaux plus gros, il arrive souvent qu'ils se brisent, par le refroidissement, avec tant de violence, que les fragments en sont projetés tout autour. A $+250^\circ$, le sel perd de l'ammoniaque, et laisse du chlorure platinico-ammonique jaune. Chauffé à $+300^\circ$, il ne laisse que du platine métallique. A $+16^\circ,5$, le sel anhydre n'a besoin que de 4 parties d'eau pour se dissoudre; il est plus soluble encore dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; ces deux liquides le précipitent aussi de sa solution aqueuse. La potasse et la soude le décomposent, et donnent naissance à du chlorure potassique et à du chlorure sodique, pendant que la base devient libre, et reste en dissolution dans la liqueur. Lorsqu'on traite une solution concentrée de ce sel par un amalgame de potassium, il se forme du chlorure potassique, et l'amalgame se réduit en une poudre noire pesante, qui, d'après *Peyrone*, renferme du mercure uni à du platine, à du nitrogène et à de l'hydrogène; c'est une combinaison du mercure avec l'amidure platinico-ammonique.

Le chloro-amidure platinico-ammonique donne, avec le chlorure platinique, un sel double très-peu soluble; il ressemble, sous ce rapport, au chlorure ammonique, ainsi qu'à tous les chlorures d'ammonium copulés avec des substances d'origine organique ou avec des carbures d'hydrogène. Lorsqu'on verse la solution aqueuse du chlorure dans une solution de chlorure platinique, il se produit un précipité rouge cristallin, qui se compose de 1

atome de chloro-amidure platinico-ammonique et de 1 atome de chlorure platinique $=(\text{NH}^4 + \text{PtNH}_2) + \text{PtCl}^2$. Le composé se forme aussi lorsqu'on dissout le chlorure platinico-ammonique vert par une ébullition prolongée, dans une dissolution de chlorure platinique, et qu'on filtre la liqueur encore bouillante. Le sel double, qui était dissous dans la liqueur bouillante, se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux rouges, brillants. La liqueur qui reste est rouge, et renferme un sel double soluble, composé de chlorure platinique et de chlorure platineux : de deux atomes de chlorure platinico-ammoniacal, 1 atome de chlorure platineux s'est uni à du chlorure platinique pour former le sel double soluble indiqué (ou plutôt pour former du sesquichlorure, $=\text{PtCl}^3$), et le second atome, avec toute sa proportion d'ammoniaque, a donné naissance au chlorure de *Reiset*, dont l'union avec une autre partie de chlorure platinique a déterminé la formation du sel double cristallisé.

Ces deux sels s'unissent encore dans un autre rapport pour former un sel double : celui-ci se précipite sous forme d'une poudre volumineuse verte, lorsqu'on verse goutte à goutte du chlorure platinique dans une solution de chloro-amidure platinico-ammonique, de manière que ce dernier corps soit toujours en excès. Il se compose de 2 atomes de chloro-amidure platinico-ammonique et de 1 atome de chlorure platinique, $=(\text{NH}^4 \text{Cl} + \text{PtNH}_2) + \text{PtCl}^2$.

Le *bromure*, $\text{NH}^4 \text{Br} + \text{PtNH}_2$, s'obtient soit en saturant la base par l'acide, soit en décomposant exactement le sulfate par le bromure barytique. Il cristallise, par évaporation, en cristaux cubiques. Sa solution supporte l'ébullition.

L'*iodure*, $\text{NH}^4 \text{I} + \text{PtNH}_2$, s'obtient comme le précédent. Il cristallise en écailles nacrées, anhydres. Sa dissolution est décomposée par l'ébullition : il se dégage de l'ammoniaque, et il se précipite de l'iodure platinico-ammonique jaune, qui se redissout dans l'ammoniaque caustique, pour reproduire l'iodo-amidure platinico-ammonique.

Le *cyanure* n'a pu être obtenu. Lorsqu'on sature la solution aqueuse de la base par de l'acide cyanhydrique, il se forme du cyanure ammonique dans la liqueur, pendant qu'il se précipite du cyanure platinico-ammonique blanc. Celui-ci se dissout dans l'ammoniaque caustique bouillante ; mais, par le refroidissement, il cristallise intact.

Sulfate d'amidure platinico-ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}^+\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{PtNH}_2$. On l'obtient, suivant *Peyrone*, avec la plus grande facilité, en mêlant la solution du chlorure avec de l'acide sulfurique un peu étendu : il se précipite un sursel en paillettes cristallines abondantes ; mais on n'en a pas encore pu déterminer exactement l'excès d'acide. Dès que l'acide sulfurique ne donne plus de précipité, on laisse la liqueur acide s'égoutter, on presse les paillettes cristallines entre des doubles de papier brouillard, et on les dissout dans 50 fois leur poids d'eau bouillante ; par le refroidissement, le sulfate neutre cristallise en octaèdres, souvent gros et transparents. L'excès d'acide reste dans la liqueur, et, comme le sel est peu soluble dans l'eau acide, il en favorise la cristallisation complète. Le sel est insoluble dans l'alcool. D'après *Reiset*, on obtient le sulfate en précipitant, par une solution de chlorure, une solution bouillante de sulfate argentique, saturée à la température de l'ébullition ; on filtre la liqueur bouillante, et on la laisse refroidir : le sel cristallise d'abord en petits grains blancs, brillants, anhydres, et enfin en lamelles ou paillettes transparentes, contenant 1 atome d'eau de cristallisation, qui s'en va facilement et laisse les cristaux opaques. D'après *Reiset*, ce sel exige 32 parties d'eau à $+ 16^{\circ},5$ pour se dissoudre, et il se dissout dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante. Suivant *Peyrone*, il exige, pour se dissoudre, 50 à 60 fois son poids d'eau bouillante. On s'explique difficilement cette différence dans les résultats, d'autant plus que ce chimiste a préparé, par la méthode de *Reiset*, un sel ayant les mêmes propriétés.

Nitrate, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}^+\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + \text{PtNH}_2$. On l'obtient en précipitant la solution du chlorure par l'acide nitrique : il se forme des aiguilles blanches fines, qui, par le lavage à l'alcool, sont débarrassées d'un excès d'acide, et qui, par une nouvelle cristallisation dans l'eau, se changent en cristaux plus gros et plus réguliers. Ce sel ne renferme pas d'eau, et supporte $+ 200^{\circ}$ sans perdre de son poids et sans se décomposer. A une chaleur plus forte, il brûle comme de la poudre à canon. Il se dissout dans 10 parties d'eau bouillante, et il est insoluble dans l'alcool. Dissous dans l'acide nitrique chaud et traité par un peu d'alcool, il développe, suivant *Peyrone*, une vapeur qui irrite au plus haut degré les narines et les yeux, et qui, étant introduite dans une dissolution du même sel avec l'acide ni-

trique, donne naissance à un corps d'un bleu outremer. Dans la solution chauffée et mêlée d'alcool, il se précipite un corps jaune; mais on n'a, jusqu'à présent, analysé ni le corps bleu, ni le corps jaune.

Le carbonate s'obtient à plusieurs degrés de saturation. Lorsqu'on sature la solution aqueuse de la base avec du gaz acide carbonique, il se précipite une poudre blanche cristalline, qui est le *bicarbonate*. La liqueur contient encore une portion de ce sel en dissolution, de sorte que, par l'ébullition, il se dégage de l'acide carbonique; et, après la dessiccation à une douce chaleur, il reste une croûte saline, qui est le sesquicarbonate, ou composé de 1 atome de carbonate neutre et de 1 atome de bicarbonate. La dissolution de la base, exposée à l'air, attire assez promptement l'acide carbonique, et donne ainsi naissance à du carbonate neutre, qui, desséché dans le vide, donne, d'après *Reiset*, une masse saline.—Les bicarbonates alcalins précipitent d'une solution concentrée du chlorure, le bicarbonate de la base; mais on ne l'obtient guère ainsi à l'état de pureté.

On n'a pas encore étudié les autres oxysels de la base. *Peyrone* prétend que des acides moins puissants, ajoutés à une solution concentrée du chlorure, déterminent la formation de sels qui se précipitent, ou ne tardent pas à se déposer.

5. Sels de baryum.

Ces sels se distinguent par leur saveur désagréable, à la fois salée et amère. Leur propriété caractéristique est de donner, par l'acide sulfurique et les sulfates, un précipité blanc, entièrement insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique. Plusieurs sels de baryum sont vénéneux.

A. Sels halogènes de baryum.

Chlorure barytique (muriate de baryte), Ba Cl. On le prépare à l'aide du sulfate barytique, qu'on réduit par le charbon à l'état de sulfure de baryum, ou qu'on calcine avec du carbonate potassique. On dissout dans l'acide chlorhydrique le sulfure de baryum, qu'on obtient par le premier moyen, ou le carbonate barytique, qu'on obtient par le second; la dissolution est filtrée, puis éva-

porée jusqu'à siccité, et la masse qui reste est fortement calcinée dans un vase ouvert; par ce moyen, les sels étrangers, qui consistent principalement en sels de fer, sont détruits. On redissout le sel, et on le fait cristalliser. D'après *Bucholz*, on obtient aussi du chlorure barytique en faisant fondre du sulfate barytique naturel, réduit en poudre fine par la lévigation, avec la moitié de son poids de chlorure calcique préalablement calciné; la masse fondue est ensuite pulvérisée, et traitée par l'eau bouillante; en filtrant la liqueur rapidement, le sulfate calcique reste, et le chlorure barytique passe à travers le filtre; mais si on laisse les deux sels assez longtemps en contact pour que le gypse attire de l'eau de cristallisation, ils se décomposent. D'après *Duflos*, on obtient le chlorure barytique en mêlant intimement 15 parties de spath pesant broyé fin, 9 parties de chlorure calcique et $3\frac{1}{2}$ parties de charbon en poudre; calcinant le mélange au rouge dans un creuset, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique; retirant ensuite la masse au moyen d'une cuiller de fer, pour la remplacer, dans le creuset, par du mélange récent; pulvérisant la masse refroidie et la faisant bouillir avec de l'eau, qui laisse du charbon et du sulfure calcique, et dissout le chlorure barytique. On purifie ce sel par des cristallisations répétées.

Le chlorure barytique cristallise en feuilles ou en tables; sa saveur est âcre et désagréable; il ne s'altère pas à l'air, et quand on le calcine, il perd son eau de cristallisation, sans éprouver d'autre changement. Le sel cristallisé contient 14,75 pour cent ou 2 atomes d'eau de cristallisation. Son poids spécifique est 3,05. Le sel anhydre fond à la chaleur blanche, et se prend, par le refroidissement, en une masse transparente. Son poids spécifique est 3,7. 100 parties d'eau à zéro dissolvent 32,62 de chlorure barytique anhydre, et pour chaque degré au-dessus, 0,2711 partie. Quant au sel cristallisé, 100 parties d'eau en dissolvent 43,5 à + 15°; sa dissolution saturée à chaud bout, d'après *Legrand*, à 104°,4, et contient, sur 100 parties d'eau, 60,1 parties de sel anhydre, ou 70,36 parties de sel cristallisé. Le chlorure barytique se dissout moins bien dans l'eau mêlée avec de l'acide chlorhydrique, et il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, par lequel on peut le précipiter en assez grande quantité de sa dissolution aqueuse. Il est soluble dans l'esprit de vin; mais l'alcool anhydre n'en dissout que $\frac{1}{400}$ de son poids. — Si l'on introduit de la baryte

caustique dans du gaz acide chlorhydrique, la terre devient incandescente, et paraît brûler pendant que le chlore de l'acide se combine avec le baryum, et son hydrogène avec l'oxygène de la terre, pour produire de l'eau, qui se condense sur la paroi interne du vase dans lequel on fait l'expérience. Le chlorure barytique anhydre n'absorbe pas de gaz ammoniac.

Bromure barytique, BaBr. Ce sel cristallise plus difficilement que le sel précédent, avec lequel il est parfaitement isomorphe, et renferme 2 atomes ou 10,92 pour cent d'eau. Il est très-soluble dans l'eau, et, d'après *Hünefeld*, il se dissout aussi dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du chlorure; cependant ce dernier n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool concentré.

Iodure barytique, BaI. On l'obtient le plus facilement en dissolvant de l'iode dans l'alcool, et ajoutant peu à peu du sulfure barytique en poudre, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore; puis, on chasse l'alcool par la distillation, on filtre la liqueur, et on la fait cristalliser dans le vide. Il cristallise difficilement en aiguilles fines, qui se dissolvent tant dans l'eau que dans l'alcool. Quand on l'expose à l'air libre, une portion de l'iode se volatilise, il se forme du carbonate barytique et du suriodure de baryum brun, qui colore en brun l'eau dans laquelle on le dissout. Ce changement s'opère plus promptement quand on soumet ce sel à une légère calcination au contact de l'air; en vases clos, il n'éprouve aucune altération. Introduite dans du gaz acide iodhydrique, la baryte s'échauffe jusqu'au rouge, avec formation d'eau et d'iodure barytique.

Fluorure barytique, BaF. Le meilleur moyen pour le préparer est de faire digérer du carbonate barytique, récemment précipité, bien lavé et encore humide, avec un excès d'acide fluorhydrique; l'acide carbonique se dégage, et il reste du fluorure barytique sous forme d'une poudre blanche. L'acide retient en dissolution une petite quantité du sel, qui se dépose pendant l'évaporation, et offre de légères traces de cristallisation. Il se dissout, jusqu'à un certain point, dans l'eau, et quand on le lave, la quantité de sel recueillie sur le filtre diminue de plus en plus. Si l'on évapore les eaux de lavage, le fluorure barytique se dépose, sous forme d'une croûte à grains fins, au fond du vase et à la surface du liquide. Le fluorure barytique n'est pas décomposé par la chaleur rouge; il ne se combine ni avec de la base, ni avec de l'acide en

excès. Quand du fluorure barytique sec s'échauffe, lorsqu'on verse dessus de l'acide fluorhydrique, cela tient à la présence d'une certaine quantité d'acide silicique, qui est alors décomposé par l'acide fluorhydrique. Le fluorure barytique se dissout dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique.

Chlorure barytique et fluorure barytique. Ils forment ensemble un sel double, peu soluble, qui prend naissance quand on mêle du fluorure sodique ou potassique avec du chlorure barytique, ou quand on dissout le fluorure barytique dans l'acide chlorhydrique, et qu'on précipite la dissolution par l'ammoniaque caustique. Ce sel double est beaucoup plus soluble que le fluorure barytique; quand on évapore la dissolution, il se dépose en cristaux grenus. L'eau le décompose jusqu'à un certain point, car quand on le lave pendant longtemps sur un filtre, la dissolution se charge d'un sel dans lequel le chlorure barytique prédomine, tandis que celui qui reste sur le filtre contient une plus grande proportion de fluorure. Dans le sel double, le baryum est partagé également entre le fluor et le chlore, $= \text{Ba Cl} + \text{Ba F}$.

Fluorure borico-barytique, $\text{Ba F} + \text{BF}_3$. Pour le préparer, on ajoute à de l'acide hydrofluoborique étendu du carbonate barytique, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se dissoudre complètement. Si l'on en met une quantité plus grande, le sel formé se décompose en fluorure barytique et en acide borique. Pendant l'évaporation de la liqueur, il cristallise d'abord un peu d'acide borique qui se trouve ordinairement comme impureté dans l'acide hydrofluoborique; et quand la dissolution est arrivée jusqu'à consistance de sirop, le sel cristallise. Par le refroidissement, il forme de longues aiguilles; mais quand on continue l'évaporation, en exposant la liqueur dans un endroit chaud, il cristallise en prismes plats, rectangulaires, à quatre pans, dans lesquels les faces plus larges affectent assez souvent la même forme d'escaliers que les cristaux de sel marin. Les réactions de ce sel sont acides; mais sa saveur, au lieu d'être acide, est la même que celle des autres sels barytiques. A $+40^\circ$, il s'effleurit à la surface, et devient opaque; à l'air humide, il est déliquescent. Il se dissout dans l'eau sans la troubler. L'alcool le décompose; il dissout un sel acide, et laisse une combinaison blanche, pulvérulente, dont la composition n'est pas encore connue. Quand on le chauffe jusqu'au rouge, il se décompose, donne du fluorure borique, d'abord sous

forme liquide, puis à l'état de gaz, et laisse du fluorure barytique. Le sel cristallisé renferme 10,32 pour cent ou 2 atomes d'eau de cristallisation.

Fluorure silico-barytique, $3\text{BaF} + 2\text{SiF}^3$. Le meilleur moyen pour l'obtenir est de mêler une dissolution de chlorure barytique avec de l'acide hydrofluosilicique. La liqueur ne se trouble pas de suite; mais au bout de quelque temps le fluorure silico-barytique se précipite sous forme de petits cristaux microscopiques. Ce sel est si peu soluble, que presque tout le baryum se trouve précipité, et qu'il n'en reste que très-peu en dissolution dans l'acide chlorhydrique libre, qui n'augmente pas sensiblement la solubilité du sel. Si l'on mêle les deux dissolutions pendant qu'elles bouillent, et qu'on laisse lentement refroidir la liqueur, des cristaux qu'on obtient sont un peu plus grands, quoique toujours microscopiques. Ils forment des prismes terminés par des sommets très-longs. L'eau bouillante dissout une très-petite quantité de ce sel, qui cristallise en aiguilles déliées, quand on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Il ne contient point d'eau de cristallisation, et se décompose facilement quand on le chauffe jusqu'au rouge, en donnant naissance à du gaz fluoride silicique et à du fluorure barytique.

Cyanure barytique, Ba Cy . On le prépare en calcinant du cyanure ferroso-barytique dans une cornue; le cyanure ferreux est décomposé, tandis que le cyanure barytique se conserve sans altération. On l'obtient aussi en saturant l'acide cyanhydrique par la baryte. Ce sel est peu soluble dans l'eau; il réagit à la manière des alcalis, et la dissolution se couvre d'une pellicule de carbonate barytique, résultant de la décomposition qu'il éprouve par l'acide carbonique de l'air.

Rhodanure barytique, $\text{Ba C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. Il se forme quand on chauffe le cyanure ferroso-barytique avec du soufre. Ce sel est très-soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles brillantes, et s'humecte un peu à l'air. On l'obtient le mieux cristallisé dans l'appareil dessiccateur, où il commence à s'effleurir après la dessiccation. Les cristaux renferment 2 atomes ou 12,41 pour cent d'eau. Il fond par la chaleur, et devient facilement brun. Par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline.

Mellanure barytique, $\text{Ba C}^6\text{N}^6$. On l'obtient, d'après *Liebig*, sous forme d'une masse blanche floconneuse, en précipitant le sel

potassique par le chlorure de baryum. Il se dissout dans l'eau bouillante, et y cristallise, par le refroidissement, en aiguilles courtes, transparentes, qui renferment 6 atomes ou 24,174 pour cent d'eau, dont 5 atomes ou 20,87 pour cent s'en vont à $+130^{\circ}$.

B. *Oxyels de baryum.*

Sulfates barytiques. a. Sulfate neutre, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}$. La nature nous l'offre à l'état cristallisé; les minéralogistes le désignent par le nom de *spath pesant*. Obtenu par des moyens chimiques, il se présente ordinairement sous forme d'une poudre blanche. Le poids spécifique du sulfate naturel est de 4 à 4,47. Ce sel est insoluble dans l'eau, même quand celle-ci contient un acide libre; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. Il cristallise en aiguilles quand on laisse refroidir cette dissolution; et lorsqu'on ajoute de l'eau à cette dernière, il se précipite en totalité. Exposé à une violente chaleur blanche, le sulfure barytique se fond en un émail blanc; et quand on le calcine avec du charbon, il est réduit à l'état de sulfure de baryum. Les carbonates alcalins ne le décomposent qu'incomplètement, soit par la voie humide, soit par la voie sèche. Dans les analyses chimiques, on se sert souvent des sels barytiques pour évaluer la quantité d'acide sulfurique contenue dans une liqueur. Dans ce cas, il arrive assez souvent que le sulfate barytique précipité ne se dépose pas, et qu'il passe à travers le filtre quand on essaye de filtrer la liqueur. C'est ce qui a principalement lieu quand on le précipite d'une dissolution neutre à un certain degré de concentration; mais cela n'arrive jamais quand la liqueur est très-étendue, ou acide, ou qu'elle est très-concentrée. La présence d'un sel sodique contribue beaucoup à faire naître cet inconvénient. Une fois que le sulfate barytique est dans cet état, il est impossible d'y remédier, ni en y ajoutant un acide, ni en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et reprenant la masse par l'eau. L'acide fait bien coaguler le mélange; mais dès qu'on se met à laver le précipité, il passe à travers le filtre.

Il importe de noter que le sulfate barytique, étant précipité par voie de double décomposition, s'unit souvent à de petites quantités de sels dissous dans la liqueur, et que ces sels, bien que d'ailleurs ils soient solubles dans l'eau, ne s'enlèvent que difficilement par le lavage à l'eau ou par l'acide chlorhydrique. C'est ainsi qu'en précipitant des sulfates métalliques par le chlorure ba-

rytique, on obtient fréquemment du sulfate barytique, qui, après la calcination, présente des traces de coloration dues à l'oxyde métallique. *Mitscherlich* a démontré que le sulfate barytique, préparé en précipitant le nitrate barytique par le sulfate sodique, entraîne du nitrate sodique, dont on en trouve encore quelques centièmes après un lavage prolongé.

b. Bisulfate barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}^{\text{H}}$. C'est le sel qui se dépose d'une solution du sulfate neutre dans l'acide sulfurique concentré bouillant. Il peut contenir deux proportions d'eau différentes. Pendant le refroidissement de la solution bouillante, il se dépose sous forme d'une croûte, qui semble être composée de granules, mais qui est en réalité formée de prismes courts, transparents, contenant 1 atome d'eau; on peut les considérer comme composés de $\text{Ba}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$. Lorsqu'on abandonne l'acide, d'où le sel s'est déposé, dans un flacon ouvert de manière qu'il attire peu à peu l'humidité, on voit cristalliser un sel en aiguilles soyeuses, qui renferment 3 atomes d'eau, $= \text{Ba}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}} + 2\text{H}$. On débarrasse ce sel de l'acide liquide, en le mettant, dans l'appareil dessiccateur, sur une brique, qui absorbe le liquide. Les deux sels se décomposent, par l'humidité de l'air, en sulfate neutre et en acide sulfurique liquide; ils sont instantanément détruits par l'eau qu'on y verse.

Sulfate double barytique et sodique. D'après *Berthier*, on l'obtient en mêlant deux sels dans la proportion où tous les deux contiennent la même quantité d'acide, et faisant fondre le mélange à la chaleur du rouge blanc. Les sels se combinent alors, et fondent en un liquide transparent qui donne, en se figeant, une masse cristalline opaque. D'après le même chimiste, on obtient une combinaison analogue quand on mêle du sulfate barytique avec du carbonate sodique, ou du carbonate barytique avec du sulfate sodique, dans la proportion où les bases contiennent la même quantité d'oxygène, et qu'on expose le mélange à l'action du feu, de manière à le faire fondre. Après le refroidissement, ces combinaisons sont dures comme des pierres, opaques, d'un blanc nacré, et leur cassure est peu cristalline.

Sulfate barytique combiné avec le sulfate ammoniacal, $\text{NH}^{\text{H}}\ddot{\text{S}} + 2\text{Ba}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient, d'après *Jacquelin*, en mêlant une dissolution aqueuse de sursulfate ammoniacal avec de l'ammoniaque caustique, et immédiatement après avec du chlorure barytique, et

traitant enfin la liqueur par l'eau de baryte. Il se forme ainsi un précipité blanc, qui, si la liqueur est concentrée, ne tarde pas à prendre la forme d'aiguilles fines soyeuses; ces cristaux sont d'abord lavés par l'eau froide, puis par l'alcool. Le sel est anhydre; il est un peu soluble dans l'eau pure, mais il se dissout facilement et complètement dans l'acide chlorhydrique étendu. Cependant, au bout d'un temps assez court, la liqueur commence à se troubler par le sulfate barytique qui se dépose; la liqueur renferme alors en dissolution du sursulfate et du chlorure ammoniques. Chauffé dans un vase distillatoire, le sel sec commence à se décomposer à $+ 160^{\circ}$: il se dégage du gaz nitrogène, il se sublime du sulfide ammonique, et il reste du sulfate barytique. Traité par l'acide sulfurique chaud et concentré, le sel sec donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux.

En précipitant une solution aqueuse de sursulfate ammoniacal par une solution de sousacétate plombique, mélangeant le précipité lavé avec de l'eau, le décomposant ensuite par le sulfide hydrique, filtrant la liqueur acide et la saturant exactement par l'eau de baryte, on obtient, d'après *Jacquelain*, un sel très-soluble, qui, desséché dans le vide, cristallise en lamelles rectangulaires, partant d'un centre commun. Bouilli avec de l'hydrate potassique, il donne de l'ammoniaque, et, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, du sulfate barytique. On n'a pas fait d'expériences pour l'analyser.

Sulfate barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}$. Il est insipide et insoluble dans l'eau; mais il se dissout dans un excès d'acide sulfureux, et cristallise ensuite, par une évaporation lente, soit en prismes hexagonaux, soit en petits tétraèdres à angles obtus. Le sel est anhydre, et se conserve, à l'état solide, assez bien à l'air pour ne pas s'oxyder. Il décrépité par la chaleur.

Dithionate (hyposulfate) *barytique*, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}^{\ddot{\text{S}}}$. La manière de le préparer a déjà été indiquée page 473 du premier volume. D'après *Heeren*, le sel peut contenir deux proportions d'eau de cristallisation. Quand on abandonne sa dissolution à l'évaporation spontanée, elle donne des prismes à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces, qui contiennent 19,48 pour cent ou 4 atomes d'eau. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, en perdant la moitié de leur eau, sans se réduire en poudre ni changer de forme. Si, au contraire, le sel cristallise par refroidissement, il

forme des prismes quadrilatères presque droits, qui sont inaltérables à l'air, et se dissolvent dans 1,1 partie d'eau bouillante et dans 4,04 parties d'eau à $+ 18^{\circ}$. Ils contiennent 10,79 pour cent ou 2 atomes d'eau de cristallisation. Quand on chauffe l'hyposulfate barytique, il décrépite, donne de l'eau et de l'acide sulfureux, et laisse une quantité de sulfate barytique égale à 0,701 du poids du sel employé. — Quand on prépare ce sel, on est souvent obligé d'employer de grandes quantités d'hydrate barytique, pour décomposer le sulfate manganoux qui se forme par l'oxydation de l'acide sulfureux aux dépens de l'hydrate manganique. Ce dernier, qu'on trouve toujours mêlé avec le peroxyde de manganèse naturel, pouvant être décomposé par la digestion avec de l'acide nitrique concentré, il convient de réduire le peroxyde de manganèse en poudre fine par la lévigation, de le traiter ensuite par l'acide nitrique concentré, et de le laver avec soin avant de s'en servir pour saturer l'acide sulfureux; par ce moyen, on peut prévenir, à moins de frais, la présence de l'acide sulfurique dans la dissolution de l'hyposulfate manganoux.

Dithionite (hyposulfite) barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}$. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, qu'on obtient quand on ajoute de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure de baryum, ou qu'on expose cette dernière à l'air, où le sulfure s'oxyde peu à peu. Le sel cristallise en aiguilles transparentes, qui, d'après *H. Rose*, contiennent 6,73 pour cent ou 1 atome d'eau. Ce sel s'obtient le mieux en mêlant une solution de dithionite sodique avec une solution d'acétate barytique : il se précipite. On cesse d'ajouter du sel barytique lorsqu'il ne se produit plus de précipité; on étend ensuite la liqueur d'alcool, qui retient l'acétate en dissolution, tandis que le dithionite barytique se sépare complètement. On le lave ensuite avec de l'alcool aqueux, on le presse, et on le dessèche à une douce chaleur. Suivant *Rammelsberg*, il ne perd pas toute son eau de cristallisation à $+ 170^{\circ}$. Au-dessus de cette température, il perd encore une petite quantité d'eau, mais mêlée de soufre. Soumis à une calcination douce dans une cornue, il laisse une masse affaïssée d'un blanc jaunâtre, qui est une combinaison, ou seulement un mélange de 3 atomes de sulfate et de 2 atomes de sulfite barytique avec 1 atome de sulfure de baryum, $= \text{Ba} + 2\text{Ba}\ddot{\text{S}} + 3\text{Ba}\dot{\text{S}}$. Pendant cette opération, il ne se dégage ni du gaz sulfide hydrique, ni du gaz acide sulfureux.

Trithionate barytique, $\text{Ba S}^3 \text{O}^6$. Il se précipite en saturant l'acide trithionique par la baryte, sous forme d'une poudre blanche, un peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'acide nitrique.

Tétrathionate barytique, $\text{Ba S}^4 \text{O}^8$. On l'obtient en traitant le trithionite barytique par l'eau, et ajoutant ensuite de l'iode par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer par un excès d'iode. D'abord le sel se dissout très-prompement; mais à la fin il se prend en une masse, qu'on épuise par de l'alcool concentré, pour enlever l'iodure barytique et un excès d'iode; puis, on le presse bien et on le dessèche. On le dissout ensuite dans une très-petite quantité d'eau, on filtre la liqueur, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : le sel se dépose en beaux cristaux. On peut aussi mêler la solution aqueuse du sel avec un peu d'alcool, jusqu'à ce qu'elle commence à manifester un précipité; au bout de douze heures, le mélange dépose des cristaux très-réguliers, contenant 2 atomes ou 9,05 pour cent d'eau. Soumis à l'action de la chaleur, le sel se décompose : il donne de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre, pendant qu'il reste du sulfate barytique. On emploie le tétrathionate barytique pour obtenir l'acide tétrathionique : on précipite la baryte complètement par l'acide sulfurique. On s'en sert aussi pour la préparation d'autres tétrathionates, en le décomposant par le sulfate d'une autre base.

Nitrate barytique, Ba N . Il cristallise en octaèdres qui ne contiennent point d'eau de cristallisation, mais qui décrépitent fortement quand on les chauffe, et ne cessent de petiller quand ils sont totalement réduits en poudre. Ce sel ne s'altère pas à l'air. Son poids spécifique est 3,185. 100 parties d'eau en dissolvent 5 à zéro, 8 parties à $+15^\circ$, 17 à $+49^\circ$, et 29,6 à $+56^\circ$. La dissolution saturée à $+101^\circ,6$, qui est son point d'ébullition, contient 35,9 parties de nitrate barytique. L'eau mêlée d'acide nitrique dissout beaucoup moins de ce sel; de sorte qu'une dissolution neutre, qui ne donne plus de cristaux, en fournit encore quand on y ajoute de l'acide nitrique. Le nitrate barytique est tellement insoluble dans l'acide nitrique, que ce dernier ne dissout pas le carbonate barytique quand il n'est pas étendu de beaucoup d'eau. Il est insoluble dans l'alcool. Calciné dans une cornue de porcelaine, il donne de la baryte pure; chauffé jusqu'au rouge dans un creuset de platine, il laisse de la baryte contenant beaucoup d'oxyde platinique.

Nitrite barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{N}}$. On l'obtient le mieux en calcinant doucement le sel précédent, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz oxygène. On dissout ensuite la masse dans l'eau, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation. Il est bien plus soluble que le nitrate barytique, et forme, suivant *Mitscherlich*, des cristaux inaltérables à l'air.

Phosphates barytiques. a. Phosphate neutre, $\text{Ba}\ddot{\text{P}}$. Pour obtenir ce sel, on précipite une solution de chlorure barytique par le phosphate sodique ordinaire ou le P phosphate. Le précipité est cristallin et écailleux. Suivant *Chodnew*, ces écailles sont quadrilatères, si la précipitation se fait à froid, et à 6 côtés, si elle se fait à chaud. Ces cristaux renferment 1 atome ou 3,85 pour cent d'eau, qui ne s'en va pas à -300° , et qui ne s'élimine que par la calcination. Le phosphate neutre ainsi obtenu n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, et il s'en dissout une petite quantité pendant le lavage. D'après *Bischof*, 1 partie de sel exige 20500 parties d'eau pour se dissoudre. Il est, au contraire, très-soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus, qui le transforment en un sur-sel facile à dissoudre. Il faut remarquer, à cet égard, qu'il se dissout d'autant plus exactement dans ces acides, que ceux-ci sont plus étendus, parce que les acides précipitent généralement les sels barytiques de leurs dissolutions; c'est ainsi que, par exemple, l'acide nitrique, au degré de l'eau-forte ordinaire, décompose bien le sel et dissout l'acide phosphorique, mais laisse la majeure partie du nitrate barytique produit. Si on le mêle, au contraire, avec 10 fois son poids d'eau, 100 parties d'acide d'une densité primitive de 1,27 peuvent dissoudre 50 parties de phosphate barytique. L'acide acétique peut également dissoudre ce sel; mais il faut 400 parties d'acide de 1,032 densité pour dissoudre 1 partie de sel. L'acide sulfurique en sépare l'acide phosphorique à l'état de pureté. En versant goutte à goutte une solution de P phosphate sodique dans une solution de chlorure de baryum, on obtient du P phosphate barytique, qui se précipite sans aucun indice de structure cristalline, et qui se montre amorphe sous le microscope composé. Il contient 1 atome ou 3,85 pour cent d'eau.

Quand on mêle une solution d' P phosphate sodique neutre ou d'acide P phosphorique libre avec du chlorure barytique, il se dépose, d'après *Graham*, de l' P phosphate barytique neutre, $\text{Ba}\ddot{\text{P}}$, sous la forme d'un précipité floconneux, demi-gélatineux, qui se

dessèche en une masse claire et transparente. Il est complètement insoluble dans l'eau bouillante; cependant, à la faveur d'une ébullition prolongée, il commence à se dissoudre peu à peu; mais alors la dissolution contient du biphosphate, et précipite les sels argentiques en jaune.

b. Biphosphate barytique, $\text{Ba}^{\cdot}\ddot{\text{P}}^{\ddot{\cdot}}$. Si l'on fait digérer une dissolution d'acide phosphorique avec du phosphate barytique neutre, ce dernier se dissout; et, en évaporant la dissolution, on obtient un sel en cristaux blancs, qu'on retire de la liqueur et qu'on sèche sur du papier joseph. L'eau mère, qui a ordinairement la consistance d'un sirop, est de l'acide phosphorique presque exempt de baryte. Ce sel est inaltérable à l'air; sa saveur est légèrement acide, et tient en même temps beaucoup de celles des autres sels barytiques; il rougit le papier de tournesol, et se décompose quand on le met en contact avec de l'eau, qui dissout l'excès d'acide avec une petite portion de baryte, et laisse du phosphate barytique neutre. Exposé à une haute température, il entre en fusion, se boursoufle, et laisse une masse spongieuse qui ressemble à l'alun calciné; par cette calcination, le sel perd 11 pour cent de son poids ou 2 atomes d'eau.

c. Surphosphate barytique intermédiaire, $\text{Ba}^3\ddot{\text{P}}^{\ddot{\cdot}}$. Si l'on ajoute de l'alcool à la dissolution acide du sel précédent, dans l'acide phosphorique, avant qu'on la fasse cristalliser, il se forme un précipité blanc, volumineux, qui, après avoir été lavé à l'alcool, constitue un sursel particulier, dans lequel l'acide est combiné avec une fois et demie autant de base que dans le sel précédent. Après le lavage, il forme une légère poudre blanche, qui se gonfle au feu, quoique moins que le sel précédent, et laisse une poudre grise spongieuse. Il contient une quantité d'eau qui n'a pas encore été déterminée.

Sousphosphate barytique, $\text{Ba}^{\cdot}\ddot{\text{P}}^{\ddot{\cdot}}$. On l'obtient en précipitant une solution de chlorure barytique par le sousphosphate sodique. C'est une poudre blanche, granuleuse, insoluble, qui n'attire pas l'acide carbonique de l'air. Ce sel a une grande tendance à s'unir au phosphate barytique neutre, pour former un sel double. Lorsqu'on mêle une solution d'acétate barytique avec une solution de phosphate sodique, on obtient une liqueur acide, en même temps qu'il se forme un précipité, composé de $\text{Ba}^5\ddot{\text{P}}^{\ddot{\cdot}} = \text{Ba}^{\cdot}\ddot{\text{P}}^{\ddot{\cdot}} +$

$\text{Ba}^3\ddot{\text{P}}$. On obtient aussi le même précipité en versant goutte à goutte dans une solution aqueuse de biphosphate barytique, ou dans une solution de phosphate neutre par un peu d'acide chlorhydrique, une petite quantité d'ammoniaque caustique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Si l'on ajoute, au contraire, l'ammoniaque en excès, le phosphate neutre se dédouble en $\text{Ba}^3\ddot{\text{P}}$, mais jamais assez complètement pour que le précipité ne retienne une petite quantité du sel double non décomposé, dont la proportion varie suivant l'excès d'ammoniaque ou la température employés. C'est pourquoi, avant d'analyser ce précipité pour en déterminer la quantité de phosphore et d'acide phosphorique, il faut le calciner, le peser, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et en précipiter la baryte par l'acide sulfurique; en déterminant le poids du sulfate barytique obtenu, on connaît en même temps la quantité d'acide phosphorique qui s'y trouve.

Phosphate et nitrate barytiques. Ils forment un sel double, qu'on obtient en mêlant les dissolutions de nitrate barytique et de phosphate ammonique. Il se précipite sous forme d'une masse gélatineuse, très-difficile à laver, et qu'on doit exprimer. Quand on le fait bouillir, il se décompose en nitrate qui se dissout, et en phosphate qui reste.

Phosphite barytique. a. Phosphite neutre, $\text{Ba}^2\ddot{\text{P}}$. On l'obtient en mêlant le chlorure barytique avec du phosphite alcalin. La liqueur ne se trouble pas de suite; mais, au bout d'un jour ou de deux, elle dépose sur la paroi interne du vase une croûte demi-cristalline, qui s'effleurit à l'air sec. Ce sel contient 7,94 pour cent ou 2 atomes d'eau de cristallisation. Par la calcination, il est converti en phosphate neutre.

b. Biphosphite barytique, $\text{Ba}^2\ddot{\text{P}}$. On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide phosphoreux, et évaporant la dissolution à une douce chaleur. Il forme une masse sirupeuse, qui cristallise difficilement, qui, desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, donne des cristaux grenus, contenant, pour 2 atomes de sel, 5 atomes ou 14,51 pour cent d'eau. Soumise à l'action de la chaleur, la dissolution du sel cristallisé se décompose de manière qu'une partie du sel neutre se précipite en cristaux lamellaires, nacrés, pendant qu'il reste un sel acide dans la liqueur.

Hypophosphite barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{P}}$. Ce sel se forme quand on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate barytique, ou qu'on fait

digérer du phosphure de baryum avec de l'eau, et qu'on filtre la dissolution. D'après *H. Rose*, le sel cristallise facilement en beaux prismes d'un éclat nacré, très-flexibles, et inaltérables à l'air. On l'obtient surtout bien cristallisé, en mêlant bien la solution avec de l'alcool jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, et l'abandonnant au repos : le sel cristallise peu à peu. Ces cristaux renferment 3 atomes ou 18,88 pour cent d'eau, dont 1 atome ou 6,293 pour cent s'en vont à $+100^{\circ}$. L'élimination des deux atomes restants exige une température si élevée, que le phosphore se suroxyde aux dépens de l'eau. Lorsqu'on traite une solution aqueuse de ce sel par l'acide hypophosphoreux libre, il cristallise en tables carrées ; ces cristaux cependant sont le sel neutre, contenant 2 atomes seulement ou 13,44 pour cent d'eau ; c'est la même combinaison dans laquelle le premier sel a été changé par une température de $+100^{\circ}$. Lorsqu'on ajoute un morceau d'hydrate potassique à une dissolution d'hypophosphite barytique, et qu'on chauffe la liqueur, il se dégage du gaz hydrogène, pendant qu'il se forme un précipité de phosphite barytique. Quand on chauffe ce sel sec dans un vase distillatoire, il ne donne point d'eau, mais seulement du gaz phosphure d'hydrogène, et laisse du phosphate barytique.

Perchlorate barytique, $\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$. On l'obtient soit en dissolvant le carbonate barytique dans l'acide perchlorique, soit en employant le sel de zinc décrit plus loin, pour en précipiter l'oxyde au moyen de l'eau de baryte. Il cristallise, par l'évaporation de la liqueur, en longs prismes déliquescents à l'air. Il se dissout aussi dans l'alcool concentré.

Chlorate barytique, $\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$. On l'obtient en saturant l'acide chlorhydrique (préparé à l'aide du chlorate potassique et de l'acide hydrofluosilicique) par l'hydrate barytique, et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Le sel affecte la forme de prismes quadrilatères, se dissout dans quatre parties d'eau froide, et dans moins d'eau bouillante. Il contient 5,88 pour cent ou 1 atome d'eau de cristallisation. — *Chenevix*, qui le premier a préparé ce sel, faisait arriver du gaz chlore dans un mélange d'eau et d'hydrate barytique. Comme le chlorure et le chlorate barytiques ont la même solubilité, d'où il résulte qu'on ne peut les séparer par la cristallisation, il faisait bouillir le mélange avec du phosphate argentique et de l'acide acétique (la présence de cet acide est nécessaire, parce que le phosphate argentique contient un

excès de base); par ce moyen, le chlorure barytique fut décomposé en chlorure argentique et en phosphate barytique, sels qui se précipitent. Il est arrivé à *Vauquelin* qu'en répétant cette expérience, et faisant bouillir le mélange dans un creuset de platine, il y eut une explosion terrible, et le creuset fut entièrement détruit; heureusement il n'y eut personne de blessé. Il est probable que la masse précipitée pâteuse avait commencé à se dessécher au fond du creuset, et que l'explosion provenait de l'action qu'exerçait l'acétate sec sur le chlorate; car il est impossible que la masse ait fait explosion pendant qu'elle était liquide.

Chlorite barytique, $\text{Ba} \ddot{\text{Cl}}$. On l'obtient, d'après *Millon*, en saturant l'acide chloreux par l'hydrate barytique. On évapore rapidement la dissolution jusqu'à ce qu'il commence à s'y montrer une pellicule cristalline; on l'abandonne ensuite dans le vide sur l'acide sulfurique, pour faire cristalliser le sel. Par une évaporation lente, on l'obtient facilement mêlé de chlorure et de chlorate barytique. Il est anhydre; et, sous forme solide, il se décompose à $+ 255^\circ$ en un mélange de chlorure et de chlorate barytique.

Bromate barytique, $\text{Ba} \ddot{\text{Br}}$. On l'obtient le mieux en mêlant 100 parties de bromate potassique, dissous dans l'eau bouillante avec une solution également bouillante de 160 parties d'acétate barytique anhydre, ou 74 parties de chlorure barytique anhydre, et laissant refroidir la liqueur lentement: le sel peu soluble cristallise en petits prismes rectangulaires à quatre pans, contenant 1 atome ou 4,41 pour cent d'eau. Il en reste une très-petite quantité dans l'eau mère; on peut l'en retirer par l'évaporation. Sa dissolution exige 130 parties d'eau froide et 24 parties d'eau bouillante.

Periodates barytiques. a. Periodate neutre, $\text{Ba} \ddot{\text{I}}$. Il n'a pas encore été examiné. *b. Periodate quadribasique*, $\text{Ba}^5 \ddot{\text{I}} = \text{Ba} \ddot{\text{I}} + 4\text{Ba}$. On l'obtient en calcinant l'iodate barytique dans une cornue: 5 atomes de sel neutre donnent 18 atomes ou 11,853 pour cent de gaz oxygène, 4 atomes ou 41,625 pour cent d'iode, qui s'échappe du globe de la cornue, et 1 atome ou 46,522 pour cent du sel quadribasique. Il est blanc et insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique. Traitée par le nitrate argentique, cette solution donne un précipité jaune brun de sousperiodate argentique. *c. Sel sesquibasique*, $\text{Ba}^5 \ddot{\text{I}} = 2\text{Ba} \ddot{\text{I}} + 3\text{Ba}$. On l'obtient soit

en mêlant d'ammoniaque caustique le sel précédent dissous dans l'acide nitrique, soit en précipitant une solution de nitrate barytique par du periodate sodique; la liqueur devient par là acide. Le précipité est un peu gélatineux, et quelquefois jaunâtre. Après le lavage et la dessiccation, il renferme 5 atomes ou 5,677 pour cent d'eau, qui s'en vont à $+100^{\circ}$, quoique le sel commence déjà à $+100^{\circ}$ à donner de l'oxygène, pendant que l'acide passe à l'état d'acide iodique. Ces deux soussels ont été découverts et analysés par *Rammelsberg*.

Iodate barytique, $Ba\overset{..}{I}$. Il présente l'aspect d'une poudre blanche, très-peu soluble. On l'obtient en dissolvant de l'iode dans l'eau barytique; après l'évaporation, il devient farineux comme du carbonate calcique. D'après *Millon*, on obtient ce sel en plus grande quantité, en chauffant jusqu'à l'ébullition, dans une cornue de verre spacieuse, 80 parties d'iode, 75 parties de chlorate potassique, 1 partie d'acide nitrique, et 400 parties d'eau; dès que le dégagement du gaz chlore commence à devenir violent, on retire la cornue du feu, et on l'abandonne à elle-même. L'iode se convertit ainsi, en peu de minutes, en acide iodique. La liqueur refroidie est ensuite mêlée avec une solution de 90 parties de nitrate barytique, ou 70 parties de chlorure de baryum: l'iodate barytique se précipite; on le lave deux ou trois fois avec de l'eau froide qu'on y verse. On peut aussi obtenir l'iodate sodique par un de ces sels barytiques. Mais, quelle que soit la manière dont le précipité soit obtenu, il renferme toujours une petite quantité du précipitant, même lorsqu'on précipite l'acide iodique par l'eau de baryte; on ne peut pas l'en débarrasser par le lavage; c'est pourquoi on emploie une partie du précipité pour préparer de l'acide iodique, et on le fait bouillir avec la partie restante; on le lave après à l'eau bouillante. Lorsqu'on le dissout ensuite dans de l'acide nitrique un peu étendu et chaud, le sel cristallise, par refroidissement, en petits cristaux. Il contient 1 atome ou 3,57 pour cent d'eau de cristallisation. D'après *Rammelsberg*, il exige, pour se dissoudre, 1746 parties d'eau à $+15^{\circ}$, et 600 parties d'eau bouillante. Mis sur les charbons incandescents, il ne fond pas, mais il jette une lueur phosphorescente, et ne détone qu'incomplètement, parce qu'il ne fond pas. Par la distillation, il donne du gaz oxygène et de l'iodé, en laissant de l'iodate barytique quadribasique.

Carbonates barytiques. a. Carbonate neutre, Ba C̄. On le rencontre dans le règne minéral; les minéralogistes lui ont donné le nom de *witherite*. Il forme ensuite ordinairement une masse cristalline radiée. La forme fondamentale des cristaux est un rhomboèdre un peu obtus. Poids spécifique, = 4,301. On prépare artificiellement le carbonate barytique en mêlant 10 parties de spath pesant ou sulfate barytique naturel très-intimement avec 5 parties de potasse purifiée et 2 parties de charbon en poudre, et chauffant fortement ce mélange, pendant une heure, dans un creuset couvert : on lessive la masse charbonneuse par l'eau, qui dissout le sulfure potassique, et laisse le carbonate barytique mêlé de charbon en excès. On dissout ce carbonate dans de l'acide chlorhydrique étendu, on évapore la solution jusqu'à siccité, on calcine le sel, on redissout le chlorure barytique dans l'eau, on filtre la liqueur, et on la précipite par un carbonate alcalin. Le précipité est lavé à l'eau bouillante et desséché. Tel qu'on l'obtient par la précipitation, à l'aide d'un carbonate alcalin, il forme une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau; une partie en exige, pour se dissoudre, 4300 d'eau froide, et 2300 d'eau bouillante. Il est entièrement insoluble dans une liqueur chargée de sel. Il retient son acide carbonique à la plus forte chaleur. Le carbonate barytique est souvent employé dans l'analyse des minéraux alcalifères; pour cet usage, il faut le préparer à l'aide d'un nitrate barytique qui ait subi plusieurs cristallisations, et qu'on précipite ensuite par le carbonate ammonique. Quand, au moyen du chlorure barytique, on a précipité l'acide sulfurique contenu dans une liqueur, et qu'on veut que les sels restants soient exempts de baryte, il faut évaporer la liqueur à siccité, verser sur la masse saline une dissolution de carbonate ammonique, qui dissout les sels, et donne naissance à du carbonate barytique immédiatement insoluble.

b. Bicarbonate barytique, Ba C̄². On l'obtient en faisant arriver de l'acide carbonique dans un mélange d'eau et de sel neutre; ce dernier devient soluble en passant à l'état de bicarbonate, lequel ne peut être obtenu sous forme solide.

c. Sesquicarbonate barytique, Ba² C̄³. Il prend naissance quand on précipite un sel barytique par le sesquicarbonate potassique ou sodique. Il est beaucoup plus soluble que le sel neutre, et perd, par la calcination, un tiers de son acide carbonique.

Le carbonate barytique et le chlorure sodique, le carbonate

barytique et le chlorure barytique, ainsi que le carbonate barytique et le sulfate sodique, mêlés dans les mêmes proportions dans lesquelles les bases contiennent les mêmes quantités d'oxygène, se combinent facilement par la fusion, suivant les expériences de *Berthier*, et donnent, après la solidification, des masses blanches, demi-transparentes, qui offrent quelques traces de cristallisation, et dont la cassure est écailleuse.

Oxalate barytique. On obtient le sel neutre, $\text{Ba}\ddot{\text{C}}$, en précipitant un sel barytique par un oxalate neutre. Il est presque insoluble dans l'eau. Il renferme, suivant *Graham*, 1 atome ou 7,4 pour cent d'eau. On a dit qu'il se dissout dans l'acide oxalique libre, et qu'après l'évaporation de la liqueur il se dépose un sur-sel. Mais *Graham* révoque en doute l'existence d'un sel semblable.

Oxamate barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{C}} + \text{NH}^2\ddot{\text{C}}$. Il se précipite lorsqu'on sature l'acide oxamique par l'eau de baryte. Il est soluble dans l'eau bouillante, et s'y dépose, par refroidissement, en petits cristaux. S'il est jaunâtre, on peut enlever cette coloration en faisant bouillir la dissolution saline avec du charbon animal.

Mellitite barytique, BaC^4O^3 . Il se précipite sous forme d'une masse blanche, en mêlant l'acétate barytique avec une solution d'acide mellitique. Il se dissout dans un excès d'acide, et peut être obtenu cristallisé dans cette liqueur.

Mésoxalate barytique, BaC^3O^4 . On l'obtient d'après la méthode décrite tome I, page 613, pour la préparation de l'acide mésoxalique. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; mais il se dissout assez bien dans l'eau bouillante, d'où il cristallise ensuite en cristaux feuilletés un peu jaunâtres, contenant 1 atome ou 6,7 pour cent d'eau de cristallisation.

Rhodicate barytique. Il se précipite en rouge carmin quand on mêle la solution alcoolique de l'acide rhodique par une solution alcoolique de chlorure barytique. Il ne se dépose qu'au bout de quelque temps. Recueilli sur un filtre et desséché, il a un éclat métallique vert. Il est rouge de sang quand on l'obtient par la précipitation de la solution alcoolique de l'acide rhodique au moyen de l'eau de baryte; il est rouge foncé quand on le prépare en précipitant la solution aqueuse du rhodicate alcalin par le chlorure barytique. Il est insoluble dans l'eau.

Croconate barytique, BaC^5O^4 . Il se précipite sous forme d'une poudre jaune insoluble.

Borate barytique. C'est une poudre blanche, très-peu soluble dans l'eau, et qui se fond, à la chaleur rouge, en une masse vitreuse. L'acide carbonique donne, dans la dissolution, un précipité de carbonate barytique. En traitant le bi-, le quadri- et le sexborate potassique par le chlorure barytique, on obtient les combinaisons de baryte correspondantes, qui se précipitent. Ces combinaisons sont un peu solubles dans l'eau, et plus encore dans les dissolutions des sels ammoniques, ainsi que dans celle du chlorure barytique.

Silicate barytique. Il n'a pas été suffisamment examiné. Les combinaisons de l'acide silicique avec la baryte fondent difficilement, et sont opaques après le refroidissement. Si le mélange fondu renferme plus de deux tiers de baryte, il est décomposé par l'acide chlorhydrique.

Formiate barytique, $\text{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$. Il cristallise en prismes brillants, qui sont inaltérables à l'air, et se dissolvent dans environ 4 parties d'eau froide. *Richter* dit avoir obtenu ce sel à l'état efflorescent. Il est possible qu'à différents degrés de température on l'obtienne avec des proportions différentes d'eau, et qu'il soit efflorescent s'il renferme une quantité d'eau plus forte.

Acétate barytique, $\text{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$. Il cristallise en prismes qui s'effleurissent à l'air, mais conservent leur forme. Ils contiennent 6,6 pour cent ou 1 atome d'eau de cristallisation. Quand on fait cristalliser ce sel au-dessous de $+15^\circ$, il renferme, d'après *Mitscherlich*, 17,5 pour cent ou 3 atomes d'eau de cristallisation. Les cristaux ressemblent à ceux de l'acétate plombique, et s'effleurissent à l'air sec. L'acétate barytique se dissout dans 1,75 parties d'eau froide et 1,03 d'eau bouillante. 100 parties d'alcool froid en dissolvent une partie, et 100 d'alcool bouillant une partie et demie.

Sulfoformiate barytique (sulfacétate barytique de *Melsens*), $\text{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}+\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$. On l'obtient pendant la préparation de l'acide sulfacétique, tome I, page 669, en saturant cet acide, mêlé d'acide sulfurique, par le carbonate barytique. Il se dépose rarement, dans la liqueur, en cristaux réguliers; le plus souvent il forme des croûtes cristallines ou des écailles nageant çà et là; et même il se sépare à l'état pulvérulent. Une fois cristallisé, il est peu soluble dans l'eau froide, et il ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'eau bouillante. Il renferme 1 atome d'eau, qui peut être expulsé par la chaleur. Ce n'est qu'au-dessus de $+250^\circ$ que l'acide

commence à se décomposer. Le sel anhydre est encore moins soluble dans l'eau que le sel hydraté ; mais il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

Tartrate barytique, $\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Il est peu soluble dans l'eau ; un excès d'acide le rend un peu plus soluble. D'après *Dulk*, il contient 1 atome d'eau de cristallisation.

Tartrate potassico-barytique, $\text{K} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Il se produit quand on neutralise le surtartrate potassique, à l'ébullition, par le carbonate barytique. D'après *Dulk*, il forme une poudre peu soluble, et contient 2 atomes d'eau de cristallisation.

Tartrate barytique combiné avec de l'acide tartrique anhydre (tartralate et tartrélate barytiques de *Frémy*), $3\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$ et $\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Pour obtenir ces composés, on mêle les acides, immédiatement après leur dissolution dans l'eau, avec la baryte récemment précipitée et encore humide, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'effervescence ; puis on filtre immédiatement, et on mêle la liqueur avec de l'alcool : le sel se précipite sous forme d'une masse térébenthineuse, qui peut être desséchée à une douce chaleur, et se conserver ensuite intacte. Le premier de ces sels contient 3 atomes d'eau chimiquement combinée. Les deux sels se ressemblent d'ailleurs parfaitement par leur aspect ; ils se dissolvent facilement dans l'eau, mais la liqueur se trouble peu à peu, et laisse déposer du tartrate barytique, et il reste de l'acide tartrique hydraté en dissolution. Par la chaleur, ce changement s'opère très-rapidement.

Tartrate sodico-barytique, $\text{Na} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On l'obtient en précipitant une dissolution de tartrate sodico-potassique par du chlorure barytique. Le sel double précipité est très-peu soluble dans l'eau, et contient, d'après *Dulk*, 2 atomes d'eau de cristallisation.

Succinate barytique, $\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{Sc}}$. Il s'obtient immédiatement par voie de double décomposition dans une solution concentrée ; mais le précipité ne se forme qu'au bout de quelques instants, si la liqueur est étendue. Le précipité est grenu, et ne renferme pas d'eau chimiquement combinée. Il est soluble dans l'eau contenant de l'acide succinique, et s'y dépose, par évaporation, sous forme de grains, sans fixer d'acide libre. Il supporte une chaleur de $+ 200^\circ$ sans se décomposer.

Sulfosuccinate barytique, $2\text{Ba} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{Ba} \text{C}^8 \text{H}^6 \text{O}^5$. Il se précipite en

blanc lorsqu'on mêle l'acide sulfosuccinique avec de l'acétate barytique, ou quand on mêle le sel potassique avec du chlorure barytique. Le sel ne renferme pas d'eau. Encore humide, il se dissout jusqu'à un certain degré dans l'acide acétique; mais une fois desséché, il s'y dissout peu. Il se dissout, au contraire, dans son propre acide; et cette dissolution donne, par l'évaporation, des cristaux, dans la composition desquels *Fehling* (qui a découvert ces sels) admet 1 atome de baryte pour 1 atome d'acide copulé, $\equiv \text{Ba}\ddot{\text{S}} + \text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5\ddot{\text{S}}$.

Euchronate barytique, $\text{Ba}^2\text{C}^{12}\text{N}^2\text{O}^6$. L'acide ne précipite pas la dissolution de chlorure barytique. Mais, par l'addition de l'ammoniaque, le sel se dépose sous forme d'une poudre cristalline jaune. Chauffé jusqu'à $+230^\circ$, il perd 5,7 pour cent ou 2 atomes d'eau.

Cyanate barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{y}}$. On obtient ce sel quand on fait arriver du gaz cyanogène dans de l'hydrate barytique délayé dans de l'eau; il se forme en même temps du cyanure barytique, que l'on décompose ensuite par un courant de gaz acide carbonique. On filtre la liqueur pour la séparer du carbonate barytique, on la concentre par l'évaporation, et on y ajoute de l'alcool, qui précipite le cyanate barytique sous forme de petits cristaux prismatiques. On obtient aussi ce sel par le mélange des solutions concentrées de cyanate potassique et d'acétate barytique, suivi d'une addition d'alcool. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à chauffer jusqu'à fusion du cyanurate barytique dans une cornue; la masse fondue restante est du cyanate barytique. La dissolution de ce sel est décomposée, par l'évaporation, en carbonate barytique et en ammoniaque.

Cyanurénate (cyanurate) barytique, $\text{Ba}^2\text{C}^6\text{H}^6\text{N}^6\text{O}^6$. On l'obtient en mêlant une solution bouillante d'acide cyanurique avec de l'eau de baryte, sans que l'acide soit complètement saturé. Le sel se dépose peu à peu en petits prismes brillants. Ceux-ci ne perdent, d'après *Woehler*, 8,7 pour cent d'eau qu'à $+250^\circ$.

Quand on traite la solution bouillante de l'acide cyanurique par un excès d'eau de baryte, il se précipite un sel grenu, qui perd 6,3 pour cent d'eau à $+200^\circ$, et qui, au delà de cette température, commence à se décomposer. D'après *Liebig*, il faudrait représenter la composition du premier sel par $\text{Ba}^2\text{Cy}^3\text{O}^3 + 4\text{H}$; dont la moitié d'eau s'en va à $+250^\circ$. Ces données paraissent dou-

teuses; en effet, le premier sel retient, à $+250^{\circ}$, un atome d'eau de plus que n'en peut retenir le dernier à $+200^{\circ}$.

Séléniate barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}$. Il n'est pas plus soluble dans l'eau que le sulfate. L'acide sulfurique ne le décompose pas complètement. L'acide chlorhydrique le transforme, à l'aide de l'ébullition, en sélénite barytique, qui est décomposé par l'acide sulfurique. Chauffé dans un courant rapide de gaz hydrogène, il passe, avec ignition, à l'état de séléniure barytique.

Sélénite barytique. a. Sélénite neutre, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}$. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, qui est sans action sur la couleur du papier de tournesol rougi, et qui se dissout dans les acides sélénieux, chlorhydrique et nitrique. Le sel ne fond pas à la température à laquelle le verre entre en fusion, et il ne paraît pas contenir de l'eau combinée.

b. Bisélénite barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}^2$. On l'obtient en dissolvant du carbonate barytique dans l'acide sélénieux, tant qu'il se produit de l'effervescence. Quand on évapore la dissolution, le sel cristallise en petits grains ronds, qui sont composés de rayons concentriques, et dont la surface est quelquefois polie. Quand la dissolution ne renferme pas le moindre excès d'acide, à l'exception de celui qui entre dans la composition du bisélénite, on obtient, par l'évaporation spontanée, une masse saline, grenue, confuse, d'un blanc d'émail, qui se redissout très-lentement dans l'eau. En ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution de ce sel, on obtient un précipité de sélénite neutre.

Tellurate barytique. a. Tellurate neutre, $\text{Ba}\ddot{\text{T}}\ddot{\text{e}}$. On l'obtient en précipitant un tellurate neutre à l'aide du chlorure barytique. Volumineux dans le premier moment, il ne tarde pas à se déposer sous la forme d'un précipité blanc et lourd, qui forme une poudre blanche après la dessiccation. Cette propriété distingue le tellurate neutre, non-seulement du tellurite, mais encore du bitellurate et du quadritellurate, sels dont il suffit d'ajouter une très-petite quantité au tellurate, pour lui ôter la propriété de s'affaisser, comme je viens de le dire. Il est un peu soluble dans l'eau, de sorte qu'il ne se précipite pas d'une dissolution très-étendue. L'eau bouillante le dissout davantage, sans qu'on puisse toutefois le faire cristalliser par ce moyen. Il est très-soluble dans l'acide nitrique, qui le décompose complètement. L'ammoniaque caustique ne lui fait

pas éprouver la moindre décomposition. Il contient 14,08 pour cent ou 3 atomes d'eau, qui ne s'en dégagent qu'au-dessus de +200 degrés.

b. Bitellurate barytique, $\text{Ba}^2\ddot{\text{Te}}^2$. On l'obtient en précipitant les sels barytiques au moyen du bitellurate sodique. Il forme une masse floconneuse, d'un grand volume, dépourvue de la propriété de s'affaisser, et beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel précédent. Par le lavage, il se décompose en un sel plus acide dissous dans de l'acide tellurique libre, et en tellurate neutre, qui reste sur le filtre avec le sel non décomposé. Il contient 9,63 pour cent ou 3 atomes d'eau.

c. Quadritellurate barytique, $\text{Ba}^4\ddot{\text{Te}}^4$. Le sel sodique correspondant le précipite de la dissolution d'un sel barytique. Il est plus soluble et plus volumineux que les sels précédents. Il est soluble dans l'acide acétique. Ce sel est jaune à chaud, et blanc à froid.

Tellurite barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{Te}}$. Obtenu par la voie humide, il forme un précipité blanc, volumineux, et soluble dans une grande quantité d'eau. Si l'on fait fondre ensemble des quantités pesées d'acide tellureux et de carbonate barytique, l'acide carbonique est expulsé complètement, et la masse se réduit, au rouge complet, en un liquide jaune, qui devient blanc et cristallin en refroidissant, et qui est le tellurite barytique préparé par la voie sèche. L'eau bouillante n'en dissout que très-peu; cependant elle en dissout assez pour réagir à la manière des alcalis, et pour se troubler en absorbant l'acide carbonique de l'air.

Quadritellurite barytique, $\text{Ba}^4\ddot{\text{Te}}^4$. Il fond à une chaleur rouge à peine visible, et il se prend, par le refroidissement, en un verre limpide et incolore. On l'obtient, par la voie humide, en traitant le sel neutre par l'acide nitrique très-étendu.

Arséniate barytique. a. Sel neutre, $\text{B}^2\ddot{\text{As}}$. On l'obtient en versant goutte à goutte une dissolution d'arséniate sodique cristallisé dans une dissolution de chlorure barytique. Le précipité qui se forme d'abord disparaît; mais bientôt la combinaison neutre se précipite sous forme d'une masse cristalline, écaillée. Ce sel est peu soluble; cependant, quand on le lave pendant longtemps, il se dissout sensiblement, ce qui tient à ce que l'eau le décompose en sel acide, qui se dissout, et en sous-sel, qui reste. Il contient de l'eau, dont la quantité s'élève à 4 atomes ou à 11,82 pour

cent. Si, au lieu de verser la dissolution du sel sodique dans celle du chlorure barytique, on fait le mélange en sens inverse, il se forme dans la liqueur du surarséniate barytique, et on obtient un mélange de sousarséniate barytique et d'arséniate neutre.

b. Biarséniate barytique, $\text{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. On le prépare en saturant de baryte l'acide arsénique, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. On peut obtenir ce sel sous forme cristalline, et il se dissout facilement dans l'eau.

c. Sousarséniate barytique, $\text{Ba}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient en précipitant le sousarséniate sodique par du chlorure barytique.

Placé dans les mêmes circonstances que le phosphate barytique, l'acide arsénique donne une combinaison qui se compose de $\text{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \text{Ba}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$, et qui est tout aussi peu sûrement convertie en $\text{Ba}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ par un excès d'ammoniaque.

Arséniate barytique ammoniacal, $\text{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \text{NH}^3$. On l'obtient, d'après *Baumann*, en dissolvant de l'arséniate barytique dans un peu d'acide nitrique, précipitant la solution par de l'ammoniaque en excès, et laissant le précipité volumineux dans la liqueur jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une poudre cristalline. Vu sous le microscope, il se montre formé de prismes ou d'aiguilles. Il contient, outre 1 équivalent ou 14,33 pour cent d'ammoniaque, 2 atomes ou 14,65 pour cent d'eau.

Arsénite barytique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Antimoniate barytique, $\text{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. Il se précipite en flocons volumineux, lorsqu'on mêle une solution d'antimoniate potassique avec une solution de chlorure barytique. Le précipité est amorphe, et non granuleux. Suivant *Wackenroder*, il se dissout, jusqu'à un certain degré, dans le chlorure barytique, de manière qu'en versant goutte à goutte une solution d'antimoniate potassique dans une solution de chlorure barytique, le précipité qui se forme se redissout longtemps après dans la liqueur. Par l'évaporation, cette liqueur laisse déposer à sa surface l'antimoniate barytique sous forme de grains. Le sel n'est pas décomposé par l'acide carbonique de l'air.

En faisant fondre de l'antimoniate antimonique avec du carbonate potassique, et dissolvant le résidu (après que l'excès de po-

tasse en a été enlevé par l'eau froide) dans l'eau bouillante, et filtrant la solution chaude dans une solution également bouillante de chlorure barytique, on obtient, outre l'antimoniote barytique floconneux, une multitude de petites aiguilles plates, d'un éclat d'argent, qui sont l'antimoniote barytique ou la combinaison de $\ddot{S}b$ avec la baryte. Les acides étendus en enlèvent la baryte, et laissent l'acide antimonieux ou l'oxyde antimonique, ce qui est la même chose.

Chromate barytique, $Ba\ddot{C}r$. Il forme une poudre jaune, insoluble dans l'eau, qui se dissout tant dans l'acide chromique que dans l'acide nitrique.

Vanadate barytique. a. Sel neutre, $Ba\ddot{V}$. Il est jaune au moment où il prend naissance, et se précipite sous forme d'une masse gélatineuse. Peu à peu il se contracte, et devient blanc. On ne peut le laver sans perte, car il est légèrement soluble dans l'eau froide, et cette dissolution évaporée couvre le verre de petits grains cristallins blancs. A la chaleur rouge, il entre en fusion.

b. Bivanadate barytique, $Ba\ddot{V}^2$. On le prépare en mêlant une dissolution de chlorure barytique avec du bivanadate potassique, et y ajoutant de l'alcool. Le bivanadate se précipite alors sous forme d'une poudre jaune, qui, lorsqu'on remue le liquide, paraît composée de petites écailles brillantes. Il n'est pas très-soluble dans l'eau, et donne, par l'évaporation spontanée, de petits cristaux jaunes orangés. L'acide sulfurique ne décompose pas entièrement le vanadate barytique. Pour que la décomposition soit complète, il faut faire fondre le sel, à l'aide de la chaleur rouge, avec du bisulfate potassique.

Molybdate barytique, $Ba\ddot{M}o$. Il se précipite en flocons blancs, qui ne tardent pas à se réduire en une poudre farineuse, blanche. Par la calcination, il devient bleu. Il se dissout dans les acides nitrique et chlorhydrique, et se dépose sous forme d'une croûte cristalline quand ces acides se vaporisent lentement. Le *sousmolybdate*, $Ba^2\ddot{M}o$, s'obtient, d'après *Heine*, en précipitant une solution du sel neutre dans l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque en excès. Le précipité floconneux qui se forme d'abord se réunit en une croûte cristalline, qui s'attache fortement au verre. Il renferme 1 atome ou 4,88 pour cent d'eau.

Tungstate barytique, $Ba\ddot{W}$. Poudre blanche insoluble dans l'eau,

Tantalate barytique. Il est produit quand on fait digérer un mélange de chlorure barytique et d'ammoniaque avec de l'acide tantalique aqueux. C'est une poudre blanche insoluble.

Stannate barytique, Ba Sn. Il se précipite sous forme d'une poudre pesante grenue, lorsqu'on mêle une solution de chlorure barytique avec une solution de stannate potassique. Il contient, suivant *Moberg*, 6 atomes ou 26,29 pour cent d'eau.

Uranate barytique (biuranate), Ba U². Il se précipite quand on verse goutte à goutte du nitrate uranique dans de l'eau de baryte, ou lorsqu'on précipite un mélange de nitrate uranique et de nitrate barytique par l'ammoniaque. La combinaison est jaune et hydratée; mais, par la calcination, elle perd son eau, et devient rouge brique. Quant à la manière dont elle se comporte par la calcination dans du gaz hydrogène, voyez tome II, page 739.

Manganate barytique. On le prépare soit en calcinant le nitrate barytique avec de l'oxyde manganique, soit en faisant fondre du chlorate potassique avec de l'hydrate barytique, dissolvant du suroxyde manganique broyé fin dans le mélange en fusion, et traitant la masse refroidie par l'eau, pour en extraire le chlorure potassique. Il forme une poudre d'un vert foncé, qui est insoluble dans l'eau. D'après *Mitscherlich*, on peut faire cristalliser ce sel en mêlant une solution de permanganate potassique avec de l'eau de baryte, et en abandonnant le mélange dans un vase couvert et à moitié rempli. Il se forme peu à peu de petits cristaux verts de ce sel à la surface du liquide.

Permanganate barytique, Ba Mn³. Il forme des cristaux noirs et aciculaires, qui sont inaltérables à l'air.

Ferrate barytique, Ba Fe. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge, insoluble dans l'eau, lorsqu'on précipite un ferrate potassique par du nitrate barytique. Suivant *Denham Smith*, il est d'un rouge cramoisi, supporte le lavage, à l'abri du contact de l'acide carbonique de l'air, et peut ensuite être fondu à + 100°. Il renferme 1 atome ou 6,42 pour cent d'eau, qui peut être éliminé par une application ménagée de chaleur; le sel reçoit par là une couleur verdâtre. Soumis à une forte calcination dans un vase distillatoire, le sel anhydre prend une couleur gris clair, et cède une partie de son oxygène: la moitié de l'acide se change ainsi en oxyde ferrique. Lorsqu'on dissout ensuite le sel calciné

dans de l'acide nitrique, l'autre moitié développe aussi du gaz oxygène. Le sel calciné paraît être $2\text{Ba}^2\text{Fe} + \text{Fe}$.

C. Sulfosels de baryum.

Sulphhydrate barytique, BaH . Il est très-soluble dans l'eau; quand on évapore sa dissolution dans le vide, il cristallise en prismes incolores à quatre pans. Il est très-peu soluble dans l'alcool, de sorte qu'on peut faire cristalliser une dissolution aqueuse, en y ajoutant de l'alcool. Les cristaux de ce sel contiennent de l'eau de cristallisation; soumis à la distillation, ils abandonnent cette eau, et deviennent blancs. Au rouge naissant, ils perdent aussi le sulfide hydrique, et il reste une masse fondue d'un jaune foncé, qui devient blanche par le refroidissement. C'est du sulfure barytique. Le sulphhydrate s'effleurit à l'air, en passant à l'état d'hypo-sulfite et de sulfite.

Sulfocarbonate barytique, BaC . Il est peu soluble dans l'eau. Le sulfure barytique cristallisé se combine très-promptement avec le sulfide carbonique, et donne un sel non cristallisé, jaune citrin, qui recouvre la paroi interne du vase, et s'en détache facilement. La liqueur qui surnage ce dépôt est d'un jaune orangé. Le sel jaune se dissout aussi en jaune orangé dans l'eau. Si l'on verse sur ce sel une grande quantité d'eau à la fois, celle-ci prend une légère teinte rouge, coloration qui paraît provenir de l'action qu'exerce l'air contenu dans l'eau. La dissolution prend ensuite la couleur orangée ordinaire. Si on l'évapore dans le vide, elle laisse de petits cristaux transparents d'un jaune pâle. Si l'on fait tomber une goutte d'eau sur ce sel sec, il devient rouge au bout de quelques minutes; cette nuance disparaît par la dessiccation, et le sel est alors d'un jaune plus pâle.

Sulfurénate (sulfocyanhydrate) barytique, $\text{BaC}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{S}^2$. On le prépare de la même manière que le sel potassique, en remplaçant l'hydrate potassique par l'eau de baryte. Dans le vide, il se dessèche en une masse saline, irrégulière. Lorsqu'on mêle du sulfurénate potassique avec de l'eau de baryte, et qu'on évapore, d'une manière semblable, le mélange dans le vide, le sel barytique se dépose dans une eau mère d'hydrate potassique.

Sulfotellurite tribarytique, Ba^3Te . On le prépare en faisant bouillir le sulfure barytique avec le sulfide tellureux, et évaporant

la dissolution dans le vide. Il cristallise en prismes plats, quadrilatères, tronqués obliquement, qui sont volumineux, translucides, et de couleur jaune pâle. Ils se dissolvent très-lentement dans l'eau, et se conservent assez longtemps à l'air.

Sulfarséniate barytique. a. Le sel neutre, $\text{Ba}^2 \overset{33}{\text{As}}$, se dissout dans l'eau en toutes proportions, et se réduit, par la dessiccation, en une masse fendillée, d'un jaune citron, qui se redissout complètement dans l'eau. Si l'on dessèche ce sel de manière à chasser toute l'eau, il reprend, à l'air, la quantité d'eau avec laquelle il peut se combiner, et en même temps se gonfle un peu et se réduit en poudre.

b. Sulfarséniate sesquibarytique, $\text{Ba}^3 \overset{33}{\text{As}}$. Il ressemble tout à fait au sel neutre. On l'obtient en chauffant ce dernier jusqu'au rouge dans un vase distillatoire; du soufre et du sulfide arsénieux se subliment, et il reste une masse fondue, qui est brune après le refroidissement; cette masse se dissout facilement dans l'eau, en laissant une substance brune, et formant une dissolution qui se dessèche en une masse non cristalline, d'un jaune citron. — On obtient le même sel quand on mêle le sulfarséniate neutre avec une dissolution de sulfure de baryum. Une semblable dissolution ayant été évaporée dans le vide, se congela. On la laissa dans le vide jusqu'à ce que toute la glace fût évaporée, après quoi on obtint le sel sous forme de paillettes non cristallines, qui étaient transparentes, extrêmement fines, légères et volumineuses. Si l'on ajoute de l'alcool au sel neutre, il se précipite une masse blanche, caséuse, très-soluble dans l'eau, et qui paraît être le même sel contenant de l'eau en combinaison.

c. Bisulfarséniate barytique, $\text{Ba} \overset{33}{\text{As}}$. Il reste en dissolution dans l'alcool, qui donne, par l'évaporation, une poudre jaune, et laisse à la fin le sel neutre d'un jaune citron pur, ce qui prouve que le sulfide arsénique n'a pas été décomposé. La poudre jaune est insoluble dans l'eau; les acides la décomposent avec dégagement de gaz sulfide hydrique; elle paraît être un *sésulfarséniate*, $\text{Ba} \overset{33}{\text{As}}^3$.

Sulfarsénite barytique, $\text{Ba}^2 \overset{33}{\text{As}}$. Il forme un liquide presque incolore, qui se dessèche en une masse gommeuse, laquelle est d'une belle couleur rouge brunâtre quand elle est bien sèche. Il se redissout complètement dans l'eau, sans colorer celle-ci. L'alcool précipite de cette dissolution un soussel en flocons cristallins. On

peut aussi préparer ce sel en faisant digérer le sulfure arsénieux avec un excès de sulfure barytique. Il est peu soluble dans l'eau ; et quand on évapore la dissolution à l'air libre, elle laisse déposer des flocons blancs de soussel mêlés avec des cristaux transparents et microscopiques de sulfate barytique.

Hyposulfarsénite barytique. Poudre brun rougeâtre, insoluble dans l'eau.

Sulfantimoniate barytique. On l'obtient en dissolvant jusqu'à refus du sulfure antimonique récemment précipité dans une solution de sulfure ou de sulphydrate barytique ; on filtre ensuite la liqueur, et on la traite par l'alcool jusqu'à ce qu'elle commence à donner un précipité permanent. Au bout de quelque temps, elle laisse déposer le sel barytique en aiguilles blanches, groupées en étoiles, qui ne s'humectent pas à l'air, mais qui ne tardent pas à absorber de l'oxygène et à brunir. Ces cristaux se composent, d'après *Rammelsberg*, de $\text{Ba}^3\overset{33}{\text{Sb}} + 6\text{H}$. Ils renferment 10,434 pour cent d'eau.

Trisulfomolybdate barytique, $\text{Ba}\overset{33}{\text{Mo}}^3$. On le prépare en faisant bouillir le sulfure barytique avec un excès de sulfure molybdique pur. En filtrant la dissolution bouillante, et la recevant dans un vase préalablement chauffé, elle donne, par le refroidissement, une foule de petits cristaux brillants, d'un jaune orangé. Recueillis sur du papier, ces cristaux se réduisent en une poudre farineuse, brillante, d'un jaune orangé ; exposés à une douce chaleur, ils perdent de l'eau, et deviennent rouges. L'acide chlorhydrique concentré ne les décompose pas à froid ; l'acide étendu les attaque plus facilement. La dissolution d'où ces cristaux se sont déposés donne, par l'évaporation, encore une petite quantité du même sel, et se dessèche ensuite en une masse translucide, fendillée, nullement cristalline, et d'un rouge foncé, qui est la combinaison neutre, $\text{Ba}\overset{33}{\text{Mo}}$.

Hypersulfomolybdate barytique, $\text{Ba}\overset{333}{\text{Mo}}$. Il est insoluble dans l'eau, et se précipite quand on mêle une dissolution du sel potassique avec du chlorure barytique. Le précipité est d'un jaune orangé tirant sur le rouge. Il ne se dissout pas dans l'eau bouillante, mais devient d'un rouge cinabre par l'ébullition, et se dépose difficilement au fond du vase. Dans cet état, il n'est pas altéré par l'acide chlorhydrique.

Sulfotungstate barytique, Ba W̄. On l'obtient en délayant dans l'eau l'oxysel précipité encore humide, et faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans le mélange. Il se forme une dissolution jaune citrine, qui contient peu de sel, et laisse celui-ci, après l'évaporation spontanée, sur les parois du verre, sous forme d'un enduit jaune, cristallin. Si l'on dissout, à l'aide de l'ébullition, du sulfide tungstique récemment précipité, dans du sulfure barytique, on obtient une dissolution jaune qui se dessèche en une masse, sans aucune trace de cristallisation. Quand elle contient un excès de sulfide, elle donne un résidu brun, ayant l'apparence d'un vernis.

6. Sels de strontium.

Les sels de strontium se distinguent par la propriété qu'ils possèdent de donner une belle teinte rouge à la flamme de différents corps en combustion. Ainsi, la dissolution alcoolique d'un sel de strontium brûle avec une flamme rouge. De même que les sels de baryum, ils sont précipités par l'acide sulfurique; mais ils diffèrent de ceux-ci en ce qu'ils ne sont pas précipités par l'acide hydrofluosilicique. Leur saveur est âcre et amère.

A. Sels haloïdes de strontium.

Chlorure strontique (muriate de strontiane), Sr Cl. On l'extrait du sulfate strontique naturel par le même procédé qu'on emploie pour préparer le chlorure barytique à l'aide du sulfate. Il cristallise en longues aiguilles, qui s'humectent légèrement à l'air. Les cristaux contiennent $40\frac{1}{2}$ pour cent ou 6 atomes d'eau de cristallisation, qui se dégage par l'effet de la chaleur. Exposé à un feu violent, il fond en un émail blanc. Il se dissout dans les trois quarts de son poids d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Il est moins soluble dans une eau acide, de sorte qu'il est précipité en partie par l'acide chlorhydrique. A la température ordinaire, il se dissout dans 24 parties d'alcool anhydre et dans 19 parties d'alcool bouillant. L'alcool de 0,833 en dissout un sixième de son poids, et cette dissolution brûle avec une flamme rouge, surtout à l'aide d'une mèche de coton ou d'une substance semblable.

Chlorure strontico-ammoniacal, Sr Cl + 4N H³. C'est une pou-

dre blanche qu'on obtient en introduisant du chlorure strontique anhydre dans du gaz ammoniac; le sel se gonfle considérablement, et gagne 0,8452 en poids.

Bromure strontique, Sr Br. A l'instar du chlorure strontique, il cristallise en longues aiguilles, contenant 6 atomes ou 30,67 pour cent d'eau, qu'ils ne perdent pas à l'air sec, pas même sur l'acide sulfurique. Soumis à l'action de la chaleur, les cristaux fondent dans leur eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu, et laisse le sel sec. Il est fusible sans décomposition; il se dissout dans parties égales, ou dans moins encore d'eau froide; il est aussi un peu soluble dans l'alcool. Le bromure strontique anhydre absorbe un équivalent de gaz ammoniac, qui s'élève à 3,39 pour cent de la combinaison qui en résulte.

Iodure strontique, Sr I. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise. Après l'avoir évaporé jusqu'à siccité, on peut le fondre, à l'abri du contact de l'air, sans qu'il subisse d'altération. Il entre en fusion au-dessous du rouge. Calciné à l'air libre, il abandonne l'iode, et le strontium se change en strontiane par l'oxydation.

Fluorure strontique (fluaté de strontiane), Sr F. On le prépare comme le sel barytique. Il est très-peu soluble dans l'eau, et forme une poudre blanche. Il n'est pas dissous par un excès d'acide fluorhydrique, et celui-ci se trouble quand on y ajoute la plus petite quantité d'eau de strontiane.

Fluorure borico-strontique. Il est inconnu.

Fluorure silico-strontique, $3\text{SrF} + 2\text{SiF}^3$. Il s'obtient en dissolvant le carbonate strontique dans l'acide hydrofluosilicique. La dissolution évaporée donne, par le refroidissement, de gros cristaux qui affectent la forme de prismes courts, quadrilatères, pas tout à fait rectangulaires, et terminés par des sommets dièdres. Ils contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent par l'effet d'une douce chaleur, en devenant opaques et d'un blanc laiteux. Le sel n'est pas parfaitement soluble dans l'eau. Il exige, pour se dissoudre, un certain excès d'acide, sans lequel il laisse un soussel en non solution; cependant ce résidu insoluble est très-peu considérable. La solubilité du sel strontique, surtout à l'aide d'un excès d'acide même très-petit, et l'insolubilité presque complète du sel barytique, dans les mêmes circonstances, fournissent un excellent moyen, non-seulement de distinguer ces terres l'une de

l'autre, mais aussi de les séparer avec assez d'exactitude pour pouvoir en déterminer les quantités respectives.

Cyanure strontique. Il n'a pas été étudié.

Rhodanure (sulfocyanure) strontique, $\text{Sr C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. Il cristallise, par le refroidissement d'une solution très-concentrée, en prismes longs, minces et entrelacés; mais, par une évaporation lente dans l'appareil dessiccateur, il se prend en une masse saline mamelonnée. Le sel s'humecte à l'air, et contient 3 atomes ou 20,88 pour cent d'eau, qui ne s'en vont que lorsqu'il commence à se décomposer entre $+160^\circ$ et $+170^\circ$. Il est soluble dans l'alcool.

Mellanure strontique, SrC^6N^3 . On le précipite, par voie de double décomposition, dans des solutions médiocrement concentrées. Il est plus soluble dans l'eau que le sel barytique correspondant, de manière qu'une solution, saturée à la température de l'ébullition, se prend, par le refroidissement, en une bouillie de fines aiguilles.

B. Oxyels de strontium.

Sulfate strontique, $\text{Sr}\ddot{\text{S}}$. Dans le règne minéral on le rencontre assez souvent en cristaux réguliers. Le sulfate obtenu par des moyens chimiques est pulvérulent. Il exige, pour se dissoudre, 3600 parties d'eau bouillante, et reste en dissolution après le refroidissement. L'eau, tenant en dissolution du sel marin, en dissout une plus grande quantité encore. Mais le sel ammoniac n'augmente pas le pouvoir dissolvant de l'eau; l'acide sulfurique et les sulfates le diminuent. Il se dissout dans l'acide sulfurique bouillant, et se précipite de cette dissolution lorsqu'on y ajoute de l'eau. Exposé à une forte chaleur, il fond en une masse vitreuse; au chalumeau, sur du charbon, il est réduit à l'état de sulfure de strontium.

Quand on mêle le sulfate strontique avec le carbonate sodique, ou le carbonate strontique avec le sulfate sodique, dans la proportion où les bases contiennent la même quantité d'oxygène, et qu'on fait fondre le mélange, on obtient, d'après *Berthier*, une masse très-fusible, qui, en se solidifiant, devient dure, opaque et nacréée.

Sulfite strontique, $\text{Sr}\ddot{\text{S}}$. Il est presque insoluble et insipide. Humide, il se dissout dans l'acide sulfureux, et se dépose, par éva-

poration, en grains cristallins. Ceux-ci se changent lentement, à l'air, en sulfate.

Dithionate (hyposulfate) *strontique*, $\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}_2$. Il forme de gros cristaux lamellaires à 6 pans, contenant 4 atomes ou 22,5 pour cent d'eau. Il se dissout dans une partie et demie d'eau bouillante, et dans quatre parties d'eau à $+16^\circ$.

Dithionite (hyposulfite) *strontique*, $\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Il se forme quand on ajoute de l'acide sulfureux à une dissolution de sulfure strontique, jusqu'à ce que la liqueur soit incolore. Par l'évaporation, on obtient le sel en rhomboédres transparents. Par une évaporation lente, toute la masse saline se prend quelquefois en un seul cristal. L'alcool le précipite en petites aiguilles d'un éclat soyeux. Il ne s'altère pas à l'air; à $+50^\circ$ ou $+60^\circ$, il perd 31 pour cent ou 5 atomes d'eau de cristallisation, sans aucune autre altération. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide, et dans $1\frac{3}{4}$ parties d'eau bouillante. Calciné dans une cornue, il donne du soufre, et laisse une masse blanche pulvérulente, composée de $3\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 2\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{Sr}$. L'eau bouillante en enlève du sulfure strontique; l'acide chlorhydrique dissout le sulfite strontique avec dégagement d'acide sulfureux, pendant qu'il reste du sulfate strontique pur et sans mélange de soufre.

Nitrate strontique, $\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Il cristallise en octaèdres, par le refroidissement lent de la solution saturée à chaud; pendant la cristallisation, on voit quelquefois, dans l'obscurité, jaillir des étincelles. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide et dans $\frac{1}{2}$ partie d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool anhydre, ne contient point d'eau combinée, et ne s'altère pas à l'air. Quand on le chauffe, il petille, et perd une partie de l'eau interposée. Par un refroidissement considérable d'une solution saturée à $+20^\circ$, ce sel cristallise sous une tout autre forme; il contient alors 30 pour cent ou 5 atomes d'eau de cristallisation, et s'effleurit à l'air. A une température plus élevée, ce sel perd son acide, et la strontiane reste pure. Si l'on met un peu de sel sur la mèche d'une chandelle allumée, la flamme de celle-ci devient rouge.

Nitrite strontique, $\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Il donne des cristaux inaltérables à l'air.

Phosphate strontique, $2\text{Sr}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il est insoluble dans l'eau, insipide, et indécomposable par les alcalis; au chalumeau, il se fond

en un émail, et devient en même temps phosphorescent. Il se dissout dans un excès d'acide.

Phosphite strontique, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Si l'on dissout le carbonate strontique dans l'acide phosphoreux, et qu'on évapore la dissolution, on obtient un sel cristallisé. Ce sel est décomposé par l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude; il se forme un sel insoluble, probablement neutre, tandis que la liqueur devient acide, et contient en dissolution un sursel, qu'il est difficile de faire cristalliser.

Hypophosphite strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il se forme quand on fait bouillir du phosphore avec de l'hydrate strontique. Ce sel est très-soluble, et cristallise difficilement.

Perchlorate strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Par l'évaporation à l'aide de la chaleur, il cristallise en longs prismes, déliquescents, et solubles dans l'alcool concentré.

Chlorate strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. On le prépare comme le sel barytique. Il s'humecte à l'air, et se dissout facilement dans l'alcool. D'après *Wächter*, il cristallise, par la dessiccation lente d'une solution sirupeuse, en grosses pyramides, qui ne renferment pas d'eau et décrépitent par la chaleur.

Chlorite strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. On l'obtient, suivant *Millon*, en saturant l'acide chloreux par l'hydrate strontique. La solution est ensuite bouillie; elle supporte mieux que celle du sel barytique une évaporation lente, qui s'opère à la fin dans l'appareil dessiccateur. Le sel se prend en cristaux déliquescents à l'air. A $+200^\circ$, il se décompose en un mélange de chlorure et de chlorate strontiques.

Bromate strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}$. Il cristallise en longs prismes rhomboïdaux à arêtes latérales tronquées, contenant 2 atomes ou 5 pour cent d'eau; ces cristaux sont inaltérables à l'air, mais ils perdent leur eau environ à $+120^\circ$. Ils exigent 3 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Periodate strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$. On ne l'a pas encore examiné à l'état neutre. Le *sous-periodate*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$, s'obtient en résidu lorsqu'on calcine l'iodate strontique dans une cornue. Ce résidu est de 40,66 pour cent, et ressemble tout à fait au sel barytique correspondant.

Iodate strontique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$. Il est si peu soluble, qu'il se précipite par le mélange d'une solution d'iodate sodique avec une solution

de chlorure strontique. Si les deux solutions sont chaudes, le sel se précipite sous forme de poudre. Il contient alors 1 atome ou 3,96 pour cent d'eau. Si le mélange des solutions se fait à froid, l'iodate strontique se précipite sous forme de flocons, qui ne tardent pas à se transformer en petits cristaux, en apparence octaédriques, contenant 6 atomes ou 19,85 pour cent d'eau.

Carbonate strontique, $\text{Sr}\ddot{\text{C}}$. On le trouve quelquefois dans la nature. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *strontianite*. Assez souvent on le rencontre en prismes hexagonaux, transparents, de 3,605, poids spécifique. Il se dissout dans 1536 parties d'eau bouillante. Un excès d'acide le dissout facilement; et quand on chasse l'acide par l'évaporation, le carbonate neutre se dépose en aiguilles cristallines. Il conserve l'acide carbonique au feu; mais on peut l'obtenir à l'état caustique en le calcinant à un bon feu de forge soutenu, ou dans un courant de vapeur d'eau. Dans le dernier cas, on a pour résidu l'hydrate strontique. Au chalumeau, ce qui est cristallisé aux arêtes fond, et prend, par le boursoufflement, un aspect de chou-fleur, pendant qu'il attire de l'eau de la flamme pour se convertir en hydrate. Le carbonate strontique se rencontre en dissolution dans quelques eaux de source.

Oxalate strontique, $\text{Sr}\ddot{\text{O}}$. C'est une poudre blanche, insipide, qui exige, pour se dissoudre, 1920 parties d'eau bouillante. D'après *Thomson*, l'acide oxalique forme, avec la strontiane, un soussel; et, d'après *Moretti*, un sel acide assez soluble. *Bérard* dit, au contraire, que l'acide oxalique dissout très-peu de sel neutre.

Rhodicatè strontique. On l'obtient en précipitant la solution alcoolique de l'acide rhodique par le chlorure strontique. C'est, de tous les rhodicatès, celui qui est doué de la plus belle couleur; même préparé en précipitant le rhodicatè potassique par le chlorure strontique, il est d'un beau rouge, et devient vert par la dessiccation. Il est un peu soluble dans l'eau.

Croconate strontique, $\text{Sr}\text{C}^5\text{O}^4$. Il se dépose peu à peu en cristaux lamellaires, et se dissout faiblement dans l'eau.

Borate strontique, $\text{Sr}\ddot{\text{B}}$. Il est presque insoluble dans l'eau froide, et exige 130 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. La dissolution réagit à la manière des alcalis. Ce sel fond et se vitrifie au feu. *Sesborate*, $\text{Sr}\ddot{\text{B}}^6$. Il est également peu soluble, et se

précipite à l'état de poudre ; mais il se dissout dans une plus grande quantité d'eau.

Silicate strontique. Il n'a pas été examiné. Quand on fait fondre une partie d'acide silicique avec deux parties de strontiané, on obtient une masse que les acides décomposent.

Formiate strontique, $\text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\text{O}$. Il cristallise en prismes droits transparents, tronqués au sommet, contenant 4 atomes d'eau, qui s'en vont par la chaleur, en laissant le sel sous forme d'une poudre blanche.

Acétate strontique, $\text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\text{C}$. Il est très-soluble dans l'eau. A la température de $+ 15^\circ$, il donne, d'après *Mitscherlich*, des cristaux qui contiennent 4,23 pour cent d'eau, dont l'oxygène est à celui de la terre comme 1 : 2. Les cristaux qu'il forme à une température plus basse renferment 26 pour cent ou 4 atomes d'eau. Ces cristaux s'effleurissent à l'air. Il se dissout dans deux parties et demie d'eau froide.

Tartrate strontique, $\text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\text{r}$. Il se précipite en petits cristaux brillants, qui, d'après *Dulk*, contiennent 4 atomes d'eau, et se dissolvent dans 320 parties d'eau bouillante.

Tartrate strontico-potassique, $\text{K} \overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\text{r} + \text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\text{r}$. On l'obtient en neutralisant le sursel potassique par la strontiane ; et il constitue, d'après *Dulk*, une poudre très-peu soluble et blanche, qui contient 7 pour cent ou 2 atomes d'eau.

Tartrate strontico-sodique, $\text{Na} \overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\text{r} + \text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{T}}\text{r}$. D'après le même chimiste, ce sel est gommeux, et l'eau le dissout en toute proportion.

Succinate strontique, $\text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{C}$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, qui ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il est un peu soluble dans l'eau, et supporte une température de $+ 200^\circ$ sans se décomposer.

Sélénite strontique. Le sel neutre, $\text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{e}$, est une poudre blanche, insoluble. On obtient du bisélénite strontique, $\text{Sr} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{e}^2$, en faisant dissoudre du carbonate strontique dans de l'acide sélénieux, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Le sel se dépose, par une lente évaporation, sous forme d'une masse d'un blanc d'émail, qui n'est point cristalline ou l'est peu ; cette masse se dissout très-lentement, même dans l'eau bouillante. Le sel sec entre

en fusion quand on le chauffe, abandonne son eau, se gonfle ensuite, et se transforme en une masse poreuse, d'où l'on peut chasser l'excès d'acide par une calcination prolongée. Le résidu est du sel neutre, et ne fond pas.

Tellurate strontique, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{Te}}$. Il se précipite sous la forme d'une masse blanche et floconneuse, qui ne s'affaisse pas, mais se dissout par l'addition d'une plus grande quantité d'eau.

Le *tellurite strontique*, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{Te}}$, se comporte comme le sel barytique correspondant.

Arséniate strontique. Il se comporte comme le sel barytique.

Arséniate strontique ammoniacal, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{As}} + \text{NH}_3$. On l'obtient, suivant *Baumann*, en précipitant, par de l'ammoniaque en excès, une solution du sel neutre dans l'acide nitrique, et abandonnant la liqueur au repos. Le précipité, d'abord volumineux, se ramasse peu à peu en une poudre cristalline, formée de prismes minces rhomboïdaux et de tables diversement entrelacées. L'équivalent de l'ammoniaque y est de 19,56 pour cent. Le sel contient, en outre, 2 atomes ou 20,59 pour cent d'eau de cristallisation.

Arsénite strontique — Il est soluble dans l'eau.

Antimoniate strontique, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{Sb}}$. Il se précipite sous forme de flocons, qui se réunissent quelquefois en grains ou aiguilles fines. Ce sel est si peu soluble, qu'une solution de sulfate strontique est troublée par de l'antimoniate potassique.

Chromate strontique, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{Cr}}$. Précipité jaune pâle, soluble dans un excès d'acide chromique.

Vanadates strontiques. *a. Sel neutre*, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{V}}$. Ce sel est plus soluble dans l'eau que le précédent. Il ne se précipite pas quand on le prépare par double décomposition; mais si l'on abandonne le liquide à lui-même, le sel strontique se dépose peu à peu sur le verre, qu'il couvre de petits grains cristallins blancs, fort peu solubles dans l'eau. *b. Le bivanadate strontique* s'obtient et se comporte comme le sel barytique correspondant.

Molybdate et tungstate strontiques. Ils sont insolubles dans l'eau.

Stannate strontique, $\text{Sr}^{\cdot\cdot}\ddot{\text{Sn}}$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche.

C. *Sulfosels de strontium.*

Sulphhydrate strontique, Sr^{H} . On l'obtient, soit à l'aide du sulfure de strontium, soit à l'aide de l'hydrate strontique, quand on les dissout dans l'eau, par le moyen du gaz sulfide hydrique; en évaporant la dissolution dans le vide, le sel cristallise en gros prismes rayés, qui paraissent être quadrilatères. Ces cristaux se conservent plusieurs jours à l'air, quand ils ont été bien desséchés. Chauffé, le sel fond dans son eau de cristallisation, puis entre en ébullition, tandis qu'il se dégage du sulfide hydrique et des vapeurs d'eau; et quand le bouillonnement a cessé, il ne reste que du sulfure de strontium sous forme d'une poudre blanche.

Sulfocarbonate strontique, Sr^{C} . Il est plus soluble que le sel barytique, et sa dissolution, qui est d'un orange moins sombre, donne, par l'évaporation dans le vide, une masse saline d'une cristallisation rayonnée, d'un jaune citron, pâle et comme efflorescente. Humecté, ce sel passe instantanément au rouge brun; mais cette coloration disparaît à mesure qu'il sèche, et l'endroit humecté paraît ensuite d'un jaune encore plus pâle.

Sulfotellurite tristrontique, Sr^{Te} . On le prépare en faisant bouillir la sulfobase avec le sulfide. Évaporé dans le vide jusqu'à consistance de sirôp, il donne d'abord des signes de cristallisation, et se dessèche ensuite en une masse saline, jaune pâle, qui se redissout intégralement dans l'eau, et se conserve pendant quelque temps à l'air sans altération.

Sulfarséniate strontique, Sr^{As} . Il est très-soluble dans l'eau, et se comporte absolument comme le sel barytique. Quand on mêle sa dissolution avec de l'alcool, on obtient un précipité qui est ou sirupeux, ou blanc et pulvérulent, et consiste en un sous-sel, plus ou moins purgé de sel neutre. Le soussel est très-soluble dans l'eau, et possède les mêmes propriétés que le sel neutre.

Soussulfantimoniate strontique, Sr^{Sb} . Il se précipite sous forme d'un liquide oléagineux, lorsqu'on mêle du sulfide antimonique dissous dans de l'eau de strontiane avec une quantité suffisante d'alcool.

Sulfomolybdate strontique, Sr^{Mo} . Il se comporte tout à fait comme le sel barytique, tant à l'état neutre qu'à celui de sel acide.

Hypersulfomolybdate strontique, $\text{Sr}''\text{Mo}$. Il se comporte comme le sel barytique.

Sulfotungstate strontique, $\text{Sr}''\text{W}$. On peut l'obtenir facilement et en abondance, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers un mélange d'oxysel et d'eau. La dissolution est jaune, et donne des cristaux rayonnés d'un jaune citron. Avec excès de sulfide, il se présente sous forme d'un sirop brun et épais.

7. Sels de calcium.

Les sels de calcium ont une saveur amère, piquante, semblable à celle des sels barytiques. On reconnaît la présence de la chaux au moyen de l'acide oxalique, qui précipite cette terre même de dissolutions très-étendues. Dans les dissolutions concentrées, on peut la découvrir à l'aide de l'acide sulfurique, lequel y forme un précipité très-volumineux de gypse. Les sels de calcium solubles dans l'alcool colorent en rouge le bord de la flamme, comme s'ils contenaient en mélange un sel de strontium.

A. Sels haloïdes de calcium.

Chlorure calcique (muriate de chaux), Ca Cl . On le rencontre dans la nature, dissous dans l'eau de la mer et de différentes sources, qui ne contiennent point de carbonate potassique ou sodique. Le meilleur moyen de se le procurer est de traiter par l'eau le résidu calcaire, que les pharmaciens obtiennent dans la préparation de l'ammoniaque caustique, et de le neutraliser par l'acide chlorhydrique, ou bien de le laisser à l'air jusqu'à ce que l'excès de chaux soit séparé par l'acide carbonique. Ce qui reste à la fin est évaporé jusqu'à consistance de sirop, après quoi le sel cristallise, par le refroidissement, en prismes hexagonaux. Ces cristaux contiennent 49,12 pour cent ou 6 atomes d'eau. Le chlorure calcique a une saveur salée, amère, attire promptement l'humidité de l'air, et tombe en déliquium.

Les cristaux qu'on laisse, à la température de l'été, dans le vide sur l'acide sulfurique, perdent 4 atomes ou 33,75 pour cent d'eau; ils deviennent ainsi blancs, et présentent l'aspect du speckstein cristallisé. Ils sont alors $= \text{Ca Cl} + 2\text{H}$. Les 2 atomes d'eau qui restent s'en vont à $+ 200^\circ$.

Quand on le chauffe, son eau de cristallisation se vaporise avec

effervescence, et il se transforme en une masse blanche. A la chaleur rouge, il entre en fusion. Le sel fondu, exposé quelques instants à la lumière directe du soleil, paraît lumineux dans l'obscurité; et, comme *Homborg* a le premier observé ce phénomène, on a donné le nom de *phosphore de Homborg* au chlorure calcique fondu. Il doit être conservé dans un flacon sec et bien bouché. Quand on le mêle avec de l'eau, après l'avoir réduit en poudre, il réabsorbe son eau de cristallisation et dégage de la chaleur, puis se dissout et produit du froid. On s'en sert pour faire des mélanges réfrigérants, avec les précautions que j'ai indiquées en traitant du calorique. En raison de sa grande affinité pour l'eau, on s'en sert pour sécher des gaz humides, et pour débarrasser l'alcool des dernières portions d'eau qu'il renferme. Le sel est très-peu soluble dans l'eau. Sa solution saturée bouillante renferme, pour 100 parties d'eau, 325 de sel anhydre; son point d'ébullition est à $+179^{\circ},5$. D'après *Graham*, 10 parties d'alcool anhydre dissolvent 7 parties de chlorure calcique anhydre à $+80$ degrés. Par le refroidissement, il cristallise des feuilles rectangulaires, qui contiennent 59 pour cent d'alcool, en place de l'eau de cristallisation. Cette proportion d'alcool correspond à $3\frac{1}{2}$ atomes pour 1 atome de sel; mais il est probable que ce nombre fractionné résulte d'une erreur d'observation.

Le chlorure calcique absorbe le gaz ammoniac, et en même temps se gonfle beaucoup et tombe en poudre. Si l'on introduit le chlorure calcique saturé de gaz ammoniac dans du gaz chlore, il s'enflamme, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique, du gaz nitrogène et du sel ammoniac. L'ammoniaque se dégage quand on chauffe cette combinaison, ou qu'on l'expose à l'air, ou qu'on l'humecte légèrement. D'après *H. Rose*, 100 parties de chlorure calcique absorbent 118,96 parties d'ammoniaque, proportions qui donnent la formule $\text{Ca Cl} + 4\text{NH}^3$.

Chlorure calcique tribasique, $\text{Ca Cl} + 3\text{Ca}$. On obtient ce sel en faisant bouillir le précédent avec de la chaux, filtrant la dissolution toute chaude, et la laissant refroidir lentement; il se dépose alors de longs cristaux, étroits, plats et minces, qui contiennent 49 pour cent ou 15 atomes d'eau de cristallisation. L'alcool et l'eau décomposent ce sel, en dissolvant du chlorure calcique et laissant de l'hydrate de chaux.

Chromate de chlorure calcique, $\text{Ca Cl} + 2\ddot{\text{Cr}}$. Sel déliquescent.

Bromure calcique, CaBr . Il ressemble beaucoup au chlorure⁹ et forme un sel déliquescent, contenant de l'eau de cristallisation. Combiné avec une très-petite quantité d'eau, il peut s'unir à une plus grande proportion de brôme, qui lui donne une couleur jaune, et qui se sépare quand il vient à absorber plus d'eau. Si l'on mêle de l'hydrate de chaux avec un excès de brôme, et qu'on évapore cet excès dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'hydrate potassique, on obtient une masse compacte rouge cinabre, toujours alcaline, qui est une combinaison du calcium avec un nombre d'atomes encore inconnu de brôme. Quand on verse très-peu d'eau sur cette masse, elle devient jaune; plus d'eau la rend incolore; la liqueur prend une couleur jaune, qui ne tarde pas à disparaître. Cette liqueur blanchit les couleurs végétales tant qu'elle est jaune.

Bromure calcique basique. On l'obtient en faisant bouillir une solution de bromure calcique avec de l'hydrate calcique, la filtrant tandis qu'elle est encore bouillante, et la laissant refroidir. Le sel cristallise alors en aiguilles déliées, comme le chlorure. L'eau pure le décompose en bromure et en hydrate insoluble. Le bromure calcique fondu absorbe du gaz ammoniac, et tombe en une poudre blanche volumineuse, contenant 3 équivalents ou 34,14 pour cent d'ammoniaque.

Iodure calcique, CaI . C'est un sel déliquescent, qui retient l'iode quand on le calcine en vases clos, et l'abandonne lorsqu'on le chauffe à l'air libre, en donnant un résidu de chaux. L'iode en dissout en grande quantité dans une dissolution très-concentrée d'iodure calcique; et en évaporant ensuite la liqueur dans le vide, au-dessus d'un vase contenant du carbonate potassique, le sel cristallise en gros prismes noirs, striés, doués de l'éclat métallique. Ces cristaux correspondent à une des combinaisons supérieures de l'iode avec le potassium. Si l'on mêle de l'iodate calcique avec de l'iodure de calcium, une partie du calcium s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'acide iodique, et on obtient une combinaison brune, que l'on a regardée comme composée d'iode et de chaux, mais qui peut aussi bien être une combinaison (c'est-à-dire une sorte de sel basique) de la chaux avec le degré supérieur de combinaison d'iode et de calcium, qui vient d'être décrit. Il paraît qu'on obtient le même composé quand on triture un mélange d'iode et d'hydrate calcique.

Fluorure calcique (fluat de chaux), CaF . La nature le présente fréquemment, soit cristallisé en cubes ou en octaèdres, soit sous forme de masses cristallines, ou, plus rarement, sous celle de couches compactes. On le nomme généralement *spath-fluor*. Après avoir été chauffé doucement sur une plaque, il paraît très-lumineux dans l'obscurité, et finit par décrépiter, en perdant son eau interposée; alors il ne luit plus quand on le chauffe de nouveau. Cependant on rencontre dans la nature du spath-fluor qui ne devient pas lumineux par l'effet de la chaleur. Une modification de ce sel, qui a été trouvée à Nertschinsk en Sibérie, a la propriété de devenir lumineuse toutes les fois qu'on la chauffe, pourvu que la chaleur n'excède pas un certain degré; on lui a donné le nom de *chlorophane*, parce qu'elle répand une lumière verte. Si on l'expose pendant quelque temps à la lumière du soleil, il acquiert la propriété de donner dans l'obscurité, pendant assez longtemps, une faible lueur jaunâtre. De *Grotthuss*, qui a fait à ce sujet une série d'expériences intéressantes, a trouvé qu'en précipitant le spath-fluor, par l'ammoniaque, de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, le précipité séché possède la propriété de luire quand on le chauffe, si toutefois le spath-fluor n'a pas perdu cette propriété avant d'avoir été dissous dans l'acide; mais, dans ce dernier cas, c'est-à-dire quand il ne jouissait plus de cette faculté, le précipité en était également dépourvu. Il serait difficile d'expliquer ce phénomène d'une manière satisfaisante. De *Grotthuss* assure qu'un spath-fluor qui a perdu la propriété de devenir phosphorescent, la reprend jusqu'à un certain point quand on fait passer quelques étincelles électriques immédiatement au-dessus de sa surface.

On trouve aussi du fluorure calcique dans les os des animaux, dans lesquels il entre pour un ou quelques millièmes de leur poids, principalement dans l'émail des dents. On le trouve, quoique en très-petite quantité, dissous dans l'urine de l'homme, en même temps que le phosphate calcique des os. Enfin, il y a quelques sources qui en contiennent, par exemple, l'eau minérale de Carlsbad.

Lorsqu'on veut se procurer ce sel par des moyens chimiques, on prend du carbonate calcique récemment précipité, et on le sature, tandis qu'il est encore humide, par de l'acide fluorhydrique exempt de silicium. Le sel qu'on obtient dans ce cas est aussi

grenu que le carbonate calcique, et peut être lavé facilement. Si, au contraire, on le précipite d'un sel calcique neutre par le moyen d'un fluorure soluble, on obtient une masse gélatineuse, qui reprend, même après avoir été séchée, son aspect de gelée, quand on verse de l'eau dessus, et qui ne peut guère être lavée, parce qu'elle obstrue les pores du papier. Cette gelée est si translucide, qu'on croit d'abord n'avoir obtenu qu'un précipité très-peu abondant. Vue par réfraction, elle paraît rougeâtre et opaline. L'ammoniaque caustique contribue à rendre la précipitation complète; mais si la dissolution contient un excès de sel calcique, le fluorure pourra se trouver mêlé de carbonate calcique. Le fluorure calcique naturel ou artificiel n'est pas décomposé, à une basse température, par l'acide sulfurique; mais il en est imbibé, devient parfaitement transparent, et forme un liquide épais, qui peut être étiré en fils. S'il contient en mélange de l'acide silicique, il se produit une effervescence due au dégagement du gaz fluorure silicique: il se forme du gypse, et la masse perd sa transparence. A $+40^{\circ}$, le fluorure calcique pur commence à être décomposé, et perd en même temps sa transparence. Si, avant que la décomposition s'opère, on ajoute de l'eau au mélange, le fluorure calcique se sépare, et la masse devient laiteuse. Les acides nitrique concentré et chlorhydrique ont aussi la propriété de donner cette transparence au fluorure calcique, mais sans que la liqueur devienne visqueuse. En y versant de l'eau, le mélange devient laiteux, et la liqueur filtrée ne renferme que très-peu de fluorure calcique en dissolution. Ce sel est très-peu soluble dans l'acide fluorhydrique, et la plus petite quantité de carbonate calcique qu'on ajoute à cet acide le rend trouble. Si, au contraire, on ajoute un peu d'un sel calcique à de l'acide fluorhydrique très-étendu, il ne se forme de précipité que quand on sature l'acide par un alcali. L'acide fluorhydrique forme un précipité de fluorure dans les dissolutions neutres et peu étendues de sels calciques. L'acide chlorhydrique, étendu et bouillant, dissout une petite quantité de fluorure calcique, que l'on peut ensuite obtenir, soit en le précipitant par un alcali, soit en évaporant l'acide libre. Par l'ébullition avec l'acide nitrique, le fluorure calcique est en partie décomposé. Plusieurs chimistes ont obtenu des dissolutions plus saturées de fluorure calcique dans les acides nitrique ou chlorhydrique; mais elles doivent leur existence à l'emploi d'un spath-

fluor silicifère, lequel forme un sel très-soluble dans les acides, le fluorure silico-calciq. Les hydrates potassique ou sodique ne décomposent le fluorure calciq. ni par la voie sèche, ni par la voie humide ; mais, par la voie sèche, ce sel est facilement décomposé par les carbonates de ces alcalis, surtout quand le spath-fluor employé a été préalablement soumis à la lévigation. Le meilleur moyen de préparer, à l'aide du spath-fluor, de l'acide fluorhydrique exempt de silicium, est, sans contredit, de décomposer d'abord le spath-fluor par le carbonate potassique ou sodique, afin de se procurer un fluorure à base alcaline exempt de silicium, puis de traiter celui-ci par l'acide sulfurique. D'après les expériences de *Scheele*, le fluorure calciq. n'est pas décomposé par la distillation avec du sel ammoniac, mais il l'est quand on le distille avec du sulfate ammonique.

Fluorure calciq. et sulfate calciq. Ils forment ensemble un sel double particulier, qu'on obtient en chauffant dans un creuset de platine un mélange d'une partie et trois quarts de gypse avec une partie de spath-fluor. La masse entre en fusion à la chaleur rouge, et donne un liquide tout à fait transparent, qui se solidifie par le refroidissement, et forme un émail. C'est pour cela que, dans les essais au chalumeau, on se sert de spath-fluor pour reconnaître le gypse, *et vice versa*. Dans les points de contact, les deux sels fondent avec la plus grande facilité ; mais, après quelques instants, l'acide sulfurique commence à être décomposé, et dès lors la masse produit une légère effervescence, devient moins fusible, forme des excroissances semblables aux choux-fleurs, et finit par devenir tout à fait infusible. Le fluorure calciq. se comporte de la même manière avec les sulfates barytique et strontique.

En faisant fondre deux parties de spath-fluor avec une partie de carbonate potassique, ou une partie du premier avec deux du second, on obtient, d'après *Berthier*, un liquide transparent, qui perd l'acide carbonique par un feu violent, et devient opaque. Après le refroidissement, la masse est légèrement cristalline et demi-translucide ; l'eau lui enlève du carbonate potassique, mêlé avec un peu de fluorure calciq.

Fluorure borico-calciq. (fluoborate de chaux), $\text{Ca F} + \text{BF}_3$. On le prépare en dissolvant le carbonate calciq. dans l'acide hydrofluoborique, sans cependant mettre assez de carbonate pour satu-

rer l'acide. En abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient d'abord des cristaux d'acide borique (qui se trouvait à l'état de simple mélange dans l'acide hydrofluoborique), après quoi le sel calcique se dépose sous forme d'un précipité gélatineux. Le fluorure borique, en dissolution concentrée, transforme le fluorure calcique artificiel en cette même masse gélatineuse, qui est dissoute quand on y ajoute plus d'acide. Desséchée, cette masse gélatineuse forme une poudre qui rougit le papier de tournesol, a une saveur acide, et est décomposée par l'eau, qui dissout un sel acide, et laisse un sel avec excès de fluorure calcique.

Fluorure silico-calcique (fluat de silice et de chaux), $3\text{Ca F} + 2\text{Si F}^3$. La meilleure manière de le préparer consiste à dissoudre le carbonate calcique dans l'acide hydrofluosilicique, et à évaporer la dissolution à une douce chaleur. On peut aussi l'obtenir en mêlant du spath-fluor en poudre avec de l'acide silicique, et faisant digérer le mélange avec de l'acide chlorhydrique. Ce sel ne se dissout dans l'eau qu'à la faveur d'un excès d'acide, et il cristallise à mesure que cet excès se volatilise pendant l'évaporation. Il cristallise en prismes quadrilatères très-réguliers. Ces cristaux sont décomposés par l'eau, qui dissout un sel acide, et laisse une poudre contenant une plus grande proportion de fluorure calcique. En évaporant la dissolution, on obtient des cristaux du même sel qu'auparavant. Il se dissout sans décomposition dans l'acide chlorhydrique, et ce n'est que par une évaporation prolongée qu'il perd de l'acide hydrofluosilicique, et se transforme en chlorure calcique. Si l'on précipite par l'ammoniaque caustique la dissolution récemment préparée, il se sépare du fluorure calcique, intimement mêlé ou peut-être combiné avec de l'acide silicique, et la liqueur contient du chlorure et du fluorure ammoniques.

Fluorure titanico-calcique. On l'obtient, sous forme de cristaux prismatiques, en dissolvant le carbonate calcique dans l'acide hydrofluotitanique, et évaporant la dissolution. Il ne se dissout que quand il contient un excès d'acide; l'eau le décompose de la même manière que le sel précédent.

Fluorure tantalico-calcique. Il est soluble dans l'eau; quand on évapore la dissolution, il est décomposé et donne un dépôt peu soluble, formé des mêmes éléments en d'autres proportions.

Cyanure calcique, Ca Cy . Il a été peu examiné. On l'obtient en saturant l'acide cyanhydrique par l'hydrate calcique. Par l'évaporation, il est décomposé en carbonate calcique et ammoniaque. Il est inconnu sous forme solide.

Rhodanure (sulfocyanure) calcique, $\text{Ca C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. Sa dissolution dans l'alcool donne des cristaux aciculaires. Il est déliquescent à l'air, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Mis dans l'appareil dessiccateur, le sel tombé en déliquium cristallise difficilement et irrégulièrement; les cristaux ne tardent pas à s'effleurir, pour devenir de nouveau déliquescents à l'air. Ils contiennent 3 atomes ou 25,46 pour cent d'eau; le dernier atome ne s'en va que lorsque le sel a commencé à se décomposer à $+170^\circ$.

Mellanure calcique, $\text{Ca C}^6\text{N}^6$. En solution concentrée, il se précipite sous forme d'une masse blanche épaisse. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante, et cristallise, par refroidissement, en aiguilles qui, selon *Liebig*, contiennent 4 atomes ou 24,07 pour cent d'eau, dont 3 atomes ou 18,05 pour cent s'en vont à $+120^\circ$.

B. *Oxysels de calcium.*

Sulfate calcique (gypse), Ca S^2 . On le rencontre fréquemment dans la nature, soit à l'état anhydre, soit uni à de l'eau de cristallisation. A l'état anhydre, il forme souvent de gros cristaux limpides, des prismes rectangulaires ou hexagonaux à sommet tronqué, et d'autres cristaux dérivant de cette forme. Les minéralogistes l'appellent tantôt *muriacite*, de *urias*, sel marin, parce qu'il se rencontre dans les gîtes de sel gemme; tantôt *anhydrite*, pour indiquer qu'il ne renferme pas d'eau. Le poids spécifique du dernier est 2,927. Cependant le sulfate calcique existe le plus ordinairement combiné avec de l'eau de cristallisation; on lui donne alors le nom de *gypse*. Il forme soit des prismes hexagonaux à sommet trièdre, soit des masses à larges lames, clivables, comme le mica, en lamelles extrêmement minces (pierre à Jésus, verre de Marie); enfin, on le rencontre à l'état compacte et granuleux (albâtre), sous forme de paillettes, etc. Il renferme 2 atomes ou 20,79 pour cent d'eau. Son poids spécifique est $\approx 2,322$. Exposé à $+100^\circ$ dans le vide, il perd 1 atome d'eau, en devenant opaque. De l'eau gypseuse, soumise, dans une chaudière, à la pression de plusieurs atmosphères, laissa, par l'évaporation, déposer une

poudre grenue, qui, d'après une analyse de *Johnston*, était du sulfate calcique avec 6,21 pour cent d'eau de cristallisation, $= 2\text{CaS} + \text{H}$. Le gypse est un sel peu soluble dans l'eau, qui cristallise néanmoins en petites aiguilles quand on évapore lentement sa dissolution. Dans les dissolutions de sels calcaires, il est précipité par l'acide sulfurique ou les sulfates, sous forme d'une masse très-volumineuse, dont les moindres parcelles offrent, sous le microscope, une structure cristalline. Il a peu de saveur, et se trouve en dissolution dans beaucoup d'eaux de source, qui ont alors une saveur fade et terreuse, si cette saveur n'est pas masquée par la présence d'autres matières. Il est à peu près aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. A $+ 5^\circ$, il est tout aussi soluble qu'à $+ 100^\circ$. Le maximum de solubilité est à $+ 35^\circ$; celle-ci diminue tant par un abaissement que par une élévation de température. Suivant *Poggiale*, 100 parties d'eau dissolvent 0,205 parties de gypse anhydre à 0° ; 0,219 parties à $+ 5^\circ$; 0,241 parties à $+ 20^\circ$; 0,254 parties à $+ 35^\circ$; 0,251 parties à $+ 50^\circ$; 0,244 parties à $+ 70^\circ$; 0,231 parties à $+ 90^\circ$, et 0,217 parties à $+ 100^\circ$. Il se dissout en bien plus forte proportion dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau pure. Il est insoluble dans l'alcool. Chauffé brusquement dans un creuset, il abandonne son eau de cristallisation avec pétilllement, et tombe en poussière. A $+ 100^\circ$, il perd 1 atome d'eau; le second atome s'en va à $+ 132^\circ$. A une température très-élevée, il fond, et se solidifie en une masse opaque. Chauffé considérablement au-dessus de la température nécessaire à l'élimination de l'eau de cristallisation, il perd son affinité pour l'eau; on ne peut la lui rendre, ainsi qu'au sulfate anhydre naturel, qu'en dissolvant le sel dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Ordinairement on le calcine dans des fourneaux particuliers, que l'on échauffe jusqu'au point qui convient pour cuire le pain. Si l'on verse de l'eau sur du plâtre calciné, il réabsorbe son eau de cristallisation et se durcit; la masse ainsi obtenue sert à la préparation des médailles et des bustes en gypse, etc. La bouillie de gypse, récemment préparée, est coulée dans des moules qui sont ordinairement faits avec du gypse, et imbibés d'huile ou de soufre, pour empêcher que le gypse qu'on a versé dans le moule ne s'y attache. Le gypse artificiel, employé de la même manière, n'acquiert pas le même degré de dureté que le gypse naturel. Ce phé-

nomène, sur lequel on a longtemps discuté, tient à ce que ce sel artificiel est trop volumineux, et ne forme, par conséquent, pas une masse assez dense pour prendre une consistance convenable. *Payen* a fait voir qu'en comprimant fortement le gypse artificiel avant de le calciner, et tandis qu'il est encore humide, le desséchant et le calcinant dans cet état, on lui donne la propriété de durcir comme le gypse naturel. Le gypse calciné sert aussi à imiter le marbre; à cet effet, on l'humecte avec une dissolution de colle forte, on le pétrit avec des matières colorées, et on l'applique sur les objets qu'on veut en recouvrir; cette préparation est connue sous le nom de *stuc*. Le gypse calciné qu'on mêle avec un peu d'alun avant d'y ajouter l'eau, ou qu'on laisse, une fois durci et desséché, reposer dans une solution bouillante d'alun, devient beaucoup plus dur et compacte, et prend un aspect cristallin. Il est alors bien plus inaltérable à l'air et à la pluie qu'auparavant. En agriculture, on emploie le gypse comme engrais. Il exerce surtout une action avantageuse sur les légumineuses, par exemple, les pois, les vesces, le trèfle. Il ne sert pas, à proprement parler, d'aliment aux plantes, et on ignore son mode d'action. On a voulu l'expliquer, en supposant que le gypse forme du sulfate ammonique avec le carbonate ammoniacal de l'air ou du fumier, et qu'il sert de cette manière à fixer l'ammoniaque dont les plantes s'approprient ensuite le nitrogène. Mais cette explication ne repose pas sur des expériences; et si elle était exacte, il faudrait que le gypse eût une influence marquée sur les graminées, qui n'ont pas la faculté, comme les légumineuses, de s'approprier le nitrogène de l'air, lorsque le nitrogène manque à la terre où les plantes croissent; mais le gypse n'y exerce aucune action.

Bisulfate calcique, $\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}+\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On l'obtient en traitant le sulfate calcique anhydre par l'acide sulfurique de $+80^{\circ}$ à $+100^{\circ}$: le tout se transforme en une masse grenue. L'acide en dissout une partie, qui, par le refroidissement, se dépose de nouveau en grains. On met le sel sur une brique sèche, qui absorbe l'acide. Mais cette opération doit se faire dans un appareil dessiccateur, parce que le sel se détruit par l'humidité de l'air. Ces cristaux granuleux, vus au microscope, sont des prismes courts, incolores, transparents. L'atome d'eau qui s'y trouve est de 7,672 pour cent. Le sel se décompose à l'air: l'acide sulfurique en attire l'humidité et

coule, pendant que le sulfate neutre reste sous forme d'une poudre fine. L'eau le décompose instantanément de la même manière. L'acide sulfurique, décanté du sel acide, laisse, à mesure qu'il attire l'humidité de l'air, déposer des cristaux aciculaires fins, mais dont on n'a pas encore évalué la proportion d'eau.

Sulfate calcico-sodique, $\text{Ca}\ddot{\text{S}} + \text{Na}\ddot{\text{S}}$. Ce sel double est insoluble dans l'eau, et ne contient point d'eau de cristallisation. On le rencontre dans le règne minéral sous forme de cristaux transparents; les minéralogistes lui ont donné le nom de *glaubérîte*. Les deux bases y contiennent la même quantité d'oxygène. D'après *Berthier*, cette combinaison peut être obtenue par des moyens chimiques, en faisant fondre un mélange des deux sels. Ceci s'effectue sans doute par la formation d'un sel double analogue, pendant que du gypse hydraté en poudre fine, délayé dans une solution de carbonate, de sulfate ou bisulfate potassiques, se prend très-rapidement en une masse compacte, semblable à celle qu'on obtient en humectant d'eau le gypse calciné; mais le durcissement s'opère bien plus vite que dans le dernier cas.

Le sulfate calcique s'unit, par la fusion, aux fluorures barytique, strontique et calcique, avec lesquels il forme un liquide transparent, qui devient d'un blanc laiteux en se solidifiant.

Sulfite calcique, $\text{Ca}\ddot{\text{S}}$. Ce sel forme une poudre blanche, peu soluble, qui exige, pour sa dissolution complète, 800 parties d'eau. Un excès d'acide le rend plus soluble; par le refroidissement d'une semblable dissolution, saturée à chaud, il cristallise en longues aiguilles hexagones. Il s'effleurit lentement en passant à l'état de sulfate. Exposé à l'action de la chaleur, il perd 2 atomes ou 22,89 pour cent d'eau de cristallisation, et se transforme, à une température plus élevée, en gypse et en sulfure de calcium.

Dithionate (hyposulfate) calcique, $\text{Ca}\ddot{\text{S}}$. Il forme des cristaux transparents, très-solubles, qui contiennent 26,34 pour cent ou 4 atomes d'eau. Il exige, pour se dissoudre, 2,46 parties d'eau à $+19^\circ$, et seulement 0,8 parties à $+100^\circ$.

Dithionite (hyposulfite) calcique, $\text{Ca}\ddot{\text{S}}$. On le prépare comme les sels correspondants de baryte et de strontiane. Il est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, évaporée à une chaleur qui n'excède pas $+60^\circ$, donne, par le refroidissement, de gros prismes hexagones qui sont transparents, et contiennent 6 atomes ou 41,54

pour cent d'eau. A l'air, ce sel s'effleurit à la température de $+40^{\circ}$. Il se dissout dans un poids d'eau égal au sien; et quand on chauffe sa dissolution au delà de $+60^{\circ}$, il se décompose en sulfite et en soufre.

Trithionate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^5$. On l'obtient, d'après *Baumann*, lorsqu'on fait digérer pendant quelques jours, en vases clos, une solution concentrée de dithionite calcique avec une poudre fine de soufre, entre $+50^{\circ}$ et $+60^{\circ}$. La solution ne devient pas jaune comme pendant la préparation du sel potassique. Par l'évaporation de la solution à une douce chaleur, et enfin dans l'appareil dessiccateur, on obtient le sel sous forme d'une masse irrégulièrement cristalline, qui s'humecte facilement à l'air.

Nitrate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Il se forme dans l'eau mère du salpêtre. Je l'ai trouvé en quantité assez considérable dans les eaux des fontaines de Stockholm, où il est accompagné des nitrates potassique et magnésique. Il cristallise difficilement en longs prismes hexagones, avec 4 atomes ou 30,5 pour cent d'eau, attire promptement l'humidité de l'air, se dissout dans le quart de son poids d'eau, et en toute proportion dans l'eau bouillante. La solution saturée bouillante a son point d'ébullition à $+151^{\circ}$, et renferme, pour 100 parties d'eau, 362,8 parties de sel anhydre. Il se dissout dans son poids d'alcool bouillant. Si le sel et l'alcool sont anhydres, et la solution saturée à la température de l'ébullition, on obtient par le refroidissement, selon *Graham*, une masse compacte non cristalline, qui renferme une combinaison chimique entre le sel et l'alcool. Le nitrate calcique se décompose facilement par la calcination. Fondu jusqu'à décomposition commençante, et exposé quelques instants à la lumière, il luit faiblement dans l'obscurité; c'est pourquoi on l'appelait autrefois *phosphore de Baudouin*. En faisant bouillir le nitrate calcique dans une solution d'hydrate calcique, on obtient une liqueur très-alkaline, qui renferme un sel basique en dissolution. La partie qui reste insoluble après le lavage à l'alcool est, suivant *Millon*, un sel encore plus basique. On n'a déterminé la composition d'aucun de ces sels.

Nitrite calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. D'après *Mitscherlich*, il est déliquescent.

Phosphate calcique. Il est très-abondant dans la nature, où on le trouve soit dans le règne minéral, soit dans les os des animaux, dans lesquels il entre comme principale partie constituante. L'a-

cide phosphorique peut se combiner en plusieurs proportions avec la chaux.

a. Phosphate calcique neutre, $2\text{Ca}\ddot{\text{P}}$. On l'obtient en versant goutte à goutte une dissolution de phosphate sodique cristallisé dans une dissolution de chlorure calcique. Il se forme un précipité demi-cristallin; et quoique le phosphate sodique employé réagisse à la manière des alcalis, la liqueur au sein de laquelle s'est fait le précipité est acide, surtout quand la chaux n'a pas été précipitée totalement. Cela tient à la formation d'une petite quantité d'un soussel calcique. Le précipité ainsi obtenu est une poudre cristalline, qui, vue sous le microscope, paraît composée de petits fils dont les extrémités se divisent en trois ou plusieurs fils encore plus fins. Après la dessiccation, elle est pulvérulente. — Ce sel renferme 21,90 parties ou 4 atomes d'eau combinée. Il se dissout facilement dans les acides, même dans une eau chargée d'acide carbonique, et c'est à l'état de dissolution dans ce dernier acide qu'on le trouve dans plusieurs eaux minérales.

b. Sousphosphate calcique, $\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$. Il prend naissance lorsqu'on précipite un sel calcique par du sousphosphate sodique, ou qu'on traite le sel précédent par de la soude caustique. On l'obtient aussi en mêlant une solution de phosphate alcalin avec de l'ammoniaque caustique, et versant le mélange goutte à goutte dans une solution de chlorure calcique, sans en précipiter la totalité de la chaux. Le sousphosphate calcique forme un précipité demi-transparent, à peu près comme l'hydrate aluminique; mais, par le lavage, il devient blanc, opaque, et, après la dessiccation, terreux. Il renferme 2 atomes d'eau de cristallisation. On l'obtient, par la voie sèche, en traitant le sel neutre récemment précipité par une solution concentrée de chlorure calcique, puis évaporant la liqueur et calcinant le résidu jusqu'au rouge. Pendant l'évaporation aussi bien qu'au commencement de la calcination, il se développe de l'acide chlorhydrique; et la masse calcinée, après le lavage à l'eau, laisse le sousphosphate calcique non dissous. Il est très-probable, bien que l'expérience n'ait pas encore décidé, que cette combinaison soit $= \text{Ca Cl} + 3\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$, et que le chlorure calcique y remplace le fluorure calcique dans le minéral qui porte le nom d'*apatite*. Ce minéral, en partie incolore, en partie diversement coloré, est cristallisé en prismes à 6 pans; c'est du sousphosphate

calciqne combiné soit avec du fluorure calcique neutre, soit avec du chlorure calcique, soit avec ces deux corps à la fois, d'après la formule ci-dessus indiquée.

c. Sel double de phosphate neutre et de sousphosphate calciques,
 $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}} + 2\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$. Il prend naissance toutes les fois qu'une solution de sel calcique est versée goutte à goutte dans une solution de phosphate alcalin, sans que la totalité de l'acide phosphorique soit précipitée. La réaction alcaline de la liqueur se trouve par là diminuée, et présente à la fin une réaction acide; la liqueur renferme alors du biphosphate alcalin. Le moyen le plus sûr d'obtenir le sel exempt de tout autre mélange, consiste à verser goutte à goutte une solution de chlorure calcique dans un mélange de phosphate ammoniacal et d'ammoniaque caustique. Le précipité qui se forme a l'aspect d'une masse gélatineuse, demi-transparente, qui rend la liqueur, si on ne l'étend pas, épaisse comme une pâte. Il occupe beaucoup d'espace sur le filtre, et se lave très-lentement. Après la dessiccation, il forme des morceaux compactes à cassure vitreuse, et transparents sur les bords amincis. Une très-petite quantité de fer, qui ne colore pas le sel humide, le rend d'un beau bleu par la calcination. Ce sel contient 3 atomes d'acide phosphorique et 8 atomes de chaux, ou, en centièmes, 48,737 parties d'acide phosphorique et 51,263 parties de chaux. On n'a pas encore examiné s'il renferme de l'eau chimiquement combinée. Lorsqu'on dissout le phosphate calcique, basique ou neutre, dans de l'acide chlorhydrique, et précipitant la solution par l'ammoniaque, on obtient le même sel à l'état de précipité; ce n'est qu'à la fin, par l'addition d'un excès d'ammoniaque, qu'il se forme un sel encore plus basique, mais qui, même en laissant le précipité longtemps en contact avec la liqueur alcaline, ne passe pas à l'état de $\text{Ca}^5\ddot{\text{P}}$; peut-être se maintient-il dans un état correspondant à la composition de l'apatite; de telle façon que Ca Cl soit, dans la formule de ce minéral, remplacé par $\text{Ca}^2\ddot{\text{P}} = \text{Ca}^2\ddot{\text{P}} + 3\text{Ca}^3\ddot{\text{P}}$; dans ce cas, il contiendrait 47,97 pour cent d'acide phosphorique, et 52,03 pour cent de chaux.

Tous ces sousphosphates calciques sont solubles dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique, tant concentrés qu'étendus; et en général, à un certain degré de dilution, ils ont leur maxi-

mum de solubilité. Ils se transforment par là en un sel calcique contenant l'acide employé, et en surphosphates calciques solubles. Ils se dissolvent, en outre, en quantités assez notables, dans les liqueurs tenant en solution divers corps organiques non acides; ils forment, avec plusieurs matières organiques, des combinaisons tantôt solubles, tantôt insolubles, et jouent un rôle extrêmement important dans les opérations chimiques organiques des végétaux et des animaux. Ils constituent, comme on sait, la partie essentielle des os de la plupart des animaux.

d. Biphosphate calcique, $\text{Ca}^{\ddot{\text{P}}}$. On le prépare en dissolvant le sel neutre dans les acides phosphorique, chlorhydrique ou nitrique, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation; le sel cristallise alors en petites feuilles ou en paillettes. Il attire l'humidité de l'air, en devenant visqueux et gluant; sa saveur est acide; à la chaleur rouge, il se fond en un verre demi-transparent, insoluble dans l'eau. Mêlé et distillé avec du charbon en poudre, il abandonne son excès d'acide, qui est réduit à l'état de phosphore. C'est par ce moyen qu'on prépare ordinairement le phosphore; à cet effet, on se procure le biphosphate en traitant le phosphate des os par l'acide sulfurique, comme je l'ai dit à l'article *Phosphate sodique*, avec cette différence qu'au lieu de saturer par la soude la liqueur acide débarrassée du gypse, on l'évapore à siccité.

e. Sel double de phosphate neutre et de surphosphate calciques, $\text{Ca}^{\ddot{\text{P}}} + 2\text{Ca}^{\ddot{\text{P}}}$. On obtient ce sel en dissolvant le phosphate calcique dans l'acide phosphorique, filtrant la solution, la précipitant par l'alcool, et lavant le précipité à l'alcool. Il forme, par la dessiccation, une poudre blanche, qui rougit le papier de tournesol. Il se décompose par l'eau: le sursel se dissout, pendant que le sel neutre reste.

En dissolvant le phosphate calcique neutre calciné, c'est-à-dire le $\text{Ca}^{\ddot{\text{P}}}$, dans de l'acide chlorhydrique froid, précipitant ensuite rapidement la liqueur par l'ammoniaque caustique, lavant le précipité et le traitant, encore humide, par une solution récente d'acide phosphorique anhydre, on obtient, au bout de quelque temps, une masse cohérente, visqueuse, filandreuse, et qui, étant mâchée, s'attache aux dents, et offre une saveur acide. Par la dessiccation, cette masse devient jaune et demi-transparente;

mais à la fin elle est cassante et friable. Dans l'eau pure, elle se décompose lentement : l'eau se charge d'un sel acide, et laisse le sel neutre. Soumise à l'analyse, elle a montré exactement la même composition que le précipité obtenu par l'alcool. Cependant la concordance ne porte, pour ainsi dire, que sur la composition en centièmes : le sel est formé de ⁶phosphate calcique en combinaison avec de l'acide phosphorique anhydre (acide méta- ou ³phosphorique), et a pour formule : $2\text{Ca}^{\cdot\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Ce sel était connu depuis longtemps et préparé accidentellement, sans qu'on pût l'obtenir à volonté, à une époque où l'on ne connaissait pas encore les modifications isomériques de l'acide phosphorique. On ne parvint à le préparer à volonté que lorsqu'on vit que c'était du ⁶phosphate calcique, et que l'acide libre doit se trouver à l'état anhydre.

On croit généralement que l'acide sulfurique ne peut décomposer le phosphate calcique que jusqu'au point où ce sel est transformé en biphosphate ; mais cette opinion est erronée, et le point où la décomposition s'arrête dépend uniquement du degré de concentration de la liqueur, et de la quantité d'acide sulfurique qu'on a employée. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une dissolution un peu concentrée de surphosphate calcique, il se forme un précipité abondant, et le phosphate est presque totalement décomposé ; de sorte qu'en employant une quantité suffisante d'acide sulfurique, on peut séparer presque toute la chaux, si bien que la liqueur, filtrée et saturée par l'ammoniaque, n'est plus précipitée par l'oxalate ammonique. Néanmoins, l'acide ainsi obtenu n'est pas entièrement exempt de chaux. Quand on l'évapore dans un creuset de platine, et qu'on le chauffe seulement jusqu'au point où tout l'acide sulfurique est chassé, l'acide phosphorique qui reste se dissout facilement dans l'eau ; mais si on le fait rougir, il ne se dissout dans l'eau qu'après un très-long contact. En faisant digérer le phosphate calcique dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, le phosphate est complètement décomposé, et on obtient un dépôt de sulfate calcique et une dissolution d'acide phosphorique exempt de chaux. Les dissolutions du phosphate calcique dans les acides, surtout celle dans l'acide nitrique, sont aussi décomposées par les sels plombiques, particulièrement par le carbonate et par l'acétate ; la chaux entre alors

en combinaison avec l'acide nitrique, tandis que l'acide phosphorique se précipite avec le plomb.

Phosphite calcique, $2\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il est peu soluble dans l'eau, et se dépose, au bout de quelque temps, des solutions mélangées de phosphite sodique et de chlorure calcique, sous forme d'une croûte cristalline. Il contient 2 atomes ou 14 pour cent d'eau. Il se dissout dans une grande quantité d'eau, et y cristallise par l'évaporation spontanée. Quand on chauffe la dissolution, il se décompose en un sel insoluble, nacré, qui reste dans la dissolution, et ne cristallise que difficilement par l'évaporation.

Hypophosphite calcique, $\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. D'après *H. Rose*, la meilleure manière de préparer ce sel consiste à faire bouillir du phosphore avec un lait de chaux pure, à remplacer de temps à autre l'eau qui s'évapore, et à continuer l'ébullition jusqu'à ce que tout le phosphore libre ait disparu. Après le refroidissement, on filtre la liqueur, on en précipite la chaux libre par l'acide carbonique, et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. L'hypophosphite calcique cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans, doués d'un fort éclat nacré et d'une grande flexibilité. Ces cristaux sont complètement inaltérables à l'air et insolubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, ils commencent par décrépiter avec force, puis ils se décomposent en dégageant du gaz phosphure hydrique, spontanément inflammable. Ils contiennent 2 atomes ou 21,1 pour cent d'eau de cristallisation.

Perchlorate calcique, $\text{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Par l'évaporation au moyen de la chaleur, il cristallise en prismes qui s'humectent dans l'air. Il est également soluble dans l'alcool anhydre.

Chlorate calcique, $\text{Ca}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. On l'obtient en précipitant, par le fluorure silico-calcique, une dissolution de chlorate potassique saturée à chaud. On l'obtient aussi en saturant l'hydrate calcique par le gaz chlore, et le faisant ensuite bouillir avec de l'eau; mais alors il est mêlé de chlorure calcique, dont on ne peut le séparer. Le sel est très-soluble, cristallise difficilement, et se liquéfie à l'air. Mais, suivant *Waechter*, il cristallise, dans l'appareil dessiccateur, sous forme de prismes rhomboïdaux à sommet oblique. Il renferme alors 2 atomes ou 14,10 pour cent d'eau, qu'on peut éliminer par une chaleur lentement ménagée. † Chauffé brusque-

ment à $+100^{\circ}$, le sel fond dans son eau de cristallisation. Il est également bien soluble dans l'alcool.

Chlorite calcique, Ca Cl . Il n'a pas encore été examiné.

Hypochlorite calcique, Ca Cl . On le prépare en faisant arriver du chlore gazeux sur de l'hydrate calcique, qui absorbe le gaz. Il faut que l'hydrate soit sec, et que l'opération marche assez lentement pour qu'il ne s'échauffe pas durant l'absorption du gaz. Voilà pourquoi il est très-avantageux de préparer ce sel dans la saison froide; car, en opérant en grand, il est impossible de refroidir l'hydrate d'une autre manière. On a coutume de conduire le gaz dans une espèce de chambre, où l'hydrate calcique est étendu sur des planches disposées les unes au-dessus des autres. Les couches d'hydrate qui arrivent les premières en contact avec le gaz se saturent avant les autres; quand elles sont saturées, on les retire, pour mettre en leur place celles qui les suivent immédiatement. On étend alors de l'hydrate calcique récent sur les planches retirées, et on introduit celles-ci de nouveau dans la chambre, du côté le plus éloigné de l'entrée du gaz. De cette manière, on a l'avantage de ne présenter que de l'hydrate saturé en partie au gaz, qui afflue immédiatement. Lorsque la température de la masse s'élève au-dessus de $+17$ degrés, il se forme une très-grande quantité de chlorate calcique, et il s'en produit d'autant plus que la température est plus élevée. Mais le chlorate calcique étant dépourvu de la faculté blanchissante qui caractérise l'hypochlorite, cette préparation est sans valeur dans le commerce, bien qu'elle contienne la quantité de chlore requise. En faisant absorber du gaz chlore par l'hydrate, on obtient une décomposition telle que 2 atomes de chaux et 2 équivalents de chlore donnent naissance à 1 atome de chlorure et 1 atome d'hypochlorite calciques, Ca Cl $+ \text{Ca Cl}$: l'oxygène de l'un des atomes de la chaux se porte sur l'un des équivalents du chlore. Ce dernier corps se combine, à l'état naissant, avec de l'hydrate calcique, et forme le soussel peu soluble décrit à propos du chlorure calcique basique; mais si l'action du chlore continue, la base qui est en excès dans ce soussel se décompose comme l'hydrate, et l'on finit par obtenir une masse complètement soluble dans l'eau. Cette masse est un mélange ou une combinaison des deux sels. La combinaison, si elle existe, se décompose par l'action de l'eau. En général, on regarde la préparation comme bonne, si l'hydrate sec a absorbé 48 pour

cent, ou à peu près la moitié de son poids de chlore. La combinaison donne la saveur et l'odeur de l'acide hypochloreux, mais sa saveur est en même temps alcaline. Telle qu'on la trouve généralement dans le commerce, elle laisse une très-grande quantité de sel basique indissous, lorsqu'on la délaye dans l'eau. Abandonnée pendant quelque temps dans un vaisseau ouvert, sa dissolution attire insensiblement l'acide carbonique de l'air, dépose du carbonate calcique, et exhale du chlore. Ce phénomène fut regardé comme une preuve de l'hypothèse dans laquelle on admet que la combinaison consiste simplement en chlore et en chaux; mais il tient à ce que l'acide carbonique déplace l'acide hypochloreux, dont l'oxygène se porte sur le calcium du chlorure calcique, et dont le chlore devient libre avec celui du chlorure. Ce phénomène n'aurait pas lieu, dans l'air libre, sans le concours de l'acide carbonique, qui précipite la chaux à mesure qu'elle se dissout. Une solution concentrée qu'on fait bouillir se décompose simultanément de deux manières : une partie du sel perd son oxygène, qui se dégage avec une légère efflorescence, et laisse du chlorure calcique; une autre partie se convertit en chlorate et en chlorure calciques. Lorsqu'on mêle une solution d'hypochlorite calcique avec un oxyde métallique, surtout avec du suroxyde plombique ou manganique, il se dégage lentement, sans qu'on chauffe la liqueur, du gaz oxygène, même à 0°, et ce dégagement dure tant qu'il reste encore du chlorure calcique. Avec d'autres oxydes métalliques, par exemple, les oxydes cuivrique et mercurique, cette décomposition catalytique ne s'effectue pas au-dessous de + 5°. Par l'action de la lumière directe, ce sel est également détruit, tant solide qu'en dissolution.

La solution de l'hypochlorite calcique détruit plusieurs substances organiques, principalement les matières colorantes, et c'est à cette propriété qu'elle doit sa vertu blanchissante; elle détruit, en outre, la plupart des matières odorantes produites par la putréfaction des corps organiques. Ces phénomènes tiennent à l'oxydation immédiate des corps organiques aux dépens de l'hypochlorite, qui passe à l'état de chlorure calcique. Un atome d'hypochlorite calcique abandonne 2 atomes d'oxygène, dont 1 provient de l'acide et 1 de la chaux. L'effet produit est le même avec le chlore employé immédiatement, qu'avec celui qu'on a préalablement transformé en hypochlorite calcique, pourvu que, dans les

deux cas, on en prend la même quantité. Lorsqu'on fait agir le chlore immédiatement, l'oxygène nécessaire à la décomposition est fourni par l'eau qui se résout dans ses éléments. Si le chlore employé de cette manière paraît être plus efficace qu'à l'état d'hypochlorite, cette circonstance tient à ce qu'il est impossible de préparer l'hypochlorite sans qu'il se forme une certaine quantité de chlorate, qui n'a pas la propriété de blanchir les étoffes.

Les propriétés que possède ce sel, de blanchir les couleurs végétales, de détruire l'odeur que répandent les matières animales pourries, et de produire en général les mêmes effets que le chlore, le rendent très-remarquable sous les rapports techniques. Aussi le prépare-t-on très en grand dans la plupart des contrées de l'Europe, à l'usage des blanchisseurs de toile de coton. Pour s'en servir, on le dissout dans l'eau. Avant de blanchir les toiles par le chlorite calcique, on les dépouille, par des lessives, des corps gras qu'elles contiennent.

Ce sel, mêlé avec du bisulfate potassique en poudre, fournit un excellent moyen pour faire des fumigations dans les maladies contagieuses; il suffit d'humecter le mélange pour obtenir aussitôt un dégagement de chlore. *Sefstroem* a décrit, dans les Annales de la Société médicale de Suède, l'usage avantageux qu'on peut en faire dans les cas d'ulcères malins. En lavant avec la dissolution de ce sel des parties infectes, des cadavres, etc., l'odeur disparaît en peu de minutes.

L'hypochlorite calcique formant actuellement un article de commerce sous le nom de *chlorure de chaux*, on a proposé plusieurs méthodes pour en reconnaître la proportion d'acide hypochloreux, d'où dépend sa valeur commerciale. Ainsi, on a imaginé diverses méthodes d'analyse, dont je parlerai dans le dernier volume, à l'article *Analyse des hypochlorites*. Plusieurs autres méthodes, proposées par *Marozeau*, *Henry* et *Plisson*, *Duflos*, etc., sont ici passées sous silence.

Bromate calcique, $\text{Ca} \overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}$. Dans une solution évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, il cristallise en petits prismes à sommet aigu, contenant 1 atome ou 5,78 pour cent d'eau, qui ne s'en va complètement qu'à $+180^\circ$. Ce sel se dissout dans 1,1 partie d'eau froide.

Periodate calcique, $\text{Ca} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{I}}$. Il n'a pas encore été étudié. Le perio-

date sodique, traité par du nitrate calcique, donne un précipité blanc de sel calcique, tandis que la liqueur devient acide. On n'a pas examiné la composition du sel.

Le *sousiodate*, $\text{Ca}^{\cdot\cdot\cdot}\text{I}$ ou $\text{Ca}^{\cdot\cdot\cdot}\text{I} + 4\text{Ca}$, se forme lorsqu'on chauffe l'iodate calcique au rouge : il se dégage 51,88 pour cent d'iode, et 4,78 pour cent de gaz oxygène, pendant qu'il reste un résidu de 33,34 pour cent. Il est blanc, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique.

Iodate calcique, $\text{Ca}^{\cdot\cdot\cdot}\text{I}$. C'est un sel peu soluble, qui se précipite sous forme de flocons, par voie de double décomposition; ces flocons ne tardent pas à se tasser et à cristalliser. Il contient 6 atomes ou 21,74 pour cent d'eau de cristallisation, dont 5 atomes ou 18,11 pour cent s'en vont à $+150^\circ$. Le sel restant perd, à $+200^\circ$, son dernier atome d'eau, représentant 4,42 pour cent du poids du sel desséché à $+150^\circ$. Il exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 100 parties d'eau bouillante. Sur les charbons ardents, et quand on l'expose à l'action de la chaleur, il se comporte comme le sel barytique.

Carbonate calcique, CaC . Il est beaucoup plus abondant dans la nature qu'aucun autre sel; on le rencontre à l'état de pierre à chaux, de marbre, de marne, de coquilles, etc. Très-souvent il est cristallisé en rhombes; mais, en général, sa forme cristalline varie beaucoup, et le nombre des formes secondaires qu'il revêt est tellement grand, qu'on ne connaît pas encore de corps cristallisé qui en présente autant. Le carbonate calcique appartient en outre à la classe des corps appelés dimorphes, parce qu'il affecte deux espèces de formes cristallines incompatibles entre elles. Les minéralogistes l'appellent *spath calcaire*, quand ses cristaux ont pour forme primitive un rhomboèdre avec une base de $105^\circ 5'$ et $74^\circ 55'$, rhomboèdre qu'on peut toujours en faire sortir par le clivage, quelle que soit d'ailleurs leur forme secondaire. Le poids spécifique du spath calcaire est de 2,7 à 2,72. Sous l'autre forme, le carbonate calcique porte le nom d'*arragonite*. Ce minéral est plus rare que le spath calcaire. Ses cristaux sont des prismes à 6 pans, dont la forme primitive est le ditétraèdre rectangulaire. Son poids spécifique est de 2,8 à 2,9. Quand on chauffe un cristal, il se gonfle, et tombe le plus souvent en poudre par le plus léger attouchement. Ce phénomène paraît tenir à ce que les mo-

lécules de l'arragonite prennent l'arrangement propre au spath calcaire (1). Le poids spécifique du minéral ainsi changé est, d'après *G. Rose*, descendu à 2,71. Le carbonate calcaire se rencontre très-fréquemment dans la cendre des matières végétales. Il entre, comme principale partie constituante, dans les concrétions urinaires des animaux herbivores. Il fait partie du squelette des hommes et des animaux. Les os des animaux mammifères en contiennent 5 à 10 pour cent ; mais, dans les animaux des classes inférieures, sa quantité augmente à un tel point, qu'il constitue, pour ainsi dire, à lui seul la partie dure de ceux qui appartiennent aux dernières classes. Le carbonate calcique existe en dissolution dans l'eau de mer, et manque rarement dans les eaux de source ou de fontaine.

Le carbonate calcique est à peu près insoluble dans l'eau ; d'après les expériences de *Bucholz*, il faut au moins 16,000 parties d'eau exempte d'acide carbonique pour le dissoudre, et il ne contient pas d'eau chimiquement combinée. Fortement calciné au contact de l'air, il perd son acide et devient caustique ; mais quand on le calcine dans des vases fermés, ou après l'avoir bien tassé, il éprouve une demi-fusion, et n'abandonne pas son acide carbonique à la température qui est nécessaire pour chasser cet acide dans les circonstances ordinaires ; et, par une chaleur forte et élevée rapidement, il est susceptible de se réduire en une espèce de flux épais, qui se solidifie, et forme ensuite une masse compacte, grenue, blanche. Il se dissout dans une eau chargée d'acide carbonique, et forme avec celui-ci un sel acide que l'on rencontre dans toutes nos eaux de source, qui acquièrent ainsi la propriété d'exercer des réactions acides sur la teinture de tournesol, et des réactions alcalines sur l'infusion de Fernambouc. Quand l'acide carbonique s'évapore peu à peu, la majeure partie du sel se dépose en petits cristaux transparents qui s'attachent au vase. *G. Rose* a montré que le carbonate calcique, qu'on dissout dans l'eau saturée d'acide carbonique, peut, par l'évaporation spontanée, se déposer en petits cristaux sous la forme rhomboédrique ordinaire ; mais, par l'évaporation de la liqueur au bain-marie, le carbonate terreux se précipite sous forme d'une poudre

(1) Les cristaux contiennent le plus souvent $\frac{1}{2}$ à 3 pour cent de carbonate strontique, qui lui-même prend ordinairement cette forme, et paraît avoir déterminé le sel calcique à la revêtir.

cristalline, qui offre, sous le microscope composé, l'aspect des cristaux d'arragonite, parmi lesquels on rencontre çà et là des rhomboédres de spath calcaire. Lorsqu'on précipite le carbonate calcique à froid, il se forme un précipité floconneux, qui ne tarde pas à s'affaisser en une poudre cristalline, toute composée, vue au microscope, de cristaux rhomboédriques. Si l'on opère, au contraire, la précipitation dans des solutions bouillantes, on obtient un précipité lâche qui, vu au microscope, se montre composé de cristaux d'arragonite. Ce précipité, rapidement lavé sur le filtre et desséché, se conserve sans altération ; mais s'il reste une semaine ou plus longtemps dans la liqueur, et qu'on l'examine ensuite sous le microscope, il présente encore la forme d'une arragonite, mais fendillée, et il se trouve, comme un cristal d'arragonite chauffé, converti en un agrégat de rhomboédres. *Rose* trouva le poids spécifique du précipité d'arragonite non altéré, = 2,909, et celui du précipité à rhomboédres, comme celui du précipité d'arragonite ainsi altéré, = 2,72. Cette observation explique pourquoi le carbonate calcique qui se dépose dans les eaux thermales, comme celles de Carlsbad, prend la forme de l'arragonite. Si le précipité de carbonate calcique préparé à froid, qui est d'abord amorphe et très-volumineux, devient grenu, il se change en cristaux rhomboédriques, qui emprisonnent de petites quantités d'eau mère, qu'on ne peut enlever par le lavage à l'eau ; la cohésion de ces petits rhomboédres est si grande, que l'eau, malgré sa tension à $+190^{\circ}$, ne peut les rompre pour se frayer une issue ; elle ne s'en va qu'à une température à laquelle le gaz acide carbonique commence à s'en dégager. C'est pourquoi il est impossible de se procurer de la chaux exempte de chlore par la calcination d'un carbonate calcique, obtenu en précipitant le chlorure calcique par le carbonate d'ammoniaque. Il faut, dans ce cas, employer le nitrate calcique, parce qu'alors l'eau mère qui se trouve ainsi emprisonnée contient du nitrate ammonique, et peut être éliminée par la calcination. (*Voir* tome II, page 140.)

Quoique, dans les circonstances ordinaires, le carbonate calcique se dépose sans eau de cristallisation, on peut cependant l'y combiner en dissolvant de l'hydrate calcique dans une solution concentrée de sucre ordinaire, de sucre de lait, de gomme ou d'amidon, et l'y laissant attirer insensiblement l'acide carbonique de l'air. La manière la plus facile d'obtenir la combinaison con-

siste à faire bouillir 1 partie d'hydrate et 3 parties de sucre avec 6 parties d'eau, à filtrer la liqueur, et à l'abandonner au refroidissement dans un vaisseau plat. Au bout de 24 heures, il nage déjà une multitude de cristaux à la surface du liquide, et, après un intervalle de 14 jours, la totalité de la chaux s'est ordinairement convertie en carbonate calcique hydraté, qui forme des rhombes limpides, incolores, très-pointus, dont le poids spécifique est de 1,788 à 10 degrés. Il est insipide, et insoluble dans l'eau. Il contient 47,284 pour cent ou 5 atomes d'eau de cristallisation. Une température inférieure à 20 degrés ne l'altère ni dans l'air ni sous l'eau; mais, à une température plus élevée, principalement à 30 degrés, il perd l'eau, et se convertit à l'air en une bouillie qui se dessèche insensiblement en une poudre blanche. Dans l'eau, comme dans l'éther, il tombe en poudre à la même température. Dans l'alcool il se comporte, au contraire, d'une tout autre manière. Bouilli avec de l'alcool anhydre, il devient opaque, en perdant 2 atomes d'eau. Les cristaux d'un blanc de lait qui restent contiennent encore 34,8 pour cent ou 3 atomes d'eau, qu'ils perdent ensuite plus facilement que les 5 atomes, de sorte qu'on ne peut les conserver avec certitude à une température de plus de 10 degrés. Mais, à cette température et au-dessous, on peut laver le sel et le dessécher. Cette combinaison a été découverte par *Becquerel*; mais c'est à *Pelouze* qu'on doit la connaissance de ses propriétés. ♦

D'après *Fuchs*, il existe un souscarbonate calcique qui s'obtient en laissant de la chaux bien cuite attirer l'eau et l'acide carbonique de l'air; l'absorption se fait d'abord avec rapidité, mais elle se ralentit vers la fin. La masse qu'on obtient par ce moyen est composée de 64,489 de chaux, 25,206 d'acide carbonique, et 10,305 d'eau, et peut être considérée soit comme un soussel hydraté, $= \text{Ca} \ddot{\text{C}} + \text{H}$, soit comme une combinaison d'un atome de sel neutre et d'un atome d'hydrate, $\text{Ca} \ddot{\text{C}} + \text{Ca} \text{H}$. En calcinant la combinaison au rouge faible, on obtient un soussel anhydre, $\text{Ca} \ddot{\text{C}}$. *Fuchs* assure qu'on obtient le même sel en chauffant de la chaux caustique au rouge peu intense, entre des charbons.

Carbonate calcico-sodique. On a trouvé ce sel, sous forme cristalline, à Merida en Amérique. Il a été découvert par *Boussingault*, qui, en le considérant comme minéral, lui a donné le nom de *gaylussite*, en l'honneur de *Gay-Lussac*. D'après *Bauer*, ce sel se dé-

pose quelquefois, en grains cristallins et brillants, des dissolutions de carbonate sodique qu'on expose pendant quelque temps à une température d'environ $+3$ degrés. D'après *Boussingault* et *Bauer*, il est composé suivant la formule $\text{Na}\ddot{\text{C}} + \text{Ca}\ddot{\text{C}} + 5\text{H}$. L'eau représente 30,3 pour cent du poids du sel. Tant que ce sel conserve son eau de cristallisation, il n'est pas décomposé par l'eau; mais quand on l'en dépouille par la chaleur, l'eau dissout le carbonate sodique, en laissant le carbonate calcique. D'après *Berthier*, on peut obtenir cette combinaison en fondant ensemble les deux sels.

Suivant le même chimiste, le carbonate calcique se combine aussi avec le sulfate sodique, à l'aide de la fusion, et réciproquement le sulfate calcique avec le carbonate sodique. Enfin, on peut aussi l'unir au chlorure calcique par la fusion à une douce chaleur.

Carbonate calcico-barytique, $\text{Ba}\ddot{\text{C}} + \text{Ca}\ddot{\text{C}}$. Il forme un minéral cristallisé en prismes obliques, qu'on a nommé *baryto-calcite*. Cette combinaison n'a pas encore pu être produite artificiellement. *Pelouze* fit deux dissolutions, l'une d'hydrate calcique et de barytique, et l'autre d'hydrates calcique et strontique, dans du sirop de sucre; et, après avoir exposé les dissolutions au contact de l'air, il ne trouva que du carbonate calcique hydraté, mais point de sel double.

Oxalate calcique, $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$. On rencontre ce sel assez souvent dans le règne végétal; on le trouve, par exemple, dans la rhubarbe, et plusieurs espèces de lichen en contiennent des quantités assez considérables. Quelquefois il entre dans la composition des concrétions urinaires des animaux. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout en petite quantité dans un excès d'acide. Il se dissout aussi dans les acides nitrique et chlorhydrique. Après la dessiccation à l'air, il contient 2 atomes ou 21,9 pour cent d'eau, dont la moitié s'en va à $+100^\circ$; il n'en reste alors dans le sel que 1 atome, qui peut être expulsé par une chaleur plus forte. L'acide oxalique a plus d'affinité pour la chaux que pour aucune autre base; et réciproquement la chaux a pour l'acide oxalique plus d'affinité que pour aucun autre acide. Il en résulte que ce sel est indécomposable par d'autres bases et par d'autres acides. Les carbonates alcalins le décomposent à l'aide de la digestion; les alcalis se combinent avec l'acide oxalique, et laissent la chaux à l'état de carbonate. La potasse ou la soude caustiques, en dissolutions con-

centrées, ne décomposent l'oxalate calcique que partiellement. Chauffé jusqu'à $+ 150^{\circ}$, ce sel devient tellement électrique par le moindre contact, que l'action de ses propres forces répulsives et attractives suffit pour le jeter hors du vase. Il conserve cette propriété après le refroidissement; mais il la perd par l'humidité. Calciné au rouge, il se transforme en carbonate calcique, avec dégagement de gaz oxyde carbonique.

Oxalate calcique et chlorure calcique. Ce sel double se prépare en dissolvant, à l'aide de l'ébullition, de l'oxalate calcique dans de l'acide chlorhydrique d'une densité d'environ 1,13. La dissolution filtrée fournit ce sel en cristaux par le refroidissement. On place les cristaux sur du papier brouillard, qu'on renouvelle plusieurs fois. *Fritsche*, qui a découvert ce sel, le regarde comme composé d'un atome des deux sels avec 34,25 pour cent d'eau de cristallisation, $= \text{Ca} \ddot{\text{O}} + \text{Ca} \text{Cl} + 7\text{H}$. Chauffé doucement, il perd 5 atomes d'eau: quant aux deux autres atomes, ils ne se dégagent qu'à $+ 130$ degrés. Dans ce phénomène, les cristaux ne tombent pas en poudre; ils ne perdent que leur transparence. En perdant son eau, la combinaison ne cesse pas d'être un sel double, et le chlorure calcique qu'elle contient n'est pas déliquescent. Mais le sel hydraté, aussi bien que le sel anhydre, sont décomposés par l'eau, qui n'en dissout que le chlorure calcique.

Mellitate calcique, $\text{Ca} \text{C}^4 \text{O}^3$. Il se précipite sous forme de gros flocons blancs, qui, après la dessiccation, forment des masses légères comme du liège, composées d'aiguilles fines d'un éclat soyeux, et contenant 2 atomes ou 19,106 pour cent d'eau.

Rhodate calcique. Il est rouge de sang, soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool.

Croconate calcique, $\text{Ca} \text{C}^5 \text{O}^4$. Il se dépose en prismes plats, et est un peu soluble dans l'eau.

Borate calcique. Lorsqu'on mêle une dissolution de borate sodique neutre ($\text{Na} \text{B}$) avec une dissolution de chlorure calcique, il se passe un temps très-long avant que le précipité cesse de se redissoudre, surtout si les liqueurs sont chaudes. Quand les proportions du mélange sont telles que le précipité commence à acquérir de la stabilité, et qu'on laisse refroidir la liqueur dans cet état, il se rassemble au fond une masse molle, visqueuse, et sans aucune trace de cristallisation. Il se forme également un précipité de borate calcique, quand on verse de l'eau de chaux dans une

dissolution de borax : d'après cela, il faut bien se garder de prendre pour du phosphate ou du carbonate calciques tout précipité produit par l'eau de chaux dans la dissolution d'un sel à base alcaline. En mêlant une solution de $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}^6$ avec une solution de chlorure calcique, on obtient un précipité blanc, qui est $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}^6$. Au reste, les autres borates calciques sont encore à étudier.

Silicate calcique. On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé; les minéralogistes lui ont donné le nom de *tafelspath*. Sa composition est $= \overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 = 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}$. Un sel double de silicate neutre et de sursilicate calcique, l'*okenite*, se compose de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + 6\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Au reste, le silicate calcique entre dans la composition d'un très-grand nombre de minéraux, en formant des silicates doubles avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques. J'ai déjà dit, à l'occasion du silicate sodique, que le silicate calcique entre dans la composition du verre.

Silicate calcique et silicate potassique. Ils forment ensemble un minéral cristallisé en octaèdres carrés, et connu sous le nom d'*apophyllite*. Il contient 16 pour cent d'eau de cristallisation, et peut être représenté par la formule : $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 + 8\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + 16\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$.

Silicate et borate calciques. Ils forment deux minéraux, qui ne se distinguent l'un de l'autre que par la quantité d'eau différente qu'ils renferment. L'un s'appelle *datholite*, et se compose, d'après une analyse de *Rammelsberg*, de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. On le trouve cristallisé en prismes rhomboédriques. L'autre se nomme *bothryolithe*, et forme des masses mamelonnées; c'est le même sel double, mais combiné avec 6 atomes d'eau.

Formiate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Fo}}$. Il forme des cristaux inaltérables à l'air, mais qui s'effleurissent par la chaleur. Il est soluble dans 8 parties d'eau.

Acétate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$. Il cristallise en aiguilles à éclat soyeux, s'effleurit facilement, et ne s'altère pas à l'air. A $+ 100^\circ$, il se réduit en une poudre saline, blanche, qui ne contient point d'eau. Il se dissout facilement dans l'eau, moins facilement dans l'alcool.

Acétate calcique et chlorure calcique, $\text{Ca Cl} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$. Ce sel double s'obtient, d'après *Fritsche*, en dissolvant ensemble un atome des deux sels simples dans l'eau, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée; le sel se prend alors en beaux cristaux, qui sont inaltérables à l'air, se dissolvent facilement

dans l'eau, et contiennent 39,85 pour cent ou 10 atomes d'eau, qu'ils perdent complètement à + 100 degrés.

Tartrate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, qui devient un peu plus soluble à la faveur d'un excès d'acide, et peut être obtenu cristallisé, mais sans excès d'acide. Si on le dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu, et qu'on sature ensuite l'acide par de l'ammoniaque caustique, il ne se précipite pas; mais, après quelques heures, on le trouve cristallisé en petits octaèdres allongés sur la paroi interne du verre. Quand on prépare des tartrates doubles en saturant par une autre base l'acide libre du tartre, le tartrate calcique contenu dans le tartre reste souvent dans la dissolution, et cristallise, après l'évaporation, en longs cristaux penniformes. Quelquefois ce sel se rencontre en gros cristaux transparents, appliqués sur le tartre brut, tel qu'il se dépose dans les tonneaux. Il contient 27,49 pour cent ou 4 atomes d'eau de cristallisation. Si l'on verse de la potasse caustique sur du tartrate calcique, ou qu'on mêle le tartrate potassique avec de l'hydrate calcique, on obtient une dissolution qui se trouble quand on la chauffe, et qui, arrivée à un certain degré de concentration, se prend en une masse gélatineuse de beaucoup de consistance. Par le refroidissement, elle redevient liquide et transparente.

Bitartrate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. D'après *Dulk*, on l'obtient en dissolvant le sel neutre encore humide dans l'acide tartrique dilué et chaud, et en évaporant la dissolution. Par ce moyen, le sel cristallise en prismes obliques à quatre pans, et terminés par des sommets tétraédriques. Il exige 140 parties d'eau à 45 degrés pour se dissoudre.

La chaux donne, avec les acides tartriques hydraté et anhydre, des sels assez solubles, qui sont précipités par l'alcool, comme les sels barytiques correspondants, sous forme d'une masse visqueuse. Cette masse devient pulvérulente par la dessiccation, et se conserve ainsi intacte; mais elle se décompose peu à peu dans la liqueur: il s'y dissout de l'acide tartrique, et il reste du tartrate calcique neutre non dissous. Le premier (tartrate de *Frémy*) se compose de $3\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + 5\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$; le dernier (tartrate de *Frémy*) est $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$.

Tartrate sodico-calciq.ue. On l'obtient en précipitant, par le chlorure calciq.ue, une dissolution de tartrate sodico-potassiq.ue. Ce sel double est peu soluble dans l'eau.

Succinate calciq.ue, $\text{Ca}\ddot{\text{S}}\text{c}$. On l'obtient en mêlant une solution pas trop concentrée de succinate sodiq.ue avec une solution de chlorure calciq.ue. Il ne se produit pas immédiatement de précipité; mais au bout de quelque temps le sel se dépose en cristaux lancéolés, contenant 3 atomes ou 25,6 pour cent d'eau, qui s'en va en partie à $+100^\circ$, mais complètement à $+130^\circ$. Le succinate calciq.ue est très-peu soluble dans l'eau; il est un peu plus soluble dans l'acide acétique. Il supporte $+200^\circ$ sans se décomposer. En dissolvant le sel neutre dans une solution d'acide succinique et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation, on obtient des prismes réguliers, brillants, transparents, à réaction acide, et inaltérables à l'air. Ils sont plus solubles dans l'eau que le sel neutre; mais, dans l'alcool, ils perdent l'excès d'acide et se troublent. *Döpping*, qui prépara ce sel, ne décide pas s'il faut le considérer comme une combinaison du sel neutre avec une plus grande quantité d'acide succinique.

Sulfosuccinate calciq.ue, $2\text{Ca}\ddot{\text{S}} + \text{Ca}\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^3$. On n'a pu l'obtenir cristallisé. Par la dessiccation à $+100^\circ$, il conserve 1 atome d'eau. Il est très-soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool.

Anébénate (oxalurate) calciq.ue, $\text{Ca}\text{C}^6\text{H}^6\text{N}^4\text{O}^7$. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau froide; il se dépose en cristaux transparents, qui se forment peu à peu après qu'on a mêlé une solution concentrée chaude d'anébénate ammoniq.ue avec une solution également chaude de chlorure calciq.ue. On l'obtient encore en faisant bouillir l'acide parabanique avec du carbonate calciq.ue: le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée. Lorsqu'on mêle une solution de ce sel avec de l'eau de chaux, il se dépose des grains mous d'un sel basiq.ue, qui se dissolvent jusqu'à un certain degré dans l'eau bouillante, et se dissolvent facilement dans l'acide acétique.

Séléniate calciq.ue, $\text{Ca}\ddot{\text{S}}\text{e}$. Il ressemble tellement au gypse, qu'il est impossible de l'en distinguer au premier aperçu. En effet, il cristallise comme lui, possède le même degré de solubilité, et renferme 16,4 pour cent ou 2 atomes d'eau, de même que le gypse.

Sélénites calciq.ues. a. Sélénite neutre, $\text{Ca}\ddot{\text{S}}\text{e}$. Il est peu soluble,

et se précipite quand on traite le carbonate calcique par l'acide sélénieux. A l'état sec, il est cristallin et doux au toucher, absolument comme le carbonate calcique obtenu par précipitation. Il entre en fusion à la chaleur rouge, et attaque alors fortement le verre; en même temps il se produit un gonflement par suite duquel la masse du verre, et non celle du sel, se remplit de bulles qui s'élargissent peu à peu et perforent le verre, de sorte que le sel fondu s'écoule par les ouvertures. Ce phénomène remarquable, que je ne saurais expliquer d'une manière satisfaisante, est aussi produit par des sélénites magnésique et manganeux.

b. Bisélénite calcique, $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{S}}\text{e}^2$. Il se dissout dans l'eau, et cristallise en prismes. Ces prismes sont inaltérables à l'air, et perdent l'excès d'acide quand on les calcine, ou qu'on les traite par l'ammoniaque caustique.

Tellurate calcique, $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}$. Il se précipite sous la forme d'une masse blanche et floconneuse. Quand on le dissout dans l'eau bouillante et qu'on fait ensuite évaporer l'eau, on l'obtient à l'état pulvérulent.

Tellurites calciques. a. Sel neutre, $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}$. Par la voie humide, il forme un précipité blanc et floconneux. Une grande quantité d'eau froide le dissout; mais il est plus soluble dans l'eau bouillante, après l'évaporation de laquelle il reste sous la forme d'une terre blanche. Préparé par la voie sèche, il forme une masse blanche, infusible à la température qui suffit pour fondre l'argent.

b. Bisel, $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}^2$. Il fond au rouge blanc, et se prend, à l'aide du refroidissement, en un pain opaque, qui est composé d'écaillés micacées, faciles à désunir par la pression.

c. Quadrisel, $\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{e}^4$. Il fond un peu plus facilement que le bisel, et, comme celui-ci, il prend un aspect micacé en refroidissant. Le sel en fusion fume, parce qu'il se volatilise de l'acide.

Arséniate calcique, $\dot{\text{C}}\text{a}^2\ddot{\text{A}}\text{s}$. On l'obtient comme le sel barytique, et en observant les mêmes précautions pour le préparer. La nature nous offre ce sel, soit à l'état de petites aiguilles, soit à l'état de masse confuse. Il est alors fort souvent coloré en rose par de l'arséniate cobaltique. En minéralogie, il est connu sous le nom de *pharmacolithe*; on le rencontre rarement. Ce sel contient 24 pour cent ou 6 atomes d'eau de cristallisation.

Biarséniate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il est soluble dans l'eau et cristallisable.

Sousarséniate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il est insoluble, et peut être obtenu en précipitant, par l'ammoniaque, la dissolution du sel neutre. Cet acide ne forme pas, avec la chaux, des sels à des degrés de saturation aussi variés que l'acide phosphorique.

Sousarséniate ammonique et calcique, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \text{NH}^4 + 13\text{H}$. D'après *Wach*, on obtient ce sel en mêlant une dissolution chaude de sousarséniate ammonique avec une dissolution de nitrate calcique également chauffée. Par le refroidissement, le soussel cristallise en escaliers formés de petites tables rhomboédriques superposées. Il est si peu soluble dans l'eau, qu'il se précipite sur-le-champ, quand on mêle les dissolutions à froid. Si l'acide arsénique contient de l'acide arsénieux, l'arsénite calcique reste dissous dans la liqueur, ce qui fournit un moyen de dissocier ces deux acides l'un de l'autre.

Arséniate calcique ammoniacal, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \text{NH}^3$. On l'obtient, suivant *Baumann*, de la même manière que les sels barytique et strontique correspondants. C'est un précipité volumineux, qui ne tarde pas à devenir cristallin, et à former des prismes ou lames rhomboïdaux. Il contient, outre 23,62 pour cent d'ammoniaque, 2 atomes ou 23,8 pour cent d'eau.

Arsénite calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il est insoluble, surtout quand la chaux se trouve en excès. Pour le cas d'expériences de médecine légale, il est bon de rappeler que ce sel n'est pas précipité quand la liqueur renferme des sels ammoniques; et, d'après *Gieseke*, le sel déjà précipité est dissous par le nitrate, le sulfate et le chlorure ammoniques; le carbonate et le phosphate ammoniques, au contraire, le décomposent sans le dissoudre. L'arsénite calcique précipité contient de l'eau combinée, et se dissout très-facilement dans les acides.

Antimoniote calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. Il est très-peu soluble dans l'eau, et forme, quand on l'obtient par double décomposition, une poudre farineuse, cristalline, qui se dépose et s'attache au fond et aux parois du vase, absolument comme le carbonate calcique.

Chromate calcique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Il se précipite peu à peu quand on mêle une solution aqueuse de chromate sodique avec la solution d'un sel calcique. C'est une poudre d'un jaune clair.

Le *bichromate calcique*, CaCr_2 , s'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide chromique, ou saturant à moitié une solution d'acide chromique par du carbonate calcique. Il cristallise, par évaporation, en paillettes d'un jaune brun, soyeuses, et assez solubles dans l'eau. La chaux n'est ici que très-incomplètement précipitée par l'acide oxalique. (*Voyez plus loin Oxalate chromico-calcique*, parmi les sels de chrome.)

Chromate et carbonate calciques, $\text{CaCr} + 2\text{CaCO}_3$. Ils forment, selon *Anthon*, un sel double, qui se précipite lorsqu'on traite le chromate calcique dissous dans de l'acide nitrique exactement par du carbonate sodique; la liqueur finit par devenir incolore, et ne renferme plus d'acide chromique. Le précipité est d'un beau jaune de soufre et anhydre. Ce que l'on dit sur la formation de ce sel paraît douteux: la solution deviendrait exempte d'acide chromique, et pourtant le précipité contiendrait $\frac{1}{2}$ fois plus de chaux que n'en exigerait la capacité de saturation de l'acide chromique.

Vanadate calcique, a. Sel neutre, CaV . Ce sel est encore plus soluble que le vanadate strontique. On l'obtient en évaporant, à une douce chaleur, un mélange de nitrate calcique et de vanadate ammonique. Il se forme une croûte cristalline blanche. L'alcool ne le précipite que difficilement de cette solution.

b. Le bivanadate calcique est très-soluble dans l'eau, et donne, par l'évaporation spontanée, de grands cristaux d'un beau rouge orangé, qui ressemblent à ceux du bivanadate sodique, mais ne s'effleurissent pas à l'air.

Molybdate calcique, CaMo . Ce sel se précipite quand on mêle un sel calcique soluble avec un molybdate alcalin. Il est insoluble dans l'eau.

Tungstate calcique, CaW . On l'obtient comme le précédent. La nature nous l'offre à l'état cristallisé. *Cronstedt*, qui l'a découvert, lui a donné, en raison de sa pesanteur, le nom suédois de *tungstein* (pierre pesante), d'où l'on a tiré celui de *tungstène*, que les chimistes français et anglais ont donné au métal.

Tantalate calcique, CaTa . Il est insoluble. On le rencontre dans le règne minéral, en combinaison avec les tantalates ferreux et manganéux. Le tantalate calcique, en combinaison avec plusieurs autres tantalates, forme un minéral octaédrique, le *pyrochlore*.

Le *sur titanate calcique*, combiné avec du *silicate calcique*, forme un minéral cristallisé, connu sous le nom de *sphène* ou *titanite*. Il contient, d'après l'analyse de *H. Rose*, $\text{Ca Ti}^3 + \text{Ca Si}^2$.

Stannate calcique, Ca Sn . Il se précipite difficilement, est peu soluble, et renferme 1 atome d'eau.

C. Sulfosels de calcium.

Sulphhydrate calcique, Ca H . On l'obtient en dissolvant l'hydrate ou le sulfure calciques dans le sulfide hydrique. A un certain degré de saturation, l'absorption du gaz s'arrête, même quand il y a encore de l'hydrate non dissous, et il faut alors constamment remuer la liqueur, pour lui faire absorber une nouvelle quantité de gaz. La dissolution ainsi obtenue ne cristallise ni dans le vide, ni quand on l'évapore dans un espace rempli de gaz hydrogène. On peut l'amener à un assez haut degré de concentration; mais dès que le sel tend à se déposer, il se dégage du gaz sulfide hydrique, et du sulfure de calcium cristallise en prismes à éclat soyeux. Quand on dessèche la masse saline, elle se boursoufle pendant la dessiccation, à cause du gaz qui se dégage, et l'on obtient une masse de sulfure de calcium confusément cristallisée, d'où le chlorure manganoux ne dégage pas la moindre trace de sulfide hydrique. Si l'on fait passer du sulfide hydrique à travers de l'hydrate calcique, le gaz est absorbé, il se forme du sulfure de calcium, la masse devient humide, et l'eau mise en liberté contient en dissolution du sulphhydrate calcique; mais on a beau faire passer du gaz à travers la masse, jamais on ne parvient à transformer en sulphhydrate le sulfure de calcium solide. Il paraît donc que ce sel ne peut être obtenu sous forme solide. Si l'on mêle une dissolution saturée de chlorure calcique avec une dissolution concentrée de sulphhydrate potassique, il se forme un précipité mucilagineux, et il se dégage du gaz sulfide hydrique avec effervescence. La dissolution ne donne pas non plus des cristaux de sulphhydrate quand on l'expose au froid. — En évaporant le sulphhydrate calcique dans une atmosphère exempte de gaz acide carbonique, on obtient de longs prismes jaunes, qui sont du bisulfure de calcium.

Sulfo carbonate calcique, Ca C . Le meilleur moyen de le préparer consiste à mêler le sulfure de calcium (obtenu en réduisant du

gypse par le charbon), avec un peu d'eau et du sulfide carbonique en excès, et à faire digérer le mélange dans un flacon qui doit en être plein, et à une température de $+30^{\circ}$, jusqu'à ce que tout le sulfure de calcium soit dissous. Il se forme une dissolution d'un rouge sombre, qui devient plus foncée quand on la conserve dans des flacons bouchés. Évaporée dans le vide, elle donne une masse saline d'un brun jaunâtre, qui offre des traces sensibles de cristallisation; cette masse devient d'un jaune citron clair quand on la dessèche tout à fait, mais reprend sa teinte primitive lorsqu'elle absorbe de l'humidité. Redissoute dans l'eau, elle laisse un résidu jaune orangé, qui est un soussel; celui-ci a une saveur plus hépatique, et se forme toutes les fois que, dans la préparation du sel neutre, on n'a pas employé un excès de sulfide carbonique. Le sel neutre se dissout dans l'alcool; il est décomposé par l'ébullition, et donne un dépôt de carbonate calcique.

Sulfurénate (sulfocyanhydrate) *calcique*, $\overset{\overset{\text{C}}{\parallel}}{\text{Ca}} + \text{C}^2\text{H}^3\text{N}^2\text{S}^2$. Il se forme quand on décompose le sel ammonique par l'eau de chaux, en prenant les précautions indiquées à l'occasion du sel potassique. Évaporé dans le vide, il donne une masse transparente, gommeuse, qui attire promptement l'humidité de l'air.

Sulfotellurate tricalcique, $\overset{\overset{\text{Te}}{\parallel}}{\text{Ca}^3}$. On le prépare comme le sel strontique. Il se dessèche en une masse jaune, non cristalline, qui se décompose promptement à l'air.

Sulfarséniate calcique. a. Sulfarséniate neutre, $\overset{\overset{\text{As}}{\parallel}}{\text{Ca}^2}$. Il ressemble parfaitement au sel barytique, et se dessèche en un sirop transparent, peu coloré, qui jaunit sur les bords quand l'évaporation spontanée se prolonge, et finit par se durcir et se transformer en une masse jaune, opaque, laquelle abandonne son eau à $+60^{\circ}$; à l'air, elle reprend l'eau perdue, se gonfle en même temps, se fendille et se détache du verre. Une dissolution de la consistance d'un sirop a été exposée pendant plusieurs jours à un froid de -10° , sans donner des cristaux ni se congeler.

b. Sulfarséniate sesquicalcique, $\overset{\overset{\text{As}}{\parallel}}{\text{Ca}^3}$. Il est très-soluble dans l'eau, et ne cristallise pas. Il prend naissance quand on fait digérer le sel neutre avec un excès de sulfure de calcium, et qu'on évapore la dissolution filtrée. On l'obtient aussi en versant de l'alcool dans la dissolution; dans ce dernier cas, il se dépose sous forme sirupeuse ou pulvérulente, suivant la quantité d'eau com-

binée qu'il contient. Le sulfarséniate neutre se dissout dans l'alcool, et ne donne du soussel que quand la dissolution en contient. On n'a pu se procurer du bisulfarséniate calcique ni à l'aide de l'alcool, ni par l'ébullition, avec un excès de sulfide arsénique.— A la chaleur rouge, le sel neutre, soumis à la distillation, donne un résidu incolore, qui paraît être un sel surbasique anhydre. Calciné au contact de l'air, il se décompose et donne une masse de gypse, dont le poids est presque égal à celui du sel employé; mais cette décomposition s'opère très-difficilement; et après une calcination prolongée, le résidu contient encore du sulfide arsénique.

Sulfarsénite calcique, Ca^2As . Le meilleur moyen de le préparer consiste à faire macérer du sulfide arsénieux avec de l'hydrate calcique et de l'eau; l'arsénite calcique qui se forme en même temps reste sans se dissoudre. La dissolution est incolore, et donne, par l'évaporation spontanée, de petits cristaux penniformes de soussel, entre lesquels le sel neutre se dessèche en une masse brune, nullement cristalline. — Le sel neutre se combine, à l'aide de la macération, avec une plus grande quantité de sulfite arsénieux, et devient jaune; mais il ne tarde pas à déposer une poudre brune. Si on l'abandonne alors à l'évaporation spontanée, il devient peu à peu d'un rouge brun clair, et laisse, quand on le traite par l'eau, de l'hyposulfarsénite calcique, tandis qu'il se dissout du sulfarsénite. Si, avant de la livrer à l'évaporation, on précipite cette dissolution par l'alcool, le précipité qu'on obtient devient brun après quelques instants. — Si l'on ajoute de l'alcool à la dissolution filtrée d'un sel avec excès de sulfure calcique, il se forme un précipité blanc, composé de 29,80 parties de sulfure calcique, 33,55 de sulfide arsénieux, et 36,65 d'eau; on voit par là que, dans les soussulfarsénites, les radicaux du sulfite et de la base sont dans les mêmes proportions relatives que dans les sulfarséniates et arséniates. L'eau de ce sel contient une quantité d'oxygène quintuple de celle qui serait nécessaire pour transformer le calcium en chaux. Par conséquent, la formule de ce sel est $\text{Ca}^3\text{As} + 15\text{H}$. La dissolution alcoolique ne renferme point de bisulfarsénite, mais du sulfarsénite neutre.

Hyposulfarsénite calcique, CaAs . C'est une poudre brun rougeâtre, insoluble dans l'eau.

Sous-sulfantimoniate calcique, $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}}^3\overset{\overset{\text{Sb}}{\text{Sb}}}{\text{Sb}}$. On l'obtient en dissolvant les sulfures antimonique et calcique dans l'eau bouillante. La liqueur filtrée donne, par l'évaporation, une masse amorphe.

Sulfomolybdate calcique, $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}} + \overset{\overset{\text{Mo}}{\text{Mo}}}{\text{Mo}}$. Préparé comme le sel barytique, il donne pareillement un sel sursaturé, qui cristallise pendant le refroidissement de la dissolution bouillante, filtrée toute chaude. Il consiste en aiguilles cristallines, transparentes, fines, courtes, brillantes, d'un rouge cinabre, qui ne s'altèrent pas à l'air, ni quand on les chauffe jusqu'à $+ 100^\circ$. L'acide chlorhydrique les noircit, parce qu'il en sépare du sulfide molybdique.

La liqueur refroidie où ces cristaux ont pris naissance donne, par l'évaporation, une nouvelle quantité de cristaux; et ce qui reste, en définitive, est la combinaison neutre, qui se dessèche en un vernis translucide d'un rouge foncé.

Hypersulfomolybdate calcique, $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}} \overset{\overset{\text{Mo}}{\text{Mo}}}{\text{Mo}}$. Il ne se précipite pas de suite lorsqu'on mêle le sel potassique avec du chlorure calcique. Mais si l'on ajoute de l'alcool au mélange, la liqueur se trouble légèrement, et, au bout de douze heures, elle a déposé une poudre rouge cinabre peu soluble dans l'eau.

Sulfotungstate calcique, $\overset{\overset{\text{Ca}}{\text{Ca}}}{\text{Ca}} \overset{\overset{\text{W}}{\text{W}}}{\text{W}}$. On l'obtient comme le sel barytique et le sel strontique. Il se dessèche en une masse jaune pâle, se dissout facilement dans l'eau, et en petite quantité dans l'alcool. Avec un excès de sulfide, il forme une combinaison brun rougeâtre, qui ne cristallise non plus que le sel neutre. L'ammoniaque forme, dans la dissolution de ce sel, un précipité jaune clair, pulvérulent, qui est un sel basique.

8. Sels de magnésium.

Les sels de magnésium ont une saveur amère et désagréable, qui diffère entièrement de celle des autres sels. A la température ordinaire, ils ne sont pas précipités par les bicarbonates alcalins, et ils ne le sont qu'incomplètement par les carbonates. L'ammoniaque versée dans la dissolution d'un sel de magnésium neutre en précipite une partie de la magnésie, et la quantité du précipité dépend de celle d'ammoniaque en excès qu'on a employée. Les dissolutions étendues auxquelles on a ajouté une certaine quantité d'un acide ou d'un sel ammoniacal, ne sont pas précipitées par l'ammoniaque caustique, à moins qu'on n'en mette un très-grand

excès. Le meilleur réactif pour découvrir la magnésie est le sous-phosphate ammonique, ainsi que je le ferai voir en parlant du phosphate ammonico-magnésique. Les sels de magnésium, calcinés au chalumeau avec un peu de nitrate cobaltique, deviennent d'un rose pâle, quand ils ne contiennent pas en même temps une autre base colorante.

A. Sels haloïdes de magnésium.

Chlorure magnésique (muriate de magnésie), $MgCl$. On l'obtient à l'état anhydre en faisant passer du gaz chlore ou de l'acide chlorhydrique gazeux sur de la magnésie chauffée au rouge. Dans le premier cas, il se dégage de l'oxygène; dans le deuxième, de l'eau. On l'obtient aussi quand on chauffe, dans une cornue, un mélange intime de magnésie avec le double de son poids de sel ammoniac; ou enfin d'après le procédé déjà indiqué tome II, page 145. Il est assez fusible, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, nacrée, à grosses lames, très-déliquescente à l'air, et qui se dissout dans l'eau avec production d'une forte chaleur. Mais cette dissolution ne peut être évaporée à sec sans entraîner la décomposition du sel. Par la voie humide on le prépare, soit en dissolvant la magnésie dans l'acide chlorhydrique, soit en faisant un mélange de deux parties de sulfate magnésique avec une partie de sel marin, le dissolvant dans quatre parties et demie d'eau bouillante, et évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'il n'en reste que quatre parties, après quoi on expose la dissolution à un froid de -3° . Le sulfate sodique cristallise, tandis que le chlorure magnésique reste dissous. On le retire de cette dissolution, quoique difficilement, cristallisé en aiguilles fines, contenant de l'eau. Il contient 52,77 pour cent ou 6 atomes d'eau. Sa saveur est amère. Il exige, pour se dissoudre, 0,273 parties en poids d'eau bouillante, 0,658 d'eau froide, et deux parties d'alcool. Pendant la dessiccation, il abandonne une partie de son acide, et la presque totalité s'échappe quand on le chauffe jusqu'au rouge. Calciné dans une cornue, il donne un résidu qui s'échauffe légèrement quand on verse de l'eau dessus, et qui contient encore un peu de chlore, mais ne se dissout point dans l'eau. C'est pourquoi on s'en est servi dans l'analyse des minéraux, pour séparer la chaux de la magnésie : à cet effet, on dissolvait les terres dans

l'acide chlorhydrique, on évaporait la dissolution, et on faisait rougir la masse saline; en reprenant le résidu par l'eau, la magnésie restait sans se dissoudre. Cette méthode n'est pas suffisamment exacte; mais elle peut le devenir, si l'on ajoute à la masse concentrée de l'oxyde mercurique, qu'on dessèche le mélange, et qu'on le calcine. Le magnésium s'oxyde ensuite aux dépens de l'oxyde pour former de la magnésie, et le chlore s'unit au mercure pour donner naissance à du chlorure mercurique, qui se sublime. Après avoir dissous le chlorure calcique dans l'eau, on obtient la magnésie en résidu. Les eaux de la mer et de beaucoup de sources contiennent du chlorure magnésique en dissolution.

Chlorure magnésique combiné avec le chlorure d'iode, $Mg\ Cl + I\ Cl^3$. On l'obtient en mêlant l'iodate magnésique avec de l'acide chlorhydrique concentré, et chauffant doucement jusqu'à dissolution; on fait ensuite arriver du gaz acide chlorhydrique jusqu'à saturation complète de la liqueur, et on la refroidit dans un mélange de chlorure sodique et de glace, jusqu'à ce qu'il ne cristallise plus rien. Ce sel ressemble au sel potassique correspondant; mais il est déliquescent à l'air. D'après *Filhol*, il contient 5 atomes d'eau de cristallisation.

Chlorure magnésico-potassique. Ce sel cristallise d'une dissolution concentrée des deux sels, sous forme d'octaèdres irréguliers. Il contient 1 atome de chlorure potassique, 2 atomes de chlorure magnésique, et 12 atomes d'eau, $=K\ Cl + 2Mg\ Cl + 12H$. Il est décomposé par l'eau. A l'air, le chlorure magnésique se liquéfie et se sépare du chlorure potassique, qui reste sous forme pulvérulente. L'alcool produit le même effet.

Chlorure magnésico-ammonique. C'est un sel double cristallisé, qui ne s'altère pas à l'air, et exige six parties d'eau pour se dissoudre.

Chromate de chlorure magnésique, $Mg\ Cl + 2Cr$. Sel déliquescent.

Bromure magnésique, $Mg\ Br$. C'est un sel déliquescent, qui, de même que le chlorure, abandonne un peu d'acide bromhydrique pendant l'évaporation, et passe à l'état de soussel. On peut l'obtenir cristallisé dans l'appareil dessiccateur. Les cristaux contiennent 6 atomes ou 37,26 pour cent d'eau. Par la calcination, le sel est détruit, et laisse de la magnésie.

Bromure magnésico-potassique, $K\ Br + Mg\ Br$. On l'obtient,

suivant *Loewig*, par le mélange du bromure potassique et du bromure magnésique; ce dernier est ajouté en excès, et on évapore la liqueur. Le sel cristallise en prismes droits, contenant 6 atomes ou 20,5 pour cent d'eau. Il est inaltérable à l'air; mais, en le redissolvant, il se décompose, de manière que, par l'évaporation, on obtient d'abord du bromure potassique, puis le sel double, et enfin le bromure magnésique.

Iodure magnésique, MgI . On ne le connaît qu'en combinaison avec l'eau. Il cristallise difficilement, se liquéfie à l'air, et se décompose pendant la dessiccation, en donnant naissance à de l'acide iodhydrique et à de la magnésie. Si l'on ajoute de l'iodate magnésique à une dissolution de ce sel, il se forme un précipité d'un brun de kermès, qu'on a regardé comme composé d'iode et de magnésie, mais qui peut aussi bien être un mélange de magnésie et de biiodure de magnésium. Si on chauffe ce précipité après l'avoir séché, il dégage de l'iode et laisse de la magnésie. Si on le fait bouillir avec de l'eau, on obtient de l'iodate et de l'iodure magnésiques, et il reste un peu de magnésie en non solution.

Fluorure magnésique, MgF . Il ne se dissout ni dans l'eau, ni dans un excès d'acide fluorhydrique. Il n'est pas décomposé par la chaleur rouge.

Fluorure borico-magnésique, $MgF + BF^3$. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en gros prismes quand on évapore sa dissolution à une douce chaleur. Sa saveur est amère comme celle de la plupart des sels de magnésium.

Fluorure silico-magnésique, $3MgF + 2SiF^3$. C'est un sel très-soluble, qui forme, après l'évaporation, une masse transparente, gommeuse, qui se redissout sans résidu.

Fluorure titanico-magnésique. Il se dissout facilement dans l'eau; sa dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, cristallise en longues aiguilles, qui ne se redissolvent pas complètement dans l'eau.

Fluorure tantalico-magnésique. Il est décomposé par l'évaporation, et dépose une combinaison peu soluble, dont la composition est encore inconnue.

Cyanure magnésique, $MgCy$. Il se forme par la dissolution de l'hydrate magnésique dans l'acide cyanhydrique. Il est inconnu sous forme solide; la chaleur, pendant l'évaporation, et l'acide carbonique de l'air le décomposent.

Rhodanure (sulfocyanure) *magnésique*, $\text{Mg C}^2\text{N}^2\text{S}^3$. On l'obtient en dissolvant l'acide rhodanhydrique dans le carbonate magnésique. Il est extrêmement soluble, et cristallise, quoique difficilement, dans l'appareil dessiccateur. Les cristaux contiennent 4 atomes ou 33,57 pour cent d'eau. Il est déliquescent à l'air, et se dissout dans l'alcool.

Mellanure magnésique, $\text{Mg C}^6\text{N}^8$. On l'obtient, suivant *Liebig*, en mêlant une solution de sulfate magnésique avec une solution de mellanure potassique; il se dépose peu à peu en un tissu d'aiguilles blanches, fines et entrelacées.

B. *Oxysels de magnésium.*

Sulfate magnésique (sel amer, sel d'Angleterre, de Seidlitz, d'Epsom), Mg S^2 . On le trouve dans l'eau de la mer et dans différentes sources, par exemple, à Epsom en Angleterre, à Seidlitz et Seidschütz en Bohême; on l'extrait de ces sources par l'évaporation. Le sulfate magnésique du commerce s'humecte volontiers à l'air, parce qu'il contient du chlorure en mélange. Le sel purifié forme des prismes rectangulaires à quatre pans, et a plutôt de la tendance à s'effleurir. *Haidinger* et *Mitscherlich* ont fait voir que quand ce sel cristallise au-dessous de $+15^\circ$, on obtient les cristaux ci-dessus mentionnés, qui appartiennent au système prismatique, tandis que quand la cristallisation s'opère à une température de $+25^\circ$ à $+30^\circ$, les cristaux ont une forme tout autre, qui appartient au système hémiprismatique; mais quand on chauffe jusqu'à $+51^\circ,5$ les cristaux obtenus au-dessous de $+15^\circ$, ils deviennent tout à coup opaques et très-friables: les moindres parcelles se changent dans la forme du système hémiprismatique: la raison en est que le sel, au-dessous de $+15^\circ$, cristallise avec 7 atomes d'eau; et à $+30^\circ$, seulement avec 6 atomes d'eau de cristallisation. Lorsqu'on chauffe les premiers cristaux, il se sépare 1 atome d'eau de cristallisation, et les moindres parcelles de chaque cristal se transforment en cristaux microscopiques de la dernière espèce, sans que la forme extérieure du cristal soit détruite. — Une solution de sulfate magnésique qu'on refroidit lentement jusqu'à ce qu'elle se congèle, et qu'on fait ensuite liquéfier à $+2^\circ$ ou $+3^\circ$ au-dessus de 0° , laisse déposer des cristaux d'une autre forme et contenant une plus forte proportion d'eau,

savoir, 12 atomes. Obtenus en quantité moins considérable, ils sont opaques; mais, en plus grandes masses, ils sont transparents. Retirés à 0°, ces cristaux peuvent se conserver; mais, à quelques degrés au-dessus de cette température, ils perdent 5 atomes d'eau et deviennent opaques, tout en conservant leur texture et leur forme extérieures. Les cristaux formés à +15°, exposés dans un endroit chaud, commencent à s'effleurir. A +132°, ils ne conservent que 1 atome d'eau, et celle-ci ne s'en va qu'à +210°. Selon *Graham*, les cristaux de ce sel, exposés à +100°, dans le vide, sur l'acide sulfurique, retiennent 2 atomes d'eau. Cependant le résultat de l'expérience n'est pas bien net. Les différentes proportions d'eau contenues dans ce sel sont : 1 atome = 12,9 pour cent, 6 atomes = 46,92 pour cent, 7 atomes = 50,90 pour cent, et 10 atomes = 63,99 pour cent. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 25,76 du sel cristallisé; et pour chaque degré au-dessus de zéro, l'eau en prend 0,47816 partie en plus. Au feu, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis se dessèche. Il supporte une calcination modérée sans être décomposé; mais, par une calcination plus forte et soutenue, il donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux et de gaz oxygène; à une très-haute température, il se fond en un émail. La masse fondue a 2,6 poids spécifique. En calcinant le sel avec de la poudre de charbon, on n'obtient pas de sulfure magnésique; le résidu est un mélange de magnésie et de poudre de charbon. Si l'on verse quatre parties d'acide sulfurique fumant de Nordhausen sur une partie de magnésie caustique, et qu'on remue promptement le mélange, la masse s'échauffe jusqu'au rouge, d'après *Westrumb*. La terre calcinée ne se dissout que très-lentement dans de l'acide sulfurique étendu. Ce sel est d'un fréquent usage en médecine : parmi les sels, c'est le meilleur laxatif. Une grande partie du sulfate magnésique qu'on rencontre dans le commerce vient des environs de Nice en Italie; on l'extrait des schistes de magnésie silicifères, qui contiennent en même temps du sulfure de fer; à cet effet, on les grille, on les expose pendant quelque temps à l'air, et on les lessive, après quoi on fait cristalliser le sel. Le sulfate magnésique ainsi obtenu est versé dans le commerce, et employé en médecine; il est cependant très-impur. Si l'on ajoute, par exemple, une petite quantité de potasse à la dissolution de ce sel, il se forme un précipité verdâtre, qui jaunit à l'air, et consiste en oxyde fer-

rique. En faisant passer du gaz sulfure hydrique à travers la dissolution, on obtient un faible précipité de sulfure de cuivre, noir ou brun. Ces mélanges proviennent de la pyrite de fer et des minerais de cuivre qui se trouvent disséminés dans les schistes magnésifères. Pour débarrasser le sel de ces impuretés, il faut le calciner pendant quelque temps au rouge naissant, et l'exposer à l'air; par ce moyen, les sels de fer et de cuivre sont décomposés, en même temps qu'une très-petite portion du sel magnésique; on traite le résidu par l'eau bouillante, et on fait cristalliser le sel. Il est pur quand sa dissolution ne prend pas une teinte pourpre ou noire par l'infusion de noix de galle, s'il ne brunit pas par le sulfure hydrique, s'il ne devient pas rouge brique par le sulfure ammonique (manganèse), et si sa solution ne devient pas alcaline par une agitation soutenue avec le carbonate barytique (potasse ou soude). (*Voir plus bas Sulfate sodico-magnésique.*) L'eau mère de l'alun contient aussi une grande quantité de sulfate magnésique; et *Bergman* avait énoncé l'opinion que l'exploitation d'une seule mine d'alun pourrait fournir du sulfate magnésique à toute l'Europe. — Si l'on ajoute un grand excès d'ammoniaque à une dissolution de sulfate magnésique, il se précipite un hydrate grenu, qui contient 1,6 pour cent d'acide sulfurique, dont on ne peut le débarrasser par le lavage. Serait-ce un sel basique?

Sulfate potassico-magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On obtient ce sel double en dissolvant dans l'eau deux parties de sulfate potassique et une partie de sulfate magnésique, et en évaporant la liqueur pour la faire cristalliser. Les cristaux de ce sel double ont une forme très-compiquée; ils ne s'altèrent pas à l'air, et contiennent 26,7 pour cent ou 12 atomes d'eau.

Sulfate sodico-magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Il cristallise en rhomboèdres, ne s'altère pas à l'air, décrépite quand on le chauffe, mais n'entre pas en fusion. Ce sel contient 29 pour cent ou 6 atomes d'eau de cristallisation; il se dissout dans trois parties d'eau froide. Ce sel se trouve quelquefois, à l'état de mélange, dans le sulfate magnésique. D'après *Liebig*, on l'y découvre en mêlant la dissolution avec du sulfure barytique dissous, qui précipite un mélange de sulfate barytique et de sulfure magnésique. Cette dissolution, qui contient du sulfure sodique et l'excès de sulfure barytique, étant neutralisée exactement par l'acide sulfurique, filtrée et évaporée, fournit le sulfate sodique.

Sulfate ammonico-magnésique, $\text{NH}_4\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}$. La magnésie a beaucoup de tendance à former des sels doubles avec l'ammonium. Si l'on mêle une dissolution saturée de sulfate magnésique avec une dissolution saturée de sulfate ammonique, il se précipite un sel en petits cristaux. Si l'on mêle les sels en dissolutions moins concentrées, le sel double reste dissous; et en évaporant la dissolution, on obtient des cristaux qui ont la même forme que ceux du sel double potassique. Le sel contient 26,337 pour cent ou 6 atomes d'eau.

Sulfite magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{S}}$. C'est un sel peu soluble, qui a une saveur terreuse, peu salée, avec un arrière-goût sulfureux. Il s'altère lentement à l'air, dont il absorbe l'oxygène. Il se dissout dans un excès d'acide sulfureux; la dissolution donne, après l'évaporation, des cristaux transparents, qui sont des prismes rhomboïdaux. Le sel cristallisé se dissout dans 20 parties d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante; la dissolution absorbe très-promptement de l'oxygène; et à l'air, les cristaux se réduisent extérieurement en poussière. Quand on chauffe les cristaux, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation, puis la masse devient molle et flexible comme de la gomme. Si l'on expose le sel en vases clos à une température plus élevée, l'acide sulfureux se volatilise, et la terre reste à l'état de pureté.

Sulfite ammonico-magnésique, $\text{NH}_4\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient soit en mêlant les dissolutions des deux sels, soit en saturant par de l'ammoniaque une dissolution acide du sel précédent. Les cristaux sont transparents et peu solubles dans l'eau.

Dithionate (hyposulfate) magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{S}}$. Il cristallise, quoique difficilement, en cristaux réguliers, qui sont inaltérables à l'air, et se dissolvent à la température de $+13^\circ$ dans 0,85 partie d'eau. Ils contiennent 36,77 pour cent ou 6 atomes de cristallisation.

Dithionite (hyposulfite) magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{S}}$. On prépare ce sel en versant de l'acide sulfureux dans une dissolution aqueuse de sulfure de magnésium, jusqu'à ce que celle-ci soit décolorée. On l'obtient aussi en faisant digérer, avec des fleurs de soufre lavées, du sulfite magnésique dissous dans un petit excès d'acide sulfureux. Il cristallise ensuite, par l'évaporation, dans l'appareil dessiccateur, et forme de petits prismes rectangulaires ayant pour

sonnet les faces d'un octaèdre. Le sel ne s'altère pas à l'air, et se dissout facilement dans l'eau. L'alcool l'en sépare sous forme d'une solution concentrée. Les cristaux contiennent 6 atomes ou 43,95 pour cent d'eau, dont 3 atomes s'en vont à $+170^{\circ}$. Par la distillation sèche, il donne du soufre et de l'acide sulfureux, en laissant un mélange ou une combinaison de sulfate et de sulfite magnésiques avec de la magnésie libre.

Dithionite magnésico-potassique, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S}$. On l'obtient en mêlant les solutions des sels, et les évaporant dans l'appareil dessiccateur. Il cristallise irrégulièrement, contient 6 atomes ou 24,74 pour cent d'eau, et est déliquescent à l'air.

Nitrate magnésique, $\dot{Mg}\ddot{N}$. On le trouve dans l'eau mère du salpêtre; j'en ai aussi trouvé dans les eaux de fontaine de Stockholm. On peut le faire cristalliser, en évaporant jusqu'à consistance sirupeuse une quantité un peu considérable de la dissolution, et la laissant refroidir lentement. Les cristaux s'humectent à l'air plus promptement qu'aucun autre sel. Ce sont des prismes rhomboïdaux, contenant 6 atomes ou 41,718 pour cent d'eau. Le sel fond facilement dans son eau de cristallisation, dont 5 atomes s'en vont, tandis que le 6^e atome y reste encore à $+335^{\circ}$, et ne s'en va que lorsque le sel commence à se décomposer. Le sel fondu est transparent après le refroidissement. Il a une saveur amère, se dissout dans neuf parties d'alcool à 0,84, mais très-peu dans de l'alcool anhydre. D'après *Graham*, l'alcool anhydre et bouillant dissout la moitié de son poids de nitrate magnésique exactement dépouillé d'eau. Par le refroidissement, cette dissolution fournit des paillettes nacrées, qui sont une combinaison chimique du sel avec de l'alcool; la quantité de ce dernier forme les 0,732 du poids des cristaux, et correspond à 9 atomes pour 1 atome de sel. Quand on le chauffe, il se réduit en une poudre saline blanche, et perd, avec son eau de cristallisation, une partie de son acide. Par une forte calcination, l'acide est entièrement détruit, et la terre reste pure.

Nitrate ammonico-magnésique, $\dot{N}H^{\delta}\ddot{N} + \dot{Mg}\ddot{N}$. On le prépare comme les sels doubles précédents. Il se dissout dans onze parties d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante; à l'air, il s'humecte lentement.

Nitrite magnésique, $\dot{Mg}\ddot{N}$. Il est déliquescent.

Phosphate magnésique, $\text{Mg}^{\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il se trouve dans les parties solides et liquides des animaux, quoique en quantité beaucoup moins considérable que le phosphate calcique, et, en proportion relative un peu plus forte, dans les semences des différentes espèces de graminées. Le meilleur moyen pour l'obtenir sous forme cristalline, est de verser goutte à goutte de l'acide phosphorique dans une dissolution d'acétate magnésique, et de faire évaporer la dissolution. On peut aussi mêler des dissolutions saturées et chaudes de phosphate sodique et de sulfate magnésique; au bout de quelques heures, la liqueur dépose des cristaux de phosphate magnésique, qui forment de petites aiguilles hexagonales, contenant 15 atomes ou 54,505 pour cent d'eau. Les cristaux s'effleurissent à l'air, et perdent 8 atomes ou 29,2 pour cent d'eau à $+100^{\circ}$. A $+176^{\circ}$, ils en perdent encore 6 atomes ou 21,9 pour cent. Le dernier atome d'eau ne s'en va que par la calcination, pendant laquelle le sel passe à l'état de δ phosphate. A la température ordinaire de l'air, le sel cristallisé se dissout, d'après *Graham*, dans 322 parties d'eau froide. C'est pourquoi il ne se précipite pas immédiatement lorsqu'on mêle ensemble, à froid, des solutions très-étendues de phosphate sodique et de chlorure magnésique: il ne se dépose qu'insensiblement. La solution saturée à froid commence à se troubler à $+49^{\circ}$, et ce trouble augmente encore à $+100^{\circ}$, température à laquelle il s'est déposé, à l'état de soussel, environ un tiers du sel dissous. Le phosphate magnésique se dissout bien plus abondamment dans l'eau mêlée d'acide libre, et cette solution ne se trouble pas par l'ébullition. Lorsqu'on fait bouillir le sel neutre avec beaucoup d'eau, la solution devient acide; et lorsqu'après avoir décanté la liqueur on répète l'ébullition avec de nouvelles proportions d'eau, tant que celle-ci dissout encore des traces d'acide libre, il reste à la fin le sel suivant :

Sousphosphate magnésique, $\text{Mg}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$, qui, suivant *Schaffner*, renferme 7 atomes ou 32,06 pour cent d'eau, dont 5 atomes ou 22,9 pour cent s'en vont à $+180^{\circ}$, tandis que les deux derniers atomes ne s'en vont que par la calcination, pendant laquelle le sel passe, d'après l'observation du même chimiste, avec production de lumière, à une autre modification, et se comporte ainsi, contre l'opinion généralement admise, comme un sous- δ phosphate. Le

soussel s'obtient bien plus facilement en précipitant une solution de sousphosphate sodique par une solution de chlorure magnésique. C'est une poudre amorphe, qui tombe lourdement au fond ; elle est insipide, insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides étendus, excepté l'acide acétique ; cet acide ne le dissout que difficilement, ce qui le distingue du sel neutre qui s'y dissout. Ce sousphosphate magnésique anhydre, et combiné avec du fluorure magnésique, se rencontre dans le règne minéral, et porte le nom de *wagnerite*. Il est très-rare, fond en un verre limpide, et se compose, d'après *Rammelsberg*, de $\text{Mg F} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$.

La solution acide qu'on obtient par l'ébullition du sel neutre dans l'eau, ou en faisant dissoudre dans de l'acide phosphorique autant de phosphate magnésique qu'il peut dissoudre, donne, par l'évaporation, une masse sirupeuse, qui ne cristallise pas. Par l'addition de l'alcool, le sel neutre se sépare à l'état pulvérulent. On a voulu conclure de là que cette masse ne renferme pas de sel acide, mais seulement du phosphate magnésique dissous dans de l'acide phosphorique. Cette conclusion ne paraît pas avoir de fondement, puisque l'acide phosphorique a une tendance déterminée à former des sursels avec beaucoup de bases, et que l'alcool précipite, par exemple, du sel potassique neutre dans une solution concentrée de bisulfate potassique.

Métaphosphate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}} \overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. On l'obtient en chauffant au rouge du phosphate magnésico-ammonique jusqu'à ce que tout l'oxyde ammonique soit détruit. Le sel fond par là en un verre insoluble dans l'eau. Lorsqu'on verse sur du phosphate magnésique légèrement calciné, c'est-à-dire sur du phosphate, une solution récente d'acide phosphorique anhydre qui n'a pu encore passer à l'état d'acide phosphorique, le sel se convertit en une masse gluante térébenthineuse, ayant probablement la même composition que le phosphate calcique correspondant, $\equiv 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}} \overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$.

Phosphate ammonico-magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Am}} \overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}} \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. On le prépare en mêlant ensemble des dissolutions chaudes de sulfate magnésique et de phosphate ammonique, qui ne sont pas trop étendues ; par le refroidissement, le sel se dépose sous forme d'une poudre farineuse, composée de petites aiguilles. Il a été peu exa-

miné, et on le confond ordinairement avec le sel suivant. Dans ce sel, l'acide est également partagé entre les bases, et il contient 25 pour cent ou 8 atomes d'eau de cristallisation.

Phosphate magnésique ammoniacal, $\text{Mg}^2 \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}} + \text{NH}_3$. Ce sel se trouve dans différentes concrétions animales, et se dépose, sous forme de petites aiguilles, de l'urine en putréfaction. On le prépare en ajoutant, soit du sousphosphate ammonique, soit un mélange d'ammoniaque ou de carbonate ammonique et de phosphate sodique, à la dissolution d'un sel magnésique. Le sel double se précipite après quelques instants, et continue pendant quelque temps à se déposer; mais il n'est totalement précipité que quand la liqueur contient un excès du réactif précipitant. Il forme une poudre farineuse, cristalline, qui se dépose aussi sur la paroi interne du verre. Si l'on passe avec un corps dur, par exemple avec une baguette de verre, sur la paroi interne du verre, au moment même où l'on mêle les liqueurs, les traces deviennent visibles lorsque le sel s'est déposé. *Wollaston* a proposé de se servir de cette propriété pour reconnaître la présence de la magnésie dans une dissolution. On verse quelques gouttes de la liqueur qu'on veut essayer sur un disque de verre, on y ajoute le sousphosphate ammonique, et avec une baguette on trace, au fond du mélange liquide, des caractères sur le verre. Après quelque temps, ces traces deviennent visibles, même quand la quantité de magnésie est si petite qu'on n'aperçoit pas de précipité. La cause de ce phénomène est mécanique, et tient probablement à ce que le verre se couvre de cristaux microscopiques, dont les facettes prennent une autre position sur les traces, par des raisons dont il n'est pas facile de se rendre compte. Cette propriété n'appartient pas seulement à ce sel; tous les précipités qui ne se forment pas instantanément, et qui consistent en une espèce de cristallisation à grains extrêmement fins, produisent ce phénomène, tandis qu'il n'a jamais lieu quand les précipités sont floconneux. Le sel précipité est entièrement insoluble dans une liqueur contenant du phosphate ammonique ou du phosphate ammonico-sodique; et quand la dissolution renferme un excès suffisant d'un de ces phosphates, on peut être sûr que toute la magnésie est précipitée. En revanche, ce sel double se dissout en petite quantité dans l'eau pure, et c'est pour cela que la liqueur filtrée est troublée par les eaux de lavage

qui y arrivent au bout d'un certain temps, parce que le sel dissous est alors précipité de nouveau. Aucun autre sel qu'un phosphate ne l'empêche de se redissoudre dans l'eau. Si l'on calcine doucement ce sel double après l'avoir bien lavé, l'ammoniaque et l'eau se dégagent avant que la masse ne soit arrivée au rouge; en élevant alors la température subitement jusqu'au rouge, on aperçoit ce phénomène de lumière dont il a été question plusieurs fois. Dans ce phénomène, l'acide du sel passe de la modification à la modification. Auparavant, le sel dissous dans l'acide nitrique donnait un précipité jaune avec le nitrate argentique; maintenant il est précipité en blanc par le même réactif. C'est *Wach* qui, le premier, a déterminé avec exactitude la composition de ce sel. On avait trouvé que le sel contenait l'acide et la magnésie dans les mêmes proportions relatives que le sel neutre; mais on y admettait 2 atomes d'ammoniaque de plus et 2 atomes d'eau de moins qu'il n'en contient réellement. Du reste, les expériences entreprises pour déterminer la proportion d'eau n'ont pas fourni le même résultat, car elles ont donné 12 ou 14 atomes d'eau. *Wach* regarde la dernière proportion comme la véritable; mais il se peut que, dans des circonstances particulières, l'une et l'autre aient lieu.

Plusieurs chimistes ont tiré parti de la précipitation de ce sel double pour déterminer la quantité de magnésie dans les expériences analytiques. Ce sel étant soluble dans l'eau pure, cette méthode est nécessairement inexacte; mais l'erreur qui résultait de son emploi a presque toujours été corrigée par une autre erreur, qui consiste en ce qu'on admettait assez généralement que le résidu calciné de sel magnésique contenait 40 pour cent de magnésie, tandis qu'il n'en contient réellement que 36,67 pour cent. La perte provenant du lavage se trouvait ainsi compensée, mais seulement d'une manière approximative et variable. Mais si la précipitation du sel ne fournit pas à l'analyse un moyen pour séparer la magnésie, elle est la réaction la plus sûre pour reconnaître la présence de cette terre. On commence par ajouter du sel ammoniac à la liqueur qu'on veut essayer, puis on y verse de l'ammoniaque en très-faible excès, et on la filtre s'il s'est formé un précipité; on y ajoute ensuite de l'oxalate ammonique, on sépare par la filtration le précipité d'oxalate calcique, si toutefois il s'en produit, et on verse dans la liqueur du phosphate sodique ou

ammonique avec excès de base. La liqueur se trouble à l'instant même lorsqu'elle renferme beaucoup de magnésie; mais quand elle n'en contient que des traces, le précipité ne devient visible qu'au bout de quelque temps, et surtout sur les parois du verre. Dans tous les cas, il faut mettre un excès du réactif précipitant proportionnel au volume de la liqueur, précaution sans laquelle le sel magnésique ne devient pas complètement insoluble.

D'après *Wach*, on obtient aussi un sel double avec le 'phosphate; mais ce sel double a une composition et des propriétés différentes. Lorsqu'on sature de l'acide 'phosphorique avec de l'ammoniaque faible, en refroidissant fortement la liqueur, pour empêcher la transformation de l'acide phosphorique en acide 'phosphorique, et qu'on mêle ensuite la solution avec un sel magnésique, il se produit un précipité qui, par la chaleur, devient gluant et térébenthineux, puis se dessèche en une masse vitreuse. L'eau froide en dissout une petite quantité; mais il suffit de faire bouillir la dissolution pour que le sel se précipite de nouveau à l'état visqueux. Le sel se compose de 2 atomes de métaphosphate magnésique, en combinaison avec 1 atome d'ammoniaque et 18 atomes d'eau, $= 2(\overset{\cdot}{\text{Mg}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}) + \text{NH}_3 + 18\text{H}$. L'ammoniaque est, d'après *Wach*, $= 3,12$, et l'eau $= 28,93$ pour cent.

Phosphite magnésique, $2\text{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il est peu soluble, car il exige 400 parties d'eau pour se dissoudre, et se dépose, pendant l'évaporation, sous forme d'une croûte transparente, cristalline. Il contient beaucoup d'eau de cristallisation. Calciné dans une cornue, il produit un phénomène de lumière très-vif, donne un dépôt de phosphore, et se transforme en phosphate. Il s'unit au *phosphite ammonique* pour donner naissance à un sel double, peu soluble et cristallisable.

Hypophosphite magnésique, $\overset{\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$. On le prépare en faisant bouillir l'oxalate avec de l'hypophosphite calcique. Il se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en octaèdres réguliers, volumineux, qui s'effleurissent à l'air. Il contient 54,92 pour cent ou 8 atomes d'eau de cristallisation.

Perchlorate magnésique, $\overset{\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Par l'évaporation à une douce chaleur, il cristallise en longues aiguilles, qui se liquéfient à l'air, et sont solubles dans l'alcool anhydre.

Chlorate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Pour le préparer, on verse une dissolution de chlorate potassique saturée, bouillante, dans une dissolution de fluorure silico-magnésique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. D'après *Waechter*, une solution sirupeuse du sel cristallise, dans l'appareil dessiccateur, sous forme d'une masse feuilletée, contenant 6 atomes = 35,98 pour cent d'eau, fusible à $+40^\circ$ dans son eau de cristallisation, déliquescente à l'air, et très-soluble dans l'alcool. A $+120^\circ$, il commence à se dégager de l'eau, du gaz oxygène et du gaz chlore.

Hypochlorite magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$. Quand l'hydrate magnésique absorbe du chlore, il se produit une combinaison avec excès de base, qui cède à l'eau un composé neutre, lequel peut servir aux blanchisseurs.

Bromate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}$. On l'obtient le plus facilement en précipitant une solution de bromate potassique par du silico-fluorure magnésique. Il cristallise en octaèdres réguliers, contenant 6 atomes ou 28 pour cent d'eau, qui ne s'en vont complètement qu'à $+200^\circ$. A $+15^\circ$, il se dissout dans 1,4 partie d'eau, fond, par la chaleur, dans son eau de cristallisation, et ne donne pas de sels doubles avec les bromates potassique et sodique.

Iodate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$. Il existe en petits cristaux brillants, contenant 4 atomes = 16,14 pour cent d'eau, dont, d'après *Mil-lon*, $3\frac{5}{8}$ atomes s'en vont, en laissant $6\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$, d'où l'eau restante ne s'en va qu'à $+210^\circ$. A $+15^\circ$, il se dissout dans 9,43 parties, et à $+100^\circ$, dans 3,04 parties d'eau.

Carbonate magnésique. On le rencontre dans la nature, presque toujours sous forme d'une masse blanche, à cassure terreuse, qui est connue sous le nom de *magnésite*; il affecte moins souvent la forme de cristaux rhomboédriques, semblables à ceux du carbonate calcique; et plus rarement encore on le trouve à l'état de cristaux contenant de l'eau de cristallisation. Le carbonate magnésique qui se rencontre dans la nature sous la forme du spath calcaire est anhydre, et la magnésie y affecte une modification isomérique différente de celle du carbonate magnésique hydraté, et se dissout très-prompement, même dans les acides étendus, avec dégagement de gaz acide carbonique. La magnésite, réduite en poudre, peut être traitée, à chaud, par de l'acide chlorhydrique concentré, sans qu'il y ait un dégagement sensible de gaz

acide carbonique; et s'il est rendu jaunâtre par un mélange d'oxyde ferrique, on enlève celui-ci de manière à décolorer la magnésite.

• Pour le dissoudre, il faut le réduire en poudre très-fine, et le bouillir longtemps avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu (1). On n'arrive que par des moyens indirects à produire le carbonate magnésique artificiellement; on précipite un sel magnésique, à l'aide de l'ébullition, par du carbonate potassique, on lave bien le précipité, on le délaye dans de l'eau, et on fait arriver dans le mélange un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous. On obtient ainsi une dissolution limpide de *bicarbonate magnésique*, qui a une saveur amère, comme tous les sels magnésiques. Ce sel ne peut être obtenu sous forme solide; car si l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, la moitié de l'acide carbonique se volatilise en même temps que l'eau, et le *carbonate neutre*, $Mg\overset{\cdot\cdot}{C}$, cristallise en petits prismes hexagones, à sommets droits. Ces cristaux renferment 38,92 pour cent ou 3 atomes d'eau de cristallisation. A l'air sec, ils perdent leur eau à une douce chaleur, et deviennent d'un blanc laiteux et opaques, tout en conservant leur forme et leur acide carbonique. Lorsqu'on évapore la solution dans l'acide carbonique au bain marie, il cristallise, d'après *G. Rose*, du carbonate magnésique anhydre, $Mg\overset{\cdot\cdot}{C}$, sous la forme de l'arragonite, et on obtient des cristaux plus gros que ceux du carbonate calcique formés dans les mêmes circonstances. Si, au contraire, on fait refroidir jusqu'à près de 0° une solution aqueuse saturée de carbonate magnésique, dans laquelle on a fait arriver de l'acide carbonique jusqu'à ce que tout fût dissous, et qu'on laisse ensuite, à cette même température de 0°, s'évaporer l'acide carbonique, on obtient, suivant *Fritzsche*, le sel neutre, cristallisé en tables transparentes, contenant 5 atomes ou 51,26 pour cent d'eau,

(1) La magnésite se rencontre aussi, sous cette modification, dans le règne minéral; elle n'a pas été indiquée dans le tome II, page 146, parce qu'on en ignorait l'existence à l'époque de l'impression de ce volume. Ce minéral se rencontre, sur le Monte Somma (Vésuve), en octaèdres réguliers, transparents, et d'un vert bouteille. Sa dureté est celle du feldspath; son poids spécifique, = 3,75. Sa coloration est due à la présence d'une petite quantité d'oxyde ferreux, combinée avec les cristaux. Sous forme de morceaux, il est insoluble dans les acides; mais, en poudre fine, il se dissout lentement, à chaud, dans les acides, sans aucun dégagement de gaz acide carbonique. Il ne renferme pas d'eau, ni aucun autre corps étranger, si ce n'est 6 ou 7 pour cent d'oxyde ferreux. Ce minéral se nomme *périclas*.

dont 2 atomes s'en vont à une douce chaleur, pendant que les cristaux deviennent opaques. L'eau froide décompose le carbonate magnésique neutre en bicarbonate, qui se dissout, et en sel contenant moins d'acide carbonique, qui reste ; l'eau bouillante produit la même combinaison, avec dégagement de gaz acide carbonique, et sans rien dissoudre. Ce sel, moins riche en acide carbonique, a reçu le nom de *magnesia alba*.

La *magnesia alba* est une combinaison chimique de carbonate et d'hydrate magnésiques. Celle-ci se rencontre aussi dans le règne minéral, comme une terre blanche. Le carbonate magnésique semble pouvoir se combiner en plusieurs proportions avec l'hydrate magnésique, de manière que la *magnesia alba* n'a pas toujours la même composition, et consiste quelquefois en un mélange de deux combinaisons différentes. Quand on précipite la dissolution d'un sel magnésique par un carbonate alcalin, on devrait obtenir le carbonate neutre ; mais on a vu que celui-ci est décomposé par l'eau, d'où il résulte que le carbonate alcalin précipite la terre incomplètement, et qu'il reste du bicarbonate magnésique dans la dissolution. La combinaison insoluble qui se forme d'abord se compose de 1 atome d'hydrate magnésique, de 4 atomes de carbonate calcique, et de 8 atomes d'eau, $= \text{Mg}\dot{\text{H}} + 4\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 8\dot{\text{H}}$. Si la précipitation se fait à la température de l'ébullition, ou qu'on fasse bouillir longtemps le précipité préparé à froid, il se produit une combinaison qui renferme 1 atome $\text{Mg}\ddot{\text{C}}$ et 2 atomes d'eau de moins que le composé précédent, $= \text{Mg}\dot{\text{H}} + 3\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$; sa composition ne change plus alors par l'ébullition avec l'eau. Lorsque la première, ou bien le carbonate magnésique cristallisé et hydraté, est digérée longtemps avec de l'eau exempte d'acide carbonique à une température voisine de $+100^\circ$, sans aller jusqu'à l'ébullition, il ne se dégage pas d'acide carbonique ; la moitié de l'eau seulement s'en va, et il se produit $\text{Mg}\dot{\text{H}} + 4\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 4\dot{\text{H}}$; mais lorsqu'on fait bouillir la liqueur pendant un temps suffisamment long, on voit naître la dernière des combinaisons indiquées. Les trois combinaisons décrites se composent en centièmes, de :

$$\text{Mg}\ddot{\text{H}}^{\text{a}} + 4\text{Mg}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}^{\text{a}}. \quad \text{Mg}\ddot{\text{H}} + 4\text{Mg}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}. \quad \text{Mg}\ddot{\text{H}} + 3\text{Mg}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}.$$

	Atomes. Centièmes.		Atomes. Centièmes.		Atomes. Centièmes.	
Magnésie.	5	36,73	5	43,12	4	44,76
Acide carbon.	4	31,29	4	35,88	3	35,75
Eau.	10	31,98	6	20,00	4	19,49

Pour préparer la *magnesia alba* des officines, on prescrit de précipiter une solution bouillante de sulfate magnésique par une solution également bouillante de carbonate potassique ou sodique. L'application de la chaleur n'est pas ici assez prolongée pour que tout se convertisse en la dernière de ces combinaisons indiquées; mais le produit ainsi obtenu n'est qu'un mélange de celle-ci avec la seconde ou la troisième combinaison, suivant que l'ébullition a été plus ou moins longtemps continuée. C'est ce qui explique la différence des résultats fournis par l'analyse de ce produit.

Pendant la préparation de la *magnesia alba*, en employant un excès de carbonate sodique et une ébullition prolongée, *Fritzsche* croit avoir obtenu encore une autre combinaison, $= \text{Mg}\ddot{\text{H}} + 2\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 2\ddot{\text{H}}$. Il est possible qu'on produise cette combinaison par le moyen indiqué; mais, d'après ce que nous dirons plus bas de la manière dont le carbonate magnésique se comporte avec le carbonate sodique, on a quelque raison d'admettre, dans cette combinaison, une certaine quantité de carbonate sodique, qui, par l'analyse au moyen de la calcination, augmente en apparence le poids de la magnésie obtenue.

Presque toute la *magnesia alba* employée en médecine est préparée en grand, soit en Bohême, soit en Angleterre, et précipitée des eaux de source qui contiennent du sulfate magnésique. Ainsi obtenue, elle est très-blanche, légère et volumineuse; mais pour l'avoir dans cet état, il est nécessaire d'employer des dissolutions très-étendues et bouillantes, précaution sans laquelle elle est grenue, quoique toujours assez légère. Si l'on se sert de carbonate sodique pour opérer la précipitation, il faut laisser un excès de sulfate magnésique dans la liqueur; si, au contraire, on emploie le carbonate potassique, celui-ci peut être mis en excès.—Le carbonate neutre et la *magnesia alba* perdent l'acide carbonique au rouge naissant. Selon *Fife*, la *magnesia alba* se dissoudrait dans 2500 parties d'eau à $+ 18^{\circ}$, tandis qu'elle en exigerait 9000 d'eau bouillante pour sa dissolution; de sorte qu'il conviendrait de ne

la laver qu'à l'eau bouillante. Il est incontestable que la *magnesia alba* se dissout jusqu'à un certain point dans l'eau ; mais d'autres chimistes ne sont pas arrivés au même résultat que *Fife*. Dans ce cas, tout dépend du lavage plus ou moins parfait qu'on avait fait subir à la *magnesia alba* soumise à l'expérience ; car si elle contenait encore du carbonate neutre, le résultat devait être tout différent.

Carbonate potassico-magnésique. Ce sel se forme quand on mêle une dissolution de nitrate ou de chlorure magnésique avec un excès de bicarbonate potassique en dissolution saturée, et qu'on abandonne la liqueur à elle-même. Au bout de quelques jours, le sel double se dépose sous forme de gros cristaux réguliers. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose, dissout des bicarbonates potassique et magnésique, et laisse de la *magnesia alba*. Il est d'abord insipide, mais prend une saveur alcaline à mesure qu'il est décomposé par la salive. A la température de $+100^{\circ}$, il perd son eau de cristallisation et devient d'un blanc laiteux, sans changer de forme. Il est décomposé par la calcination, et fournit un mélange de magnésie pure et de carbonate potassique. Dans ce sel, 35,34 pour cent de bicarbonate potassique sont combinés avec 34,06 pour cent de carbonate magnésique ; proportions qui correspondent à 1 atome de bicarbonate potassique et 2 atomes de carbonate magnésique neutre. En outre, ce sel renferme 31,6 pour cent ou 9 atomes d'eau, $= \text{K} \ddot{\text{C}}^2 + 2 \text{Mg} \ddot{\text{C}} + 9 \text{H}$.

Carbonate sodico-magnésique. On le prépare comme le sel précédent ; mais il résiste mieux que lui au lavage et à l'ébullition. *Mosander* a fait voir qu'en dissolvant dans l'eau une quantité connue d'un sel magnésique, précipitant la dissolution par du carbonate sodique en excès, et la faisant bouillir bien longtemps, on obtient, après un lavage prolongé, suivi de la calcination, un résidu dont le poids est beaucoup plus fort que celui de la magnésie contenue dans le sel employé, malgré que l'eau de lavage contenait beaucoup de magnésie en dissolution. Cela tient à ce qu'il se forme, pendant la précipitation, une certaine quantité d'un sel double qui n'est pas décomposé par l'ébullition, et qui se décompose très-lentement pendant le lavage, avec formation d'un sel acide plus soluble. Il n'est donc pas avantageux d'employer, dans les essais chimiques, le carbonate sodique pour précipiter la magnésie ; et si on a opéré ainsi, il faut faire rougir le précipité et le

laver ensuite. Le carbonate sodique est alors dissous, tandis que la magnésie reste.

Carbonate magnésico-ammonique, $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + \text{N}\ddot{\text{H}}\ddot{\text{C}} + 4\text{H}$. On l'obtient exactement comme les sels précédents, et il cristallise comme le sel potassique, mais ordinairement en tout petits cristaux. La formule indiquée a été calculée d'après une analyse de *Favre*, qui soutient que ce sel ne renferme pas de bicarbonate ammonique, ce qui cependant semble être peu probable dans le cas où les deux espèces n'existeraient pas. *Favre* prépara ce sel en mêlant une solution saturée de carbonate magnésique dans l'eau, et l'acide carbonique avec du carbonate ammonique ordinaire en excès : le sel ne tarde pas à se déposer en cristaux brillants. On l'obtient aussi, suivant le même chimiste, en traitant du carbonate magnésique récemment précipité avec du carbonate ammonique, et agitant de temps en temps le mélange : la partie non dissoute se transforme en le sel double dont il s'agit. Il se décompose dans l'eau, surtout par l'ébullition. Chauffé isolément, il dégage du carbonate d'ammoniaque, perd de l'eau, et se réduit en une poudre blanche.

Carbonate calcico-magnésique. Il forme un sel double très-répandu dans le règne minéral, connu sous le nom de *dolomie*. Il affecte la même forme que le carbonate calcique, et sa composition est presque toujours telle, que les deux bases contiennent la même quantité d'oxygène.

Oxalate magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{C}}$. Il est insoluble, et se précipite quand on fait digérer l'acide oxalique avec de la *magnesia alba*, ou qu'on mêle un sel magnésique avec de l'oxalate potassique neutre. Ce sel contient 2 atomes ou 27,67 pour cent d'eau, qui ne s'en va pas à $+100^\circ$.

Oxalate potassico-magnésique, $\text{K}\ddot{\text{C}} + \text{Mg}\ddot{\text{C}}$. On l'obtient, suivant *Rammelsberg*, en dissolvant l'oxalate magnésique jusqu'à saturation complète dans une solution d'oxalate potassique neutre, ou en faisant bouillir du bioxalate potassique avec de l'eau et de la *magnesia alba*. Dans les deux cas, on filtre la solution bouillante : le sel cristallise, par le refroidissement, en masses mamelonnées, lactescentes, contenant 6 atomes ou 27,85 pour cent d'eau. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose en partie, et en sépare de l'oxalate magnésique.

Oxalate ammonico-magnésique. Il est soluble dans l'eau. En

mélant une dissolution concentrée de chlorure magnésique avec de l'oxalate calcique, le sel double se dépose, au bout de quelques heures, sous forme de petites aiguilles, ou bien sous forme de croûte, quand on évapore la dissolution. D'après *Wächter*, il se compose de $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 6\text{N}\ddot{\text{H}}\ddot{\text{C}} + 10\text{H}$; il contient 4,44 pour cent de nitrogène, et 19,32 pour cent d'eau. Le sel sec est très-peu soluble dans l'eau, et en exige 480 parties pour sa dissolution; mais on peut l'obtenir dissous dans une quantité d'eau beaucoup moins grande; par exemple, en le dissolvant dans l'acide nitrique ou chlorhydrique étendus, et saturant l'acide par l'ammoniaque. C'est sur cette propriété qu'est fondée la séparation de la chaux d'avec la magnésie, au moyen de l'oxalate ammonique.

Mellitate magnésique. Il n'a pas encore été examiné.

Rhodicat magnésique. Il est rouge grenat, soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Croconate magnésique, $\text{Mg}\text{C}^3\text{O}^4$. Il est soluble dans l'eau et cristallisable.

Borates magnésiques. a. Borate neutre, $\text{Mg}\ddot{\text{B}}$. Ce sel n'est pas encore connu. On obtient un autre sel en versant une solution de sulfate magnésique dans une solution de baborate sodique. C'est un précipité blanc, qui se dissout en grande quantité dans une solution de sulfate magnésique; c'est pourquoi il ne faut pas, inversement, verser le sel sodique dans le sel magnésique: le précipité qui se forme disparaît sans cesse par l'agitation. D'après *Woehler*, on obtient ce sel sous la forme de cristaux, en chauffant le mélange des dissolutions du sulfate magnésique et du borax jusqu'à l'ébullition, pour produire le précipité dont il sera question plus loin, et en laissant digérer pendant quelque temps la liqueur avec ce précipité, à une température de peu de degrés au-dessus de zéro. Par ce moyen, le précipité se redissout, et il se forme, contre les parois du vase, des groupes d'aiguilles cristallines, déliées, très-longues, disposées d'une manière concentrique, transparentes, très-éclatantes, dures, cassantes, et complètement insolubles dans l'eau tant froide que bouillante. Par la chaleur, ces cristaux tournent au blanc de lait, se frittent, et abandonnent 58,4 pour cent ou 8 atomes d'eau de cristallisation, qui entraîne en même temps un peu d'acide borique. Ce sel est dissous par l'acide chlorhydrique étendu, mais précipité sans altération par

l'ammoniaque. L'acide concentré dissout la magnésie et laisse l'acide borique.

b. Surborate magnésique. Les sels magnésiques ne sont pas précipités, à la température ordinaire, par une dissolution de borax. En faisant digérer de l'hydrate magnésique ou de la *magnesia alba* avec une dissolution d'acide borique dans l'eau, on obtient, d'après *Woehler*, une dissolution qui réagit à la manière des alcalis, et donne, par l'évaporation, un sel grenu, cristallisé d'une manière peu distincte, et soluble dans l'eau, mais avec une lenteur telle, qu'on le dirait insoluble dans ce véhicule. La dissolution n'est pas troublée par l'ébullition; elle ne l'est pas non plus par l'ammoniaque, si elle est diluée; mais ce réactif précipite une dissolution concentrée. Quand on chauffe le sel solide, il abandonne beaucoup d'eau, qui entraîne de l'acide borique. C'est, d'après *Rammelsberg*, du triborate magnésique, $Mg \overset{3}{B}$, et renferme 8 atomes ou 35,67 pour cent d'eau. A une température plus élevée, il fond, et se réduit en une masse boursouflée et bulleuse, d'où l'eau et l'alcool extraient de l'acide borique, en laissant un résidu que *Woehler* regarde comme de la magnésie pure. Cette circonstance, si toutefois le phénomène a été observé avec exactitude, serait d'autant plus remarquable que, d'après le même chimiste, le précipité obtenu en précipitant le borate magnésique par un grand excès de potasse caustique, contient encore de l'acide borique. — Il se forme un sel semblable à celui dont il vient d'être question, lorsqu'on mêle ensemble du borate ammonique et du chlorure magnésique, tous deux en dissolution concentrée. On ne connaît pas encore la composition de ce sel.

En faisant bouillir la *magnesia alba* avec une solution d'acide borique en excès, et filtrant la solution bouillante, on obtient, par le refroidissement, un sel grenu, qui, d'après *Rammelsberg*, est le *sexborate magnésique*, $Mg \overset{6}{B}$, et qui renferme 18 atomes ou 41,32 pour cent d'eau.

Lorsqu'on mêle une dissolution de borax avec celle du sulfate magnésique, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition, il s'y forme, déjà à +70 degrés, un précipité blanc et abondant, qui se redissout par le refroidissement de la liqueur. On peut le rassembler en le recueillant sur un filtre, à la température de l'ébullition, et en le lavant avec un peu d'eau chaude. Après la dessiccation, il est blanc et terreux. Chauffé au rouge, il perd 59 pour

cent d'eau. Il est soluble dans l'eau froide; la dissolution réagit à la manière des alcalis, et se dessèche en un vernis transparent. La dissolution se trouble de nouveau quand on l'échauffe; mais le précipité contient moins d'acide borique. Au moyen d'une longue ébullition avec de l'eau pure, on peut dépouiller le précipité d'une quantité d'acide borique assez grande pour qu'il ne se redissolve plus dans l'eau froide, et qu'il attire l'acide carbonique pendant la dessiccation. C'est alors du *borate trimagnésique*, $\text{Mg}^3\text{B} = \text{Mg}\ddot{\text{B}} + 2 + \text{Mg}$, et renferme, suivant *Rammelsberg*, 10 atomes = 48,45 pour cent d'eau. Une dissolution de ce sel dans l'eau froide, quelque diluée qu'elle soit, est précipitée par l'ammoniaque; le précipité pourrait fort bien être la combinaison qu'on obtient en faisant bouillir le sel avec de l'eau.

c. Boracite, $\text{Mg}^3\text{B} = 2\text{Mg}\ddot{\text{B}} + \text{Mg}\ddot{\text{B}}$. On connaît sous ce nom minéralogique un degré de saturation du borate magnésique, d'après la formule ci-dessus, qu'on ne trouve que dans les couches de gypse, près Lüneburg et Segeberg. Il se présente seulement cristallisé en cubes, ou sous d'autres formes qui dérivent du cube, et les cristaux sont toujours isolés et incrustés dans le gypse. Il ne contient point d'eau de cristallisation. L'action de la chaleur le rend électrique, et il se fond, à la chaleur rouge, en un verre rempli de bulles.

Borate sodique et borate magnésique. Quand on abandonne à l'évaporation spontanée le mélange des dissolutions de borax et de sulfate magnésique, dont il a été question plus haut, et d'où le sel neutre s'est séparé en cristaux, il s'en dépose, d'après *Woehler*, un autre sel en cristaux volumineux, transparents, et composés d'acide borique, de soude et de magnésie. D'après une analyse de *Rammelsberg*, il se compose de 1 atome de borate magnésique neutre, de 1 atome de biborate magnésique, de 1 atome de biborate sodique, et de 30 atomes ou 52,211 pour cent d'eau, $= \text{Mg}\ddot{\text{B}} + \text{Mg}\ddot{\text{B}} + \text{Na}\ddot{\text{B}} + 30\text{H}$. L'eau paraît être également répartie entre ces trois sels. Chauffé au rouge, ce sel se boursoufle, en perdant son eau de cristallisation, qui entraîne un peu d'acide borique. Il a à peu près le même degré de solubilité dans l'eau froide que le borax. Après la calcination, le sel paraît d'abord être devenu insoluble; cependant il se dissout peu à peu d'une manière à peu près complète. La dissolution réagit à la manière des alcalis, et n'est pas précipitée par l'ammoniaque. Chauffée seule, la dissolution

dépose un sel dont la quantité s'élève à 9,8 pour cent du poids du sel dissous, et qui est identique avec celui qu'on obtient par l'ébullition du mélange de borax et de sulfate magnésique dissous. Par conséquent, la précipitation qui s'opère dans ce dernier mélange tient à la présence du sel que nous examinons. Il paraît que ce phénomène est dû à ce que la chaleur transforme une partie du sel sodique en bisel, qu'on peut isoler en filtrant la liqueur à l'ébullition, et en la faisant évaporer.

L. Gmelin avait déjà observé précédemment que si on mêle, à la température ordinaire de l'air, une dissolution de borate sodique avec une dissolution de sulfate magnésique, on obtient, quand le borate est prédominant et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, un sel cristallisé en octaèdres rectangulaires, qui s'effleurit à l'air; tandis que quand il y a dans la liqueur un excès de sel magnésique, le sel qui cristallise affecte la forme de tétraèdres irréguliers, qui ne s'altèrent pas à l'air. Ces sels réagissent à la manière des alcalis, et leurs dissolutions donnent un précipité lorsqu'on les fait bouillir. D'après *Gmelin*, ils contiennent de l'acide sulfurique, outre les autres principes constituants. *Woehler*, qui regarde le sel double décrit en premier lieu comme l'un de ceux obtenus par *Gmelin*, déclare que celui-ci est exempt d'acide sulfurique. Cette question exige un examen plus approfondi.

Borate ammonico-magnésique. Il se dépose, suivant *Rammelsberg*, en croûtes cristallines, lorsqu'on mêle ensemble les solutions de borate ammonique et de chlorure magnésique. Mais la composition de ce sel n'a pas été exactement déterminée.

Borate calcico-magnésique. Cette combinaison constitue un minéral rare, cristallin, très-semblable au gypse feuilleté, analysé pour la première fois par *Hess*, et appelé par lui *hydroboracite*. Calciné, il abandonne beaucoup d'eau, puis fond très-facilement en un verre limpide. Cette combinaison est formée de $(2\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}^2) + (2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}^2) + 12\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. L'eau est de 26,5 pour cent.

Silicate magnésique, sel neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$. On le trouve, dans la nature, à l'état anhydre et à l'état de combinaison avec 1 atome d'eau. Dans le premier cas on l'appelle *stéatite* ou *speckstein*, et dans le second il porte le nom d'*écume de mer* ou *meerschaum*.

Soussels. a. Premier soussel, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2$. Il constitue les minéraux connus sous les noms de *picrosmine* et de *pyralloithe*. Cependant

ce dernier contient en outre un peu d'alumine. *b. Second sous-sel*, Mg^3Si . C'est le *péridote* (olivine, chrysolithe), dans lequel une partie de la magnésie est souvent remplacée par l'oxyde ferreux, auquel le minéral doit sa couleur verte. Les variétés limpides sont des pierres précieuses, qu'on enrichit par la taille. Il est très-dur, et ne fond pas même dans la flamme activée par le gaz oxygène.

Soussilicate magnésique avec de l'hydrate magnésique, $3\text{M}\text{H}^2 + 2\text{Mg}^3\text{Si}$. Il constitue un minéral qu'on trouve à l'état de roche et qui porte le nom de *serpentine*. Ordinairement une partie de la magnésie s'y trouve remplacée par l'oxyde ferreux.—L'hydrate magnésique, combiné, en d'autres proportions, avec le silicate magnésique neutre, ainsi qu'avec les sous-silicates magnésiques, constitue un grand nombre de minéraux.

Le *fluorure magnésique* combiné avec le *silicate trimagnésique* constitue un minéral assez fréquent dans le calcaire primitif, savoir, le *chondrodite*, composé de $2\text{MgF} + 3\text{Mg}^3\text{Si}$.

Silicate calcico-magnésique. Il forme deux minéraux très-remarquables, et qu'on rencontre souvent dans la nature, le *pyroxène* ou *augite*, et l'*amphibole* ou *hornblende*. L'augite est composé d'après la formule $\text{Ca}^3\text{Si}^2 + \text{Mg}^3\text{Si}^2$, et le hornblende d'après celle-ci : $3\text{Ca}\text{Si}^3 + \text{Mg}^3\text{Si}^2$. Dans ces minéraux, la magnésie est assez souvent remplacée par l'oxyde ferreux, qui leur donne une couleur verte, et quelquefois noire. Pendant la fusion de la fonte dans les hauts fourneaux, il se forme souvent dans les scories de beaux cristaux de pyroxène. Comme l'amphibole qu'on fait fondre prend, en refroidissant, la forme cristalline de l'augite, *G. Rose* s'est appuyé sur cette circonstance pour démontrer que la différence indiquée par l'analyse dans la proportion de silice de ces deux minéraux, et exprimée par les formules rapportées ci-dessus, n'était qu'accidentelle. Ce qui s'oppose à ce qu'on puisse résoudre cette question par l'expérience, c'est que les minéraux dont il s'agit contiennent toujours de petites quantités de fluorure calcique, qui, probablement, n'y existent qu'à l'état de mélange; or, une légère erreur dans l'évaluation du fluor en produit une beaucoup plus grande dans les quantités déterminées à l'aide du calcul. Pendant, les analyses qui ont été faites jusqu'ici avec un soin particulier, et sur des espèces pures, ont constamment indi-

qué, entre les quantités de silice contenues dans les deux minéraux, une différence qui s'élève jusqu'au cinquième du total de la silice.

Aluminate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$. Il forme un minéral cristallisé en octaèdres, auquel on a donné le nom de *spinelle*. Ce minéral est extrêmement dur et diversement coloré; le rouge limpide est compté parmi les pierres précieuses. Par la voie humide, on peut aussi produire des combinaisons de ces deux terres; j'en ai parlé à l'occasion de l'alumine (tome II, page 156).

Formiate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}$. Il forme des cristaux inaltérables à l'air à la température ordinaire, mais qui tombent en poudre blanche à l'aide de la chaleur. Ils se dissolvent dans treize parties d'eau froide, mais sont insolubles dans l'alcool.

Acétate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$. Il donne une masse déliquescente, gommeuse, incristallisable, et soluble dans l'alcool.

Le *tartrate magnésique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$, se précipite sous la forme d'une poudre blanche et insipide; il contient, d'après *Dulk*, 29 $\frac{1}{4}$ pour cent ou 4 atomes d'eau de cristallisation, et exige 123 $\frac{1}{3}$ parties d'eau à + 15 degrés pour se dissoudre. D'après *Dulk*, le *bitartrate magnésique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$, s'obtient en dissolvant le sel précédent dans de l'acide tartrique dilué, et en faisant évaporer la dissolution; par ce moyen, le sursel se dépose sous la forme d'une croûte cristalline. A + 15 degrés, il exige 53 parties d'eau pour se dissoudre.

Tartrate potassique et magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. Lorsqu'on fait digérer le sel potassique acide avec assez de carbonate magnésique pour le neutraliser, on obtient, d'après *Dulk*, une dissolution d'où le sel double se sépare, au moyen de l'évaporation, en petits cristaux, qui contiennent 26,4 pour cent ou 8 atomes d'eau de cristallisation. L'eau mère ne donne plus de cristaux; elle se dissout en une masse gommeuse, qui n'a pas encore été analysée.

Tartrate sodique et magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On l'obtient tant par le procédé ci-dessus que par l'évaporation d'un mélange de tartrate sodique neutre et de chlorure magnésique. Le sel double cristallise en prismes obliques à 6 pans et à sommets obliques. Il contient dans cet état 32,7 pour cent ou 10 atomes d'eau de cristallisation.

Succinates magnésiques. a. Succinate neutre, Mg²⁺Sc²⁻. Il est assez soluble dans l'eau ; et, dans une solution fortement concentrée, il cristallise lentement en prismes un peu rudes. Ces cristaux renferment 6 atomes ou 43,3 pour cent d'eau, dont une grande partie s'en va à + 100°, et le reste ne s'élimine qu'à une température un peu plus élevée, de manière à devenir complètement anhydre à + 200°. Il est cristallisable à l'air, et se dissout facilement dans l'eau, mais non pas dans l'alcool.

b. Soussulfate magnésique, Mg²⁺Sc²⁻. En traitant la solution du sel neutre par l'ammoniaque, on l'obtient sous forme d'une poudre blanche, qui ne contient pas d'ammoniaque. Il y a, pour 2 atomes de sel, 3 atomes d'eau = 10,75 pour cent. Il ne se dissout pas dans l'acide acétique.

Succinate potassico-magnésique, K⁺Sc²⁻ + Mg²⁺Sc²⁻. On l'obtient en dissolvant atomes égaux de succinates potassique et magnésique dans l'eau, et abandonnant la solution concentrée à l'évaporation spontanée. Il cristallise en prismes doubles à 6 pans, contenant 5 atomes = 21,1 pour cent d'eau de cristallisation. Il perd, par la chaleur, son eau de cristallisation ; et, exposé à l'air, il tombe en déliquium. Il est très-soluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool. En mêlant les sels dans une proportion autre que celle qui est indiquée, on peut obtenir un sel double différent, irrégulièrement cristallisé, contenant une plus grande quantité de magnésie.

Sulfosuccinate magnésique, 2Mg²⁺Sc²⁻ + MgC⁸H⁶O⁸. C'est un sel tellement soluble, qu'on ne peut l'obtenir cristallisé.

Séléniate magnésique, Mg²⁺Se²⁻. Il ressemble au sulfate par sa forme cristalline, sa solubilité et ses autres propriétés.

Sélénite magnésique. a. L'acide sélénieux décompose le carbonate magnésique sans dissoudre la terre, et forme avec celle-ci un sel neutre, Mg²⁺Se²⁻, peu soluble, qui est cristallin après la dessiccation. Ce sel se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, et cristallise de cette dissolution à l'aide d'une évaporation continue, sous forme de grains fins, que l'on reconnaît être, sous le microscope, soit de petites tables quadrilatères, soit de petits prismes à quatre pans. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel abandonne son eau de cristallisation et devient d'un blanc d'émail ; à la chaleur rouge, il n'entre pas en fusion, ne perd point

son acide, mais attaque le verre, qui est criblé d'une multitude de bulles.

b. Bisélénite magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Se}}^2$. On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide sélénieux, et enlevant l'acide mis en excès au moyen de l'alcool; le sursel se sépare alors sous forme d'une masse molle, pâteuse, qui attire l'humidité de l'air.

Tellurate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. Combinaison blanche et floconneuse, qui se dissout plus facilement dans l'eau que les tellurates des autres terres alcalines.

Tellurite magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. Le sel neutre forme un précipité blanc et floconneux. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que les sels correspondants des autres terres alcalines; c'est pourquoi il ne se sépare pas d'une dissolution étendue. Sa dissolution se trouble à l'air, et dépose un mélange de carbonate et de *quadri-tellurite* magnésiques.

Arséniate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il est insoluble dans l'eau.

Biarséniate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il est très-soluble, et se des-sèche en une masse gommeuse.

Le *sousarséniate magnésique*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$, s'obtient en précipitant la solution d'un sel magnésique par le sousarséniate sodique, ou chauffant le précipité provenant d'un sel sodique neutre, avec un excès de ce sel jusqu'à l'ébullition. Le précipité renferme, suivant *Graham*, 15 atomes d'eau.

Sousarsénite ammonico-magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \text{NH}^3 + 14\text{H}$. D'après *Wach*, on l'obtient de la même manière que le phosphate correspondant, auquel il ressemble tout à fait.

Arséniate calcico-magnésique. Il forme un minéral sous le nom de *picroparmacolithe*. Sa composition, formée de deux sels doubles, peut être exprimée par $(\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}) + (\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}) + 12\text{H}$.

Arsénite magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient sous forme d'une poudre blanche, par voie de double décomposition. De l'acide arsénieux en vapeur, qu'on fait passer sur de la magnésie caustique calcinée au rouge, est absorbé, sans qu'il se produise de l'acide arsénique et de l'arsenic métallique.

Antimoniote magnésique. Il se précipite en mêlant une solution de sulfate magnésique avec une solution d'antimoniate potassique;

le précipité se redissout dans le sel magnésien jusqu'à ce qu'on ait ajouté un excès du sel potassique. Si l'on cesse d'ajouter ce dernier juste au moment où le précipité commence à ne plus se dissoudre, on voit le nouveau sel se déposer peu à peu sur les parois du vase sous forme de cristaux microscopiques, qui sont, d'après *Wackenroder*, des prismes rhomboïdaux courts, très-semblables aux rhomboédres du spath calcaire. Ils sont faiblement tronqués aux arêtes. La base oblique de chaque cristal présente une ligne diagonale à côté de la grande diagonale, ce qui semble témoigner d'un état hémitropique. Lorsqu'on verse goutte à goutte la solution d'un sel magnésien dans une solution d'antimoniate potassique, le sel se précipite en flocons volumineux, qui ne deviennent pas cristallins.

Chromate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Ce sel est très-soluble, et cristallise en gros prismes hexagones, parfaitement transparents, qui sont d'un jaune topaze, ou, quand ils sont volumineux, d'un jaune orangé. Le sel contient, d'après *Kopp*, 7 atomes ou 46,4 pour cent d'eau; il est isomorphe avec le sulfate magnésique, qui renferme le même nombre d'atomes d'eau. Poids spécifique, = 1,66.

Chromate potassico-magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. On l'obtient, suivant *Anthon*, en saturant le bichromate potassique par le carbonate magnésique, et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Le sel cristallise en tables quadrangulaires, jaunes, rectangulaires, à arêtes tronquées; il contient 2 atomes ou 9,52 pour cent d'eau, qui s'en vont par la chaleur; le sel devient ainsi rouge orange, puis il fond, devient rouge de sang, et reprend, par la chaleur, une coloration jaune. 100 parties d'eau dissolvent 26,7 parties de sel; mais il est insoluble dans l'alcool.

Chromate ammonico-magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{NH}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. On l'obtient par le mélange des deux sels, et évaporant jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont transparents, jaunes, et renferment 6 atomes = 30,81 pour cent d'eau; ils sont isomorphes avec le sulfate double correspondant.

Vanadates magnésiques. a. Sel neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{V}}$. Ce sel a le même degré de solubilité dans l'eau que les sels à base d'alcali fixe. Sa dissolution, concentrée jusqu'à consistance de sirop, se prend peu à peu en une masse cristalline, composée de plusieurs centres,

d'où partent des rayons concentriques, tout comme cela arrive pour le vanadate lithique.

b. Le bivanadate magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{V}}^2$, est moins soluble que le vanadate neutre, et laisse, après l'évaporation spontanée, de petites feuilles cristallines jaunes. L'alcool le précipite de sa dissolution; cependant celle-ci reste colorée, quoiqu'une nouvelle addition d'alcool ne la trouble plus.

Molybdate magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{Mo}}$. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en petits prismes quadrilatères, blancs, réunis en amas, qui deviennent jaunes quand on les chauffe jusqu'au rouge, en perdant 28 pour cent ou 4 atomes d'eau de cristallisation. Le sel cristallisé se dissout dans 12 à 15 fois son poids d'eau.

Tungstate magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{W}}$. Il se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en paillettes brillantes, inaltérables à l'air.

Stannate magnésique, $\text{Mg}\ddot{\text{Sn}}$. Il se précipite sous forme d'un magma gélatineux, qui se lave difficilement sur le filtre.

Permanganate magnésique, $\text{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$. D'après *Mitscherlich*, il est déliquescents.

C. Sulfosels de magnésium.

Sulfhydrate magnésique, $\text{Mg}\overset{?}{\text{H}}$. On le prépare en délayant l'hydrate magnésique dans un peu d'eau, et faisant passer un courant de gaz sulfure hydrique à travers le mélange. Le sulfhydrate se dissout lentement; cependant on peut, par ce moyen, en obtenir une dissolution très-concentrée. Il est décomposé par l'évaporation, soit dans le vide, soit dans le gaz hydrogène. Par l'ébullition, on reproduit de l'hydrate magnésique et du sulfure hydrique. Dans le vide, il se précipite du sulfure de magnésium, sous forme d'une masse mucilagineuse, de couleur un peu grisâtre, qui se dissout dans les acides avec dégagement de sulfure hydrique, mais précipite le chlorure manganéux sans répandre la moindre odeur hépatique. On obtient le même sulfure en précipitant une dissolution concentrée de chlorure magnésique par le sulfhydrate potassique, dont le sulfure hydrique se dégage en même temps avec effervescence. La liqueur, qui est une dissolution concentrée de chlorure potassique et de sulfhydrate magnésique, ne donne, quand on l'expose au froid, que des cristaux de chlorure potas-

sique. Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de sulphydrate magnésique avec une dissolution très-concentrée de sulphydrate potassique, celui-ci chasse en partie le sulphydrate magnésique de la dissolution; du sulfide hydrique se dégage, et il se forme un précipité de sulfure de magnésium. Ce sel ne paraît donc pouvoir exister sous forme solide.

Sulfocarbonate magnésique, Mg^{C} . La meilleure manière de le préparer est de précipiter le sel barytique par du sulfate magnésique, de filtrer et d'évaporer la dissolution dans le vide. Il se forme, pendant l'évaporation, une pellicule à la surface de la liqueur, et il se dégage du sulfide carbonique gazeux. Le sel sec est d'un jaune citron pâle, sans aucun indice de cristallisation. Une portion se dissout facilement dans l'eau, en communiquant à celle-ci une couleur jaune intense et une saveur poivrée. Une autre portion forme un soussel insoluble dans l'eau froide, mais soluble; en jaune pâle, dans l'eau bouillante, qui cependant en décompose une partie, et laisse du carbonate en non-dissolution.

Sulfotellurate trimagnésique, 3Mg^{Te} . On le prépare en précipitant le sel barytique correspondant par le sulfate magnésique, et évaporant dans le vide la dissolution filtrée. Il forme une masse cristalline d'un jaune pâle, qui se dissout dans l'eau sans altération, et assez bien aussi dans l'alcool.

Sulfarséniate magnésique. a. Le *sulfarséniate neutre*, Mg^{As} , se dissout dans l'eau en toute proportion, et forme, en se desséchant, une masse d'un jaune citron, qui présente quelques indices de cristallisation. A l'air, elle ne reprend point d'eau, et se conserve sans altération. Elle se dissout dans l'eau sans résidu; la dissolution n'est pas précipitée par l'alcool.

b. *Sulfarséniate sesquimagnésique*, $3\text{Mg} + \text{As}$. On le prépare en mêlant le sel neutre avec une dissolution de sulphydrate magnésique (en ajoutant toujours de nouvelles doses de ce dernier tant qu'il y a encore dégagement de gaz sulfide hydrique), et évaporant la liqueur dans le vide, ou en refroidissant fortement une dissolution un peu concentrée. Le sel forme des cristaux incolores et rayonnés, qui s'humectent à l'air. L'alcool, mis en contact avec ce sel, dissout du sulfarséniate neutre, et laisse un sel contenant une proportion encore plus forte de base, lequel est insoluble dans l'alcool et très-peu soluble dans l'eau. On obtient un soussel

semblable, en chauffant le sulfarséniate neutre jusqu'au rouge, dans un appareil distillatoire; le sel avec grand excès de base reste alors sous forme d'une masse blanche, poreuse, qui n'a pas été fondue. Il ne paraît pas exister de *bisulfarséniate*.

Sulfarséniate ammonico-magnésique. On l'obtient en mêlant ensemble des dissolutions alcooliques des deux sels; au bout de peu d'instants, il se précipite un soussel sous forme d'aiguilles cristallines, blanches et ténues. Ce sel se décompose lentement à l'air, passe à l'état de sel neutre, et devient jaune. Il se dissout facilement dans l'eau, et dégage des vapeurs de sulfure ammonique quand on chauffe la liqueur. Abandonné à l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse jaune, non cristalline, soluble dans l'eau, qui paraît être le sel neutre, car le sel cristallin est basique. La dissolution dans l'eau est de nouveau précipitée par l'alcool, qui sépare ce soussel double.

Sulfarsénite magnésique, $\overset{\cdot}{\text{Mg}}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il se dissout aisément dans l'eau, devient d'un brun clair par l'évaporation, se dessèche en un sirop visqueux, qui finit par se durcir, et dès lors ne s'altère plus à l'air. Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il laisse un résidu d'hyposulfarsénite brun, et en dépose de nouvelles portions chaque fois qu'on l'évapore. Si on laisse exposée, à une température de -5° , une dissolution concentrée de ce sel dans l'eau, elle dépose à la fois et des cristaux incolores et rayonnés de soussulfarséniate, et une masse non cristallisée d'un brun rougeâtre foncé, qui consiste en *hyposulfarsénite magnésique*.

Soussulfantimoniate magnésique, $\overset{\cdot}{\text{Mg}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Sb}}$. On l'obtient en dissolvant le sulfure antimonique jusqu'à saturation complète dans du sulfhydrate magnésique, et évaporant la solution dans le vide. C'est un sel jaune, déliquescent, incristallisable. Il est décomposé par l'alcool.

Sulfomolybdate magnésique, $\overset{\cdot}{\text{Mg}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Mo}}$. On le prépare en faisant bouillir le sulfide molybdique avec le sulfhydrate magnésique. La dissolution dépose, en se refroidissant, un sel sursaturé de sulfide molybdique, sous forme d'une poudre brun foncé. La liqueur restante se dessèche en un vernis rouge foncé, qui est le sel neutre.

Hypersulfomolybdate magnésique, $\overset{\cdot}{\text{Mg}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mo}}$. Précipité rouge, insoluble dans l'eau.

Sulfotungstate magnésique, $\text{Mg} \overset{\text{W}}{\text{W}}$. Il s'obtient par la décomposition de l'oxysel, au moyen du sulfide hydrique. Desséché dans le vide, il laisse un vernis jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sursel est brun, insoluble et non cristallin. L'ammoniaque forme, dans sa dissolution, un précipité jaune clair, pulvérulent, qui consiste en un sous-sel.

9. Sels d'aluminium.

Les sels d'aluminium ont une saveur aigrelette, astringente, légèrement douceâtre. Ils sont précipités par les alcalis; mais le précipité se redissout dans un excès de soude ou de potasse. Une dissolution saturée de sulfate potassique produit, dans les dissolutions des sels d'aluminium, concentrées jusqu'à un certain point, un précipité blanc, pulvérulent, qui est de l'alun. Si l'on mêle un sel d'aluminium à l'état sec avec un peu de nitrate cobaltique, et qu'on fasse fortement rougir le mélange au chalumeau, il prend une belle couleur bleu d'azur. Cette réaction n'a pas lieu quand le sel d'aluminium contient un oxyde d'un des métaux proprement dits.

A. Sels haloïdes d'aluminium.

Chlorure aluminique, AlCl^3 . Pendant longtemps cette combinaison n'a été connue qu'à l'état aqueux. Le chlorure anhydre a été découvert par *Oersted*, qui a fait connaître une méthode pour le préparer, dont on a fait depuis lors des applications nombreuses. On mêle de l'alumine pure, exempte de potasse, avec du charbon, par exemple, avec du noir de fumée; on calcine fortement le mélange, et on l'introduit dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec, pendant que le tube est maintenu à la chaleur rouge. Il se forme de l'oxyde carbonique et du chlorure aluminique, qui se volatilisent. Le chlorure se condense dans les parties moins chaudes du tube, ou dans le récipient qu'on a adapté à ce dernier. Il convient donc de placer un tube de verre un peu plus large dans cette portion du tube de porcelaine; ce tube se remplit de chlorure d'aluminium, et peut aisément être retiré quand l'opération est terminée.

Ce composé a une couleur pâle, jaune verdâtre. Il est demi-translucide, et doué d'une texture cristalline à grosses lamelles. A l'air, il produit une légère fumée, répand une odeur d'acide chlorhydrique, et se liquéfie. Il se dissout dans l'eau avec dégagement

de chaleur et bruissement. Il peut être sublimé; en même temps il devient mou et s'affaisse, mais n'entre pas en fusion. Il est très-soluble dans l'alcool; il ne se dissout pas dans l'huile de pétrole, mais il se résout, à l'aide de la chaleur, en un liquide brun; le potassium n'exerce aucune action sur ce liquide. Le chlorure aluminique se combine avec de l'eau de cristallisation, et se dépose, sous forme cristalline, d'une dissolution très-concentrée. D'après *de Bonsdorff*, la dissolution peut être concentrée par l'évaporation spontanée dans une atmosphère très-sèche, de manière à fournir de beaux cristaux, qui sont des prismes réguliers à six pans, terminés par des rhomboèdres, et qui contiennent 44,7 pour cent ou 12 atomes d'eau de cristallisation. Mais ordinairement il forme une masse saline, qui s'humecte promptement à l'air. Il rougit le papier de tournesol, se dissout dans deux parties d'alcool, et se décompose quand on l'expose au feu. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution aqueuse de ce sel, mais sans en mettre assez pour que toute l'alumine soit précipitée, il se forme un *soussel* insoluble. Lavé sur un filtre, ce soussel devient peu à peu translucide, se dissout en petite quantité dans l'eau, et finit par obstruer complètement les pores du filtre; il est totalement décomposé, et donne un résidu d'hydrate aluminique quand on y ajoute une nouvelle dose d'ammoniaque.

Le *chlorure aluminique* forme, d'après *Woehler*, avec le *sulfide hydrique*, une combinaison solide, que l'on peut obtenir en sublimant du chlorure aluminique dans une cornue tubulée, pendant qu'on fait arriver un courant rapide de gaz sulfide hydrique par la tubulure de la cornue. La combinaison se sublime dans le col de la cornue, tant en paillettes cristallines nacrées que sous forme d'une masse blanche, solide et cassante, qui porte les traces de la fusion qu'elle a subie. On ne peut la produire à froid; et quand on la sublime derechef, elle se décompose en partie, et dégage du gaz sulfide hydrique. L'eau la décompose sur-le-champ, et met le sulfide hydrique en liberté.

D'après *H. Rose*, le chlorure aluminique se combine aussi avec le *gaz phosphore hydrique*; la combinaison est solide et sublimable.

Enfin, le chlorure aluminique absorbe du *gaz ammoniac*. La combinaison est sublimable, et elle contient, d'après *Persoz*, 27,61 pour cent d'ammoniaque, $= \text{AlCl}^3 + 3\text{NH}^3$. Si l'on chauffe, au contraire, le composé doucement dans un courant d'air sec,

jusqu'à ce que celui-ci n'entraîne plus de gaz ammoniac, il restera, suivant *H. Rose*, un produit $= \text{Al Cl}^3 + \text{N H}^3$.

Chlorure aluminico-potassique ou *sodique*. On obtient ces sels doubles en mêlant les chlorures et chauffant le mélange. Ils entrent alors en combinaison, et les composés qui en résultent peuvent être chauffés jusqu'au rouge dans des vases fermés, sans que le chlorure aluminique se dégage. Le sel double potassique peut, suivant *Degen*, être sublimé dans un courant de gaz chlore. Il se condense en gouttes limpides, qui se solidifient après le refroidissement. Sa composition est $= \text{K Cl} + \text{Al Cl}^3$. Ces sels doubles se décomposent pendant qu'on les dissout dans l'eau. Par l'évaporation de la liqueur, le chlorure alcalin cristallise, tandis que le chlorure aluminique reste en dissolution dans l'eau mère.

Bromure aluminique, Al Br^3 . Il cristallise, dans une dissolution très-concentrée, en petits groupes d'aiguilles fines et courtes, se liquéfie à l'air, et se décompose à une température rouge, en laissant de l'alumine. On l'obtient à l'état anhydre par le même procédé que le chlorure, auquel il ressemble.

Iodure aluminique. Il n'a pas été examiné. Selon *Woehler*, on ne peut pas l'obtenir à l'état anhydre comme le chlorure.

Fluorure aluminique, Al F^3 . On ne peut l'obtenir qu'en dissolvant l'hydrate aluminique pur dans l'acide fluorhydrique. Il se dissout aisément dans l'eau, et forme, après l'évaporation, une masse sirupeuse transparente, qui n'offre aucun signe de cristallisation, et se présente, après la dessiccation complète, sous forme d'une masse translucide, jaunâtre, fendillée, qui ressemble parfaitement à la gomme arabique, et se détache entièrement du vase. Dans cet état, le sel est insipide, et paraît être insoluble dans l'eau; mais, après quelque temps, il s'y dissout sans laisser de résidu. Sa dissolution ne peut être conservée dans des vases de verre, car elle les attaque. Si, après avoir séché ce sel, on le chauffe jusqu'au rouge, il donne un peu d'acide fluorhydrique et laisse un sel basique, qui n'est plus altéré par la calcination. Ce sel basique se forme aussi quand on fait digérer le sel neutre avec de l'hydrate aluminique; ce dernier devient alors gélatineux, demi-translucide, et, après la dessiccation, jaunâtre et gommeux.

Fluorure aluminico-potassique (fluat d'alumine et de potasse). Ce sel paraît exister en plusieurs proportions, dont deux sont connues avec certitude. 1° Si l'on verse goutte à goutte une dis-

solution de fluorure aluminique dans une dissolution de fluorure potassique, avec la précaution de laisser dans la liqueur un excès de fluorure potassique, on obtient un précipité gélatineux, qui devient blanc et pulvérulent après avoir été lavé et séché. Les deux métaux s'y trouvent dans une proportion telle, qu'ils contiennent la même quantité de fluor, $= 3KF + AlF^3$. 2° Si, au contraire, on verse la dissolution de fluorure potassique dans celle de fluorure aluminique, en laissant prédominer ce dernier sel, on obtient un précipité semblable au précédent par son aspect, mais qui en diffère par sa composition; car le fluorure aluminique y contient une fois et demie autant de fluor que le fluorure potassique, $= 2KF + AlF^3$. Ces sels doubles sont décomposés par la chaleur rouge: il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'alumine aux dépens de l'eau qui restait.

Si l'on fait digérer avec de l'hydrate aluminique une dissolution étendue de fluorure potassique acide, l'hydrate est d'abord dissous, et l'on obtient une dissolution qui a la saveur des sels aluminiques. Si l'on y ajoute une plus grande quantité d'hydrate, il se forme un précipité qui est le dernier des deux sels doubles dont nous venons de parler; et il reste dans la liqueur du fluorure potassique neutre; enfin, lorsqu'on fait bouillir cette liqueur avec le précipité, le premier des deux sels doubles prend naissance; et si l'on a mis un excès d'hydrate aluminique, celui-ci produit, quand la liqueur vient à se concentrer, un soussel double, combinaison pour la formation de laquelle il montre une tendance si énergique, que la liqueur devient alcaline et prend une saveur caustique. Cette forte affinité du radical de l'alumine pour le fluor et le potassium, mérite de fixer l'attention du chimiste qui s'occupe de l'analyse des minéraux; en effet, quand on a employé de la potasse pour faire l'analyse d'un minéral contenant de l'alumine et du fluor, ce sel double se précipite toujours avec l'alumine, dont la proportion ne peut alors être évaluée d'une manière exacte, puisque le précipité contient et du fluor et du potassium. Quand on présume cette circonstance, on mêle l'alumine calcinée avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement décomposé par l'acide; après quoi on le dissout dans l'eau, et on précipite la dissolution par l'ammoniaque. — Si l'on verse goutte à goutte du fluorure potassique dans une dissolution d'alun, il se forme un

précipité très-passager, qui ne devient stable que par un excès du sel potassique. Quand on verse, au contraire, la dissolution d'alun dans celle du fluorure potassique, on obtient un précipité de sel double qui ne se redissout pas.

Fluorure aluminico-sodique. Il offre des propriétés analogues à celles du fluorure précédent ; cependant son insolubilité est plus prononcée, si bien que lorsqu'on ajoute de petites portions d'hydrate aluminique à une dissolution aqueuse de fluorure sodique acide, le sel double se précipite sous forme gélatineuse, et la liqueur n'en retient que des traces. Si l'on fait digérer l'hydrate aluminique avec du fluorure sodique neutre, ce dernier devient caustique beaucoup plus facilement que le sel potassique. — Le fluorure aluminico-sodique a été trouvé dans la nature, à Arksut en Groenland ; il s'y présente sous forme d'une masse blanche cristalline, qui a reçu le nom de *kryolithe* ; le fluor s'y trouve partagé également entre le sodium et l'aluminium, $= \text{NaF} + \text{AlF}_3$.

Fluorure aluminico-lithique. Cette combinaison est, comme les précédentes, insoluble dans l'eau.

Fluorure aluminico-ammonique. On l'obtient en faisant digérer de l'hydrate aluminique avec du fluorure ammonique. Il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme une masse demi-transparente, semblable à de l'acide silicique, qui est blanche et pulvérulente après la dessiccation. Elle est insoluble dans un excès d'un de ses constituants, mais elle se dissout dans l'eau en quantité assez notable, de sorte qu'elle est parfaitement dissoute par un lavage prolongé. L'eau de lavage se trouble alors dès qu'elle arrive dans la liqueur qui a filtré la première. La dissolution aqueuse de ce sel est précipitée par l'ammoniaque. Si l'on chauffe le sel sec dans un vase distillatoire de platine, il distille d'abord un peu d'ammoniaque libre, puis du fluorure ammonique acide ; et il reste dans la cornue du fluorure aluminique basique, qui n'est plus altéré par la calcination.

Fluorure borico-aluminique. Il se dissout dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide, et cristallise par l'évaporation de la liqueur. Si l'on mêle une dissolution de fluorure borico-sodique avec du chlorure aluminique, il se forme un précipité, et la liqueur, devenue acide, retient en dissolution une partie du sel double. Le précipité entre en fusion à la chaleur rouge, donne du fluorure borique liquide, et laisse du borate aluminique.

Fluorure silico-aluminique. Il est très-soluble dans l'eau. Évaporé, il donne une gelée transparente, incolore, qui se fendille pendant la dessiccation et devient jaunâtre, mais sans perdre sa translucidité ; l'eau la redissout lentement, mais en totalité.

Cyanure aluminique. Ce sel ne paraît pas exister, car l'acide cyanhydrique ne dissout pas l'hydrate aluminique, et on n'a pu produire ce composé par la voie des doubles décompositions.

Rhodanure (sulfocyanure) aluminique, $\text{Al} + 3\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. On l'obtient en dissolvant l'hydrate aluminique dans de l'acide sulfocyanhydrique. Ce sel est soluble dans l'eau, mais ne supporte pas, suivant *Rammelsberg*, l'évaporation : il se décompose en partie en acide rhodanhydrique qui s'en va avec l'eau, et en partie en acide xanthanhydrique, qui se dépose sur le verre. Le résidu devient d'abord gommeux, puis sec. L'eau en retire du rhodanure aluminique, et laisse un mélange d'acide xanthanhydrique et d'un soussel. L'indication d'après laquelle ce sel cristalliserait en octaèdres inaltérables à l'air, paraît être une erreur provenant de ce que l'alumine dissoute aura pu être à l'état de soussulfate potassico-aluminique, et que les cristaux auront pu être de l'alun.

B. *Oxyels d'aluminium.*

Sulfate aluminique. a. Sulfate neutre, Al_2S_3 . Il cristallise difficilement, en feuilles minces, flexibles, douées de l'éclat nacré. Sa saveur est douce et astringente. Il est soluble dans deux parties d'eau froide, mais il se dissout peu ou ne se dissout même pas dans l'alcool. Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, se boursoufle, et laisse une masse poreuse gonflée, qui paraît être insoluble dans l'eau ; mais elle s'y dissout complètement après quelque temps. Par une calcination prolongée, ce sel perd tout l'acide sulfurique. Le sel cristallisé renferme 48,53 pour cent ou 18 atomes d'eau de cristallisation. Une dissolution concentrée de ce sel est un bon réactif pour reconnaître la présence de la potasse ; quand on verse goutte à goutte la dissolution d'un sel potassique dans la dissolution du sulfate aluminique, il se précipite de l'alun, car celui-ci est insoluble dans la liqueur concentrée. On trouve ce sel sous forme cristalline près de Pyroméni, dans l'île volcanique de Milo dans l'Archipel, sur le volcan Pasto, et dans un terrain de transition, près de Saldana en Amérique.

b. Sulfate sesquialuminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 = 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$. D'après *Maus*, on l'obtient en faisant digérer une dissolution concentrée de sulfate neutre avec de l'hydrate aluminique. L'acide se combine alors avec la moitié autant d'alumine qu'il en contenait à l'état de sel neutre. Après l'évaporation, le soussel se présente sous forme d'une masse gommeuse, qui se dissout dans une petite quantité d'eau, mais qui est décomposée quand on étend la dissolution de beaucoup d'eau, ou qu'on la fait bouillir; dans ce cas, il reste du sulfate neutre dans la liqueur, et il se forme un précipité, qui est le sel suivant. Une solution de ce sel, abandonnée plusieurs années à elle-même, avait déposé, sur les parois du verre, une croûte cristalline qui, vue au microscope, était formée d'aiguilles fines. *Rammelsberg*, qui analysa ces cristaux, les trouva composés de 3 atomes d'alumine, 4 atomes d'acide sulfurique, et 30 atomes ou 46,22 pour cent d'eau, ce qui semble témoigner d'une combinaison du sulfate sesquibasique avec le sulfate bialuminique $= \text{Al}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 30\text{H}$. Ce sel était soluble dans 30,8 parties d'eau bouillante, et dans 144 parties d'eau froide.

c. Sulfate bialuminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On obtient ce sel en précipitant du sulfate aluminique par de l'ammoniaque caustique. Un excès d'ammoniaque n'enlève pas l'acide. Il forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il renferme 46,9 pour cent ou 9 atomes d'eau. On le rencontre, comme minéral, près de Halle sur la Saale, et à Newhaven en Angleterre. On rencontre dans la nature plusieurs de ces combinaisons qui se ressemblent par leur aspect, mais qui ont une composition différente. Le sulfate aluminique neutre se combine, en plusieurs proportions, avec l'hydrate aluminique. Peut-être quelques-unes de ces combinaisons ne sont-elles que des mélanges d'un ou deux soussels avec l'hydrate aluminique, et ces mélanges sont restés stationnaires au moment où ils se rapprochaient des proportions chimiques; en sorte qu'on peut en calculer la composition comme si c'étaient de véritables combinaisons. Je vais ici communiquer les résultats analytiques qu'on a obtenus.

a. $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + 36\text{H} = 5\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}} + 108\text{H}$. Trouvé près des eaux thermales de Bogota, dans l'Amérique du Sud. Analysé par *Mill*.

b. $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 = 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$. Trouvé sur le mont Ararat. Analysé par *Goebel*.

c. $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}} + 9\dot{\text{H}} = \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 2\ddot{\text{Al}} + 27\dot{\text{H}}$. Provenance : Newhaven et Halle. Analyse : *Stromejer*.

d. $\ddot{\text{Al}}^3\ddot{\text{S}}^2 + 18\dot{\text{H}} = 2\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 7\ddot{\text{Al}} + 54\dot{\text{H}}$. Provenance : Épernay en Champagne. Analyse : *Lassaigne*.

e. $\ddot{\text{Al}}^5\ddot{\text{S}}^3 + 36\dot{\text{H}} = \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 4\ddot{\text{Al}} + 36\dot{\text{H}}$. Provenance : Halle (autre localité). Analyse : *Marchand*.

f. $\ddot{\text{Al}}^2\ddot{\text{S}} + 16\dot{\text{H}} = \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 5\ddot{\text{Al}} + 48\dot{\text{H}}$. Provenance : Halle (jardin de l'Institut pédagogique). Analyse : *Steinberg*.

g. $\ddot{\text{Al}}^5\ddot{\text{S}}^2 + 36\dot{\text{H}} = 2\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 13\ddot{\text{Al}} + 108\dot{\text{H}}$. Provenance : Halle (autre localité). Analyse : *Marchand*.

Cette même espèce de combinaison, mais ne renfermant que 30 atomes d'eau, ou 150 atomes d'après une autre formule, constitue, suivant une analyse d'*Erdmann*, le *pissophane* de Garnsdorff près de Saalfeld; mais ici une partie d'alumine se trouve remplacée par de l'oxyde ferrique, ce qui donne au composé un aspect résineux et une couleur brune foncée.

Sulfate aluminico-potassique ou *alun*, $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3$. Ce sel, très-répandu dans le commerce, est préparé de différentes manières dans divers pays. Dans la Solfatara, près de Naples, on voit s'échapper, sous la forme d'efflorescences du sol volcanique échauffé, de l'alun, qu'on recueille pour le purifier par la dissolution et la cristallisation. A Tolfa, en Italie, on fabrique l'alun à l'aide de la pierre d'alun. Ce minéral renferme les éléments de l'alun, mais en combinaison avec un grand excès d'alumine. On soumet la pierre à une douce calcination, puis on l'expose pendant quelque temps à l'air, en la maintenant toujours humide, et on la lessive. L'alun qui cristallise après l'évaporation de la lessive est connu dans le commerce sous le nom d'*alun de Rome*.

La matière la plus commune pour la préparation de l'alun est fournie par le schiste alumineux noir, roche qu'on rencontre dans les gisements de grès ancien, et l'orthocératite calcaire de la formation silurienne ou du terrain de transition. Cette roche schisteuse renferme des substances charbonnées bitumineuses, débris de corps organiques antédiluviens, mêlés en abondance avec du feldspath bien divisé (*voir plus bas Silicate potassico-aluminique*) et avec de la pyrite également très-divisée, avec des carbonates calcique et magnésique, auxquels la matière bitumineuse sert de ciment. Cette dernière est quelquefois si considérable, qu'on peut

utiliser la roche comme combustible. On la tasse en morceaux et on l'allume pour brûler ce corps charbonné : la pyrite de Fe passe à l'état de Fe , et une partie de celle-ci à l'état de sulfate ferreux. Après le refroidissement, on laisse la masse ainsi grillée quelque temps exposée à l'action de l'air : le reste de Fe se change en sulfate ferrique hydraté; celui-ci échange à son tour ses éléments contre ceux du feldspath, dont l'alumine et la potasse s'unissent à l'acide sulfurique, pendant que l'oxyde ferrique se combine avec l'acide silicique devenu libre. Après que ce changement a eu lieu, on lessive la masse à différentes reprises avec de l'eau, et on emploie les solutions faibles pour épuiser de nouvelles masses. La solution est évaporée dans des chaudières de plomb jusqu'à consistance convenable pour la faire cristalliser; puis on la verse dans un réservoir, où on la laisse se clarifier, pendant qu'il se dépose du gypse et du soussulfate ferrique; la liqueur limpide est introduite dans de grands vases coniques en bois, où toute la masse se prend en cristaux, de sorte qu'au bout de quelques jours il ne reste plus qu'une petite quantité d'eau mère au milieu du vase. Après qu'on a fait écouler celle-ci, on enlève les bandes et les doubles du vase, pour briser la masse cristalline en petits morceaux. Plusieurs espèces de schistes aluneux renferment, outre le feldspath, beaucoup d'argile schisteuse, dont la potasse est insuffisante pour former de l'alun; la lessive de celui-ci contient alors beaucoup de sulfate aluminique, qui pourrait rester dans l'eau mère. Dans ce cas, on y ajoute un sel de potasse; le mieux est d'y ajouter le sulfate potassique, qui forme de l'alun avec le sulfate aluminique. Le schiste aluneux de Suède n'a pas besoin de cette addition. Pour purifier l'alun, il faut le redissoudre, et le faire cristalliser de nouveau.

En France, on se procure de l'alun en dissolvant de l'argile très-divisée dans l'acide sulfurique, ajoutant du sulfate potassique à la dissolution concentrée, et évaporant celle-ci pour la faire cristalliser.

L'alun cristallise en octaèdres réguliers, souvent très-gros. Il peut aussi cristalliser en cubes. Il affecte cette dernière forme quand on ajoute de la potasse à la dissolution d'alun, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord et se redissout tout de suite commence à devenir stable. Pendant la cristallisation, la liqueur reprend son état de saturation ordinaire et se trouble; mais on obtient des cristaux cubiques. L'alun a une saveur douceâtre, as-

tringente, se dissout dans 18,363 parties d'eau froide et dans 0,75 d'eau bouillante. D'après *Poggiale*, 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 3,29 parties d'alun; 9,52 parties à + 10°; 22,01 parties à + 30°; 30,92 parties à + 50°; 90,67 parties à + 70°, et 357,48 parties à + 100°. Il s'effleurit faiblement à l'air et seulement à la surface, fond quand on le chauffe, et devient écumeux en perdant son eau de cristallisation, qui s'élève à $45\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids, ou à 24 atomes. Le point de fusion de l'alun cristallisé est à + 92°, et il faut beaucoup de temps, par le refroidissement, pour qu'il se solidifie. Maintenu à + 100° jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, il perd, selon *Hertwig*, 10 atomes ou 18,96 pour cent d'eau. Les 14 atomes restants sont retenus à cette température, et la masse solidifiée est limpide et vitreuse. Maintenu à une température de + 120° jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, il perd 19 atomes ou 36,094 pour cent d'eau, et en retient encore 5 atomes. Dans cet état, c'est une masse poreuse, qui peut être chauffée à + 160° sans perdre davantage de son poids. Chauffé alors à + 180°, et maintenu à cette température jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau d'éliminée, il perd en tout 23 atomes ou 43,5 pour cent d'eau. Le sel restant ne renferme alors que 1 atome d'eau, dont la moitié s'en va à + 200°; il reste donc une combinaison de 2 atomes de sel avec 1 atome d'eau, qui peut enfin être expulsé à une température plus élevée. Lorsqu'on dissout l'alun cristallisé dans de l'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe la solution pour en chasser l'eau, il se précipite, par le refroidissement, un sel grenu, contenant 3 atomes ou 9,4 pour cent d'eau. Plongés dans de l'acide sulfurique concentré froid, les cristaux d'alun se changent en une masse glutineuse, dont la proportion d'eau n'a pu être exactement déterminée, parce que l'acide sulfurique y adhérerait trop intimement. L'alun déshydraté est appelé *alun calciné*; il paraît d'abord être tout à fait insoluble dans l'eau; mais il s'y dissout complètement au bout d'un espace de temps assez long, propriété qu'il partage avec plusieurs autres sels calcinés. Par une violente chaleur, il est décomposé presque entièrement, et donne un peu de gaz oxygène; il reste un mélange d'alumine et de sulfate potassique. Ce sel est employé en médecine, dans la teinture, la fabrication des cuirs, et dans d'autres métiers.

Parmi les différentes espèces d'alun qu'on rencontre dans le

commerce, l'alun de Rome a été préféré pendant longtemps à tout autre. Cet alun est couleur de chair, à cause d'une trace d'oxyde ferrique qui s'y trouve accidentellement mêlée; mais il ne renferme pas d'oxyde ferrique chimiquement combiné, tandis que les autres espèces en contiennent de 0,007 à 0,005 de leur poids, quantité qui, quoique si petite, exerce une influence nuisible sur plusieurs couleurs. Cependant on peut, avec un alun quelconque, se procurer de l'alun exempt de fer, et aussi propre que l'alun de Rome aux usages de la teinture; il suffit pour cela de dissoudre l'alun dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et de remuer la dissolution pendant qu'elle se refroidit, ou bien de le faire cristalliser plusieurs fois. Plus sûrement encore on débarrasse l'alun de toute trace de fer, en mêlant sa solution aqueuse bouillante avec du foie de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité noir ou noir verdâtre de sulfure de fer; on sépare celui-ci immédiatement par le filtre, et on abandonne la liqueur à la cristallisation.

Si l'on introduit dans un flacon de verre convenable un mélange de trois parties d'alun calciné et d'une partie de noir de fumée calciné, qu'on place le flacon dans un creuset, qu'on l'entoure de sable, qu'on l'expose à une chaleur graduellement élevée, jusqu'à ce qu'on voie paraître une flamme bleue à l'orifice du flacon, qu'on laisse brûler cette flamme pendant deux ou trois minutes, qu'on ferme alors le flacon avec un bouchon de craie, et qu'on le laisse refroidir dans le creuset, on trouve dans le flacon une poudre noire, charbonnée, qui s'enflamme à l'air, et qui a reçu le nom de *pyrophore de Homberg*, parce que *Homberg* est le premier qui l'ait préparée. D'après une donnée de *Coze*, il convient de boucher le flacon quand on voit paraître une flamme rouge à son orifice; et la propriété de s'enflammer, que possède ce mélange, est plutôt détruite quand la calcination est trop forte que quand elle est trop faible. Le pyrophore est un mélange de charbon, d'alumine, de soufre et de potassium. Il s'enflamme spontanément à l'air humide, mais il ne prend pas feu à l'air sec; il s'enflamme aussi dans le gaz oxygène, et brûle dans ce gaz avec une vivacité particulière. Le sulfate aluminique sans potasse ne produit pas de pyrophore; mais on peut le préparer avec le sulfate potassique sans alumine, ainsi que nous l'avons dit tome II, page 70. La cause de son inflammabilité est l'état de division dans lequel se trouve le sulfure de potassium, par la présence de

l'alumine et du charbon en excès ; il s'échauffe en condensant la vapeur aqueuse, puis s'enflamme.

Les parties constituantes de l'alun se combinent en plusieurs proportions ; la preuve en est qu'on peut ajouter beaucoup de potasse à une dissolution d'alun, avant que le précipité cesse de se redissoudre. D'après *Maus*, il se forme dans ce cas du sulfate bi-aluminique, combinaison qui est de nouveau décomposée pendant la cristallisation, ainsi que je l'ai déjà dit. Si, au contraire, on fait bouillir de l'hydrate aluminique avec une dissolution d'alun, celui-ci se transforme en un sel double insoluble, dont la composition peut, selon *Riffault*, être exprimée par $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 9\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Si l'on a mis un excès d'hydrate, tout l'alun est précipité. La pierre d'alun de Tolfa renferme un minéral en cristaux pailletés, qui décrépite fortement, et qui constitue, sous forme de masses compactes, la partie principale de la pierre d'alun. Les analyses qu'on a faites de ce minéral n'apprennent pas d'une manière satisfaisante quelle est sa composition quantitative, et il serait possible qu'il fût composé de même que le soussel préparé par la voie humide, et que l'effet de la calcination par laquelle il est transformé en alun consistât en ce que l'alumine calcinée et privée de son eau n'eût plus d'affinité pour l'alun, qui, devenu libre, se dissout dans l'eau. Les analyses qui ont été faites de la pierre d'alun de Montione et de Tolfa se rapprochent beaucoup de la formule des composés artificiels ; mais elles ne s'accordent pas parfaitement avec elle, et donnent une quantité d'eau moindre. Elles indiquent, en outre, une proportion moindre de potasse, et probablement 1 atome de sulfate potassique est combiné avec $4\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, et cette combinaison peut être contenue dans la pierre d'alun.

Sulfate aluminico-sodique (alun à base de soude), $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On le prépare en mêlant ensemble le sulfate sodique et le sulfate aluminique, et livrant la dissolution concentrée à l'évaporation spontanée. Le sel double affecte la même forme cristalline que l'alun ; mais les cristaux s'effleurissent à l'air et tombent en poussière. Ce sel est très-soluble dans l'eau, dont dix parties dissolvent, à la température de + 16°, onze parties d'alun à base de soude. Il se compose, comme l'alun de potasse, de 1 atome de chaque sel, et renferme 24 atomes ou 47,1 pour cent d'eau de cristallisation.

Sulfate ammonico-aluminique (alun à base d'ammoniaque), $\text{NH}_4\text{S} + \text{AlS}_3$. On le trouve quelquefois dans le commerce; on l'obtient, si, pendant la fabrication de l'alun, on ajoute à la lessive, au lieu d'un sel de potasse, un sel ammoniacal; on emploie pour cela le carbonate d'ammoniaque ordinaire ou le sulfate ammonique, ou bien de l'urine pourrie. Ce sel ressemble tellement à l'alun à base de potasse, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect; en outre, son eau de cristallisation s'élève aussi à 24 atomes ou 48,9 pour cent. Soumis à une calcination modérée, il se comporte comme l'alun ordinaire; mais à une forte chaleur, il donne un résidu d'alumine pure. On le trouve en petites quantités dans la nature, à Tschermig en Bohême, dans une couche de houille ligneuse.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution aqueuse de cet alun peu à peu une petite quantité d'ammoniaque, il se forme un précipité qui se redissout jusqu'à ce que la solution renferme $2\text{NH}_4\text{S} + \text{Al}_2\text{S}_3$, combinaison qui, comme le sel potassique, se décompose pendant la cristallisation. Si l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité devienne constant, celui-ci deviendra, d'après Riffault, $= \text{NH}_4\text{S} + 3\text{AlS}_3 + 9\text{H}$.

Sulfate magnésico-aluminique, $\text{MgS} + \text{AlS}_3 + 24\text{H}$. On le rencontre dans la nature, quoique rarement, sous le nom d'*alun fibreux*; la magnésie s'y trouve en partie remplacée par l'oxyde manganéux. Un autre sel double, $= 3\text{MgS} + \text{AlS}_3$, s'obtient en dissolvant les deux sels dans l'eau, ajoutant à la liqueur de l'acide sulfurique libre, et l'abandonnant à l'évaporation spontanée: le sel double forme une efflorescence aux parois du vase au-dessus de la liqueur; ce sont des groupes mamelonnés de cristaux prismatiques déliés. Il contient 36 atomes ou 48 pour cent d'eau de cristallisation.

Sulfite alumineux. On ne le connaît pas encore à l'état neutre. L'hydrate aluminique se dissout dans l'acide sulfureux; et lorsqu'on évapore cette solution dans le vide sur l'acide sulfurique, il reste une masse gommeuse, dans laquelle le rapport entre la base et l'acide n'a pas encore été déterminé. En chauffant la solution dans l'acide sulfureux jusqu'à $+74^\circ$, il se dégage du gaz acide sulfureux en abondance, pendant qu'il se dépose une poudre blanche, qui se redissout par le refroidissement; mais lorsqu'on fait

bouillir la liqueur tant qu'il se dégage encore de l'acide sulfureux, le dépôt ne se redissout plus par le refroidissement. Il se compose, d'après *Gougginsperg*, de $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}} + 4\text{H}$, contenant 30,13 pour cent d'eau. A $+100^\circ$, l'eau et l'acide sulfureux s'en vont. Au contact de l'air, l'acide sulfureux qui s'y trouve passe à l'état d'acide sulfurique. Par la calcination, il laisse de l'alumine pure.

Dithionate (hyposulfate) *aluminique*, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}_2$. On le prépare en décomposant le sel barytique par le sulfate aluminique. La dissolution se décompose pendant l'évaporation, et il est difficile d'avoir le sel sous forme cristalline. D'après *Heeren*, il ne forme point de sels doubles avec l'hyposulfate potassique ou ammonique.

Les *dithionite*, *trithionate* et *tétrathionate aluminiques* n'ont pas encore été examinés.

Nitrate aluminique, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{N}}^3$. En évaporant la dissolution de ce sel jusqu'à consistance sirupeuse, le nitrate se dépose en cristaux rayonnés; par une dessiccation rapide, il forme une masse gommeuse. Il se liquéfie à l'air, et se dissout dans l'alcool. Le feu le détruit. Si l'on précipite une dissolution de ce sel par l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité qui ressemble à de la colle de farine, et qui consiste en *sousnitrate aluminique*, sel qu'un excès d'ammoniaque ne décompose pas.

Phosphates aluminiques. *a. Phosphate neutre*, $\ddot{\text{Al}}^2\ddot{\text{P}}^3$. Il n'a pas encore été obtenu. Le précipité qui se forme en versant goutte à goutte une solution de sel aluminique dans une solution de phosphate sodique, est un *soussel*, et laisse de l'acide libre dans la liqueur. Il se compose de 1 atome d'acide et de 1 atome d'alumine, $= \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{P}}$, ou $= \ddot{\text{Al}}^2\ddot{\text{P}}^3 + \ddot{\text{Al}}$, en combinaison avec de l'eau, dont la quantité varie, suivant les circonstances, par la dessiccation. Desséché dans l'air, il contient, d'après la première formule, 9 atomes d'eau; tandis que, desséché dans l'appareil dessiccateur à des températures différentes, il renferme, suivant les expériences de *Rammelsberg*, 8, 7 et 6 atomes d'eau. D'après la dernière formule, le nombre des atomes est triple, ou = 27, 24, 21 et 18. Il est soluble dans l'acide phosphorique, et cette solution laisse, par l'évaporation, une masse déliquescence, sirupeuse. On n'a pas encore examiné si l'on peut produire un composé neutre en saturant cette masse par le soussel. En dissolvant le soussel

dans un acide et précipitant cette solution par l'ammoniaque caustique, on obtient un composé encore plus basique, qui ressemble, par son aspect, au précédent. Il se compose, d'après *Rammelsberg*, de 3 atomes d'acide, 4 atomes d'alumine et 18 atomes d'eau; c'est donc du *phosphate bialuminique*, $= \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + 2 \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}} + 18 \text{H}$. Il existe probablement des combinaisons qui renferment le sel neutre uni à un plus grand nombre d'atomes d'alumine. Le sousphosphate aluminique est soluble dans la potasse caustique, et en est précipité par une solution de sel ammoniac. A une forte chaleur, il se fond en une masse vitreuse. — La séparation de l'acide phosphorique d'avec l'alumine est en général un problème difficile. Cependant, *Otto* assure qu'on atteint facilement ce but en mêlant la solution du phosphate aluminique avec une suffisante quantité d'acide tartrique, ajoutant de l'ammoniaque caustique au mélange, et traitant ensuite la liqueur par une solution de chlorure magnésique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de phosphate ammoniaco-magnésique.

Phosphate bialuminique. Il entre dans la composition d'un minéral cristallisé rayonné, le wawellite, qui est une combinaison de phosphate bialuminique avec le fluorure aluminique, analogue au mode de combinaison que nous avons vu pour le sousphosphate calcique, et comme nous le verrons plus loin pour le sel plombique correspondant. Le wawellite contient 27,8 pour cent d'eau de cristallisation. Sa composition peut être représentée par la formule $\text{AlF}^3 + 3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}^4 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + 36 \text{H}$.

Phosphate lithico-aluminique. Il forme un soussel double, quand on précipite une solution de phosphate lithique par la solution d'un sel aluminique. Le précipité se compose, d'après une analyse de *Rammelsberg*, de $2 \overset{\cdot\cdot}{\text{L}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}^6 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + 30 \text{H}$, où le phosphate aluminique se trouve avec un plus grand excès de base encore que dans les sels qui viennent d'être indiqués : on peut l'exprimer par la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}^2 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + 16 \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$. Un soussel double avec moins de base se rencontre dans le règne minéral, en combinaison avec le fluorure aluminico-sodique. C'est un minéral cristallin blanc, qui se rencontre très-parcimonieusement près de Chursdorff en Saxe, et qui a reçu le nom d'*amblygonite*. Il se compose, d'après *Rammelsberg*, de $\text{NaF} + \text{AlF} + \overset{\cdot\cdot}{\text{L}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3$. Le nombre $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}^3 \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3$ indique

un sel de lithine avec excès d'acide, qu'on ne saurait guère imaginer à côté du soussel aluminique. Les derniers membres de cette formule seraient peut-être plus exactement représentés par $\overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{L}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$. Une partie de la lithine est remplacée, dans le minéral, par la soude.

Phosphate aluminico-ammonique. Ce sel a été trouvé, sous forme terreuse, dans une grotte volcanique de l'île Bourbon.

Phosphate magnésico-aluminique. Il se rencontre dans la nature à l'état de soussel double, constituant un minéral cristallisé d'un beau bleu clair, appelé *lazulite*. Il se compose, d'après *Rammelsberg*, de $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Mg}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 6\text{H}$. La magnésie s'y trouve, pour une petite portion, remplacée par la chaux et l'oxyde ferreux, et forme ainsi le phosphate ferroso-ferrique qui communique au minéral sa belle couleur.

Phosphite aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3$. Il est peu soluble dans l'eau. Si l'on ajoute à une dissolution concentrée d'alun une dissolution aqueuse de chlorure phosphoreux, qui a été préalablement neutralisée par l'ammoniaque, on obtient un précipité qui se redissout d'abord, mais finit par devenir stable. Il consiste en phosphite aluminique, et il s'en précipite une nouvelle quantité quand on fait bouillir la liqueur. Il ne produit pas, comme le sel magnésique; un phénomène de lumière quand on le chauffe.

Hypophosphite aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3$. Il se dessèche en une masse gommeuse, qui se conserve à l'air.

Perchlorate aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^3$. Sel non cristallisable, déliquescent, et soluble dans l'alcool.

Chlorate aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^3$. C'est un sel déliquescent, qu'on peut se procurer comme le sel magnésique. Sur les charbons ardens, il détone à peine, mais brûle avec une flamme violette.

Bromate magnésique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Br}}^3$. On l'obtient en saturant l'acide bromique par l'hydrate aluminique, ou précipitant le bromate potassique par le fluorure silico-aluminique. Par l'évaporation dans l'appareil dessiccateur, il se dessèche en une masse transparente, qui s'humecte à l'air.

Iodate aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}^3$. On l'obtient de la même manière que le sel précédent. Il offre, dans l'appareil dessiccateur, quelques indices de cristallisation, et est déliquescent à l'air.

Carbonate aluminique. Ce sel n'existe pas. D'après les expériences de *Saussure*, l'alumine se dissout en petite quantité dans une eau chargée d'acide carbonique; mais elle se précipite aussitôt que l'acide carbonique s'est vaporisé. Si l'on précipite l'alumine par un carbonate alcalin en excès, le précipité qu'on obtient est un sel double insoluble, composé d'acide carbonique, d'alcali et d'alumine, et se dissout avec effervescence dans les acides.

Oxalate aluminique, Al_2O_3 . Il est insoluble, mais se dissout facilement à l'aide d'un excès d'acide; dans cet état, il est déliquescent et incristallisable. L'alcool ne le dissout qu'en petite quantité. La dissolution de ce sel n'est pas troublée par l'hyposulfite calcique.

Oxalate aluminico-potassique. Il s'obtient en saturant par l'hydrate aluminique le sel potassique acide. Il forme une masse gommeuse, qui n'est pas déliquescente, et se dissout aisément dans l'eau.

Oxalate sodico-aluminique. Il s'obtient de la même manière. Il cristallise en lames minces; la cristallisation est considérablement facilitée en versant avec précaution à la surface de la solution concentrée une couche d'alcool.

Mellitate aluminique, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_6\text{O}_3 + 18\text{H}$. C'est un minéral connu sous le nom de *mellite* (*honigstein*), qu'on ne trouve que dans les lignites d'Artern en Thuringe. Il est jaune comme le suc-cin. On ne le rencontre que cristallisé en octaèdres carrés, dont les faces sont en partie polies et brillantes, en partie rugueuses. Les cristaux sont transparents, jaunes ou d'un rouge jaune, et acquièrent, par le frottement, l'électricité négative; leur poids spécifique est de 1,58 à 1,66, et ils deviennent blancs par la combustion dans le feu. Réduits en poudre fine et bouillis dans l'eau, celle-ci enlève un sel acide. Les acides les changent en un sel acide et les dissolvent. Les alcalis caustiques les dissolvent, les carbonates alcalins les décomposent et enlèvent l'acide en laissant l'alumine. Ce minéral se compose, d'après l'analyse de *Woehler*, de 14,5 d'alumine, 41,4 acide mellitique, et 44,1 d'eau de cristallisation, dont l'oxygène est le sextuple de celui de la base; cette eau s'en va, sans que l'acide mellitique se décompose, à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Il y a, en outre, quelques traces de résine, cause de la coloration, et en partie de l'odeur aromatique que le minéral répand par la calcination.

Lorsqu'on mêle une solution d'alun avec du mellitate ammonique, il se forme un précipité blanc, qui ne renferme que les deux tiers de l'alumine du mellite, et 48 pour cent d'eau. Il n'a pas été examiné davantage.

Rhodicatc aluminique. C'est une poudre brune insoluble.

Croconate aluminique. Il est très-soluble, tant dans l'eau que dans l'alcool. On ne l'a pas pu obtenir cristallisé; on ne l'a obtenu qu'à l'état d'une masse jaune gommeuse.

Borate aluminique. Avec un léger excès d'acide, il forme un sel astringent, déliquescent, qui fond et se vitrifie au feu. Le sel neutre est insoluble, à ce qu'on dit.

Silicate aluminique. Il est très-abondant dans le règne minéral. Les argiles ordinaires consistent en silicate aluminique; mais, jusqu'à ce jour, elles ont été si peu examinées, qu'on ne peut rien dire de positif sur leur composition quantitative. D'après une analyse faite par *Sefstroem*, l'argile réfractaire de Höganäs en Schoonen, et celle de Stourbridge en Angleterre, sont un silicate aluminique neutre, $= \text{Al Si}^3$. Ce qui a reçu, dans le règne minéral, le nom d'argile, n'est, à vrai dire, qu'un mélange de silicates aluminiques à l'état de division extrême, combinés chimiquement avec de l'eau: les degrés de saturation de l'acide silicique, ainsi que le nombre des atomes d'eau, y sont très-variables. C'est pourquoi l'analyse ne donne pas de résultats conciliables avec des proportions définies; ceci n'est possible que pour l'alumine non mélangée. Les mélanges qu'on rencontre le plus communément ont pour formules: Al Si^2 , Al Si , $2\text{Al Si} + \text{Al Si}^2$; plusieurs d'entre eux forment des mélanges complexes. Dans le rapport le plus ordinaire, l'eau et l'alumine renferment la même quantité d'oxygène; l'eau contient quelquefois $1 \frac{1}{2}$, même deux fois autant d'oxygène que l'alumine. Tant que ces composés sont exempts d'autres bases, telles que potasse, chaux, oxyde ferroso-ferrique, etc., ils sont infusibles, et on les appelle *apryes*. Souvent ils proviennent de la décomposition de silicates aluminiques doubles: l'alumine ainsi formée reste toujours à l'état de silicate double avec une petite portion du silicate à base plus forte, et se comporte, dans ce cas, à l'égard du silicate double qui lui a donné naissance, à peu près comme la composition de la pierre d'alun à celle de l'alun. Par la présence d'un silicate fusible, les silicates aluminiques se fondent, à une très-forte chaleur, en une masse vitreuse. Plus

de détails sur ces silicates nous feraient empiéter sur le domaine de la minéralogie. Ici, nous n'avons d'autre intention que de fournir des exemples de combinaisons naturelles de l'alumine avec l'acide silicique.

Les minéraux, qui, d'après leurs différents aspects, ont reçu les noms de *disthène* ou *cyanite*, d'*andalusite*, de *sillimanite* et de *chiastolithe*, sont tous composés d'après la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} = 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$. Ils sont extrêmement durs, infusibles, et résistent avec une force particulière à l'action des réactifs chimiques.

La *topaze*, minéral très-connu, compté au nombre des pierres précieuses lorsqu'il se présente en cristaux limpides, est une combinaison de fluorure aluminique avec du soussilicate aluminique, $= 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}} + 5\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$. Un autre minéral, qui s'y rapporte intimement, est le *pyknite*, composé de $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$. Il renferme donc 1 atome d'alumine de moins que la topaze. Sa composition exacte a été déterminée par *Forchhammer*.

Silicate aluminico-potassique. De tous les sels doubles, c'est le plus répandu dans le règne minéral; il constitue une partie très-considérable de la masse solide de la croûte terrestre. Ses parties constituantes se trouvent combinées dans plusieurs proportions; mais le composé le plus ordinaire qui en résulte est le suivant :

1° *Feldspath*. Ce minéral est composé de telle sorte que, si on remplaçait le silicium par du soufre, il se formerait de l'alun anhydre; par conséquent, il contient un atome de silicate potassique neutre et un atome de silicate aluminique neutre, $= \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$. Ce minéral est presque toujours à l'état cristallin, et forme une des trois principales parties constituantes du gneiss et du granit. Il est très-peu fusible, et n'est décomposé, par la voie humide, ni par les acides, ni par les alcalis.

2° *Amphigène* ou *leucite*. Ce sel double se rencontre principalement dans la lave du Vésuve à l'état cristallisé; le rapport entre l'alumine et la potasse est le même que dans le minéral précédent, mais l'acide silicique n'y contient que deux fois autant d'oxygène que les bases; par conséquent, il est composé d'après la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$. Ce minéral est absolument infusible; les acides et les alcalis ne l'attaquent pas par la voie humide. On peut obtenir une combinaison semblable en précipitant une dissolution potassique saturée d'alumine, par une dissolution de silicate

potassique (liqueur des cailloux); mais cette combinaison diffère de celle naturelle, en ce qu'elle contient de l'acide silicique, et qu'elle est, par conséquent, décomposable par les acides forts.

3° Si l'on fait fondre un mélange d'acide silicique et d'alumine avec un excès de potasse, et qu'on traite la masse fondue par l'eau, pour lui enlever tout ce qui est soluble, il reste une poudre dans laquelle la potasse et l'alumine se trouvent entre elles dans le même rapport que dans les composés précédents, mais dans laquelle l'oxygène de l'acide silicique est égal à celui des bases. Par conséquent, ce sel double basique a pour formule $\text{K}^2\text{Si} + 3\text{AlSi}$.

On trouve cette même combinaison dans un minéral qui a été rencontré à Fredriksvärn en Norwége, et qui a reçu le nom d'*ævolithe*; mais elle y est mêlée avec le sel sodique correspondant. Cette combinaison est très-fusible; par la voie humide, elle n'est pas décomposée par les alcalis, mais bien par les acides. — Au reste, il existe un grand nombre de silicates doubles de potasse ou de soude et d'alumine, dans lesquels les alcalis sont remplacés en totalité ou en partie par la chaux et la magnésie; ces silicates ont toute l'apparence du feldspath, et le remplacent dans le granit et le gneiss, et les bases s'y trouvent dans une proportion différente, à l'égard de l'acide silicique, que dans le feldspath, par exemple, $\text{KSi} + \text{AlSi}^3$, AlSi^3 , $\text{KSi} + \text{AlSi}^6$, $\text{KSi} + \text{AlSi}^2$, etc. Souvent ce n'est que l'analyse qui puisse nous dire que ce n'est pas là du feldspath.

Silicate aluminico-sodique. Il est beaucoup moins commun dans la nature que le sel potassique, auquel il correspond par sa composition.

1° *Albite* (natron-feldspath), $\text{NaSi} + \text{AlSi}^3$. Ce minéral ressemble beaucoup au feldspath, et offre les mêmes propriétés quand on l'expose à l'action du feu, des acides et des alcalis.

2° *Analcime.* Il est proportionnel à l'amphigène, et se trouve comme lui dans la lave, principalement au mont Etna et dans la vallée de Fassa, dans le Tyrol; il est cristallisé comme l'amphigène, mais il renferme 8,27 pour cent ou 6 atomes d'eau de cristallisation, et sa composition est exprimée par la formule $\text{Na}^3\text{Si} + 3\text{AlSi}^2 + 6\text{H}$. Il renferme de l'acide silicique, et est facilement décomposé par les acides.

3° La troisième combinaison peut être préparée par le même

moyen que le sel potassique correspondant. Mais on la trouve aussi, entre autres, dans la lave du Vésuve, cristallisée en prismes hexagones; elle reçoit alors le nom de *néphéline*. Les laves plus anciennes renferment souvent un sel double, contenant 1 atome de silicate sodique neutre et 3 atomes de soussilicate aluminique, $= \text{Na} \ddot{\text{Si}} + 3 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}} + 2 \text{H}$. Les minéralogistes ont donné à ce composé le nom de *mésotype* ou *natrolithe*. Un autre sel double, composé d'après la formule $\ddot{\text{Na}}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 2 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$, est connu sous le nom de *sodalithe*; mais il contient en outre du chlore.

Silicate aluminico-lithique. Nous ne lui connaissons que deux degrés de combinaison, qui se trouvent seulement dans le règne minéral, et renferment 1 atome d'alumine et 1 atome de lithine.

1° *Pétalite*. Jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans la mine de fer d'Utö; il est blanc, cristallin, feuilleté, et ressemble au feldspath. Sa composition peut être exprimée par $\ddot{\text{Li}}^3 \ddot{\text{Si}}^4 + 4 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}^4 = 3(2 \ddot{\text{Li}} \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Li}} \ddot{\text{Si}}^2) + 4(2 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}^2)$. Mais une partie indéterminée de lithine s'y trouve remplacée par de la soude, ce qui a également lieu pour le minéral suivant, savoir, 2° la *spodumène* (triphane), cristallisé, et semblable au feldspath; il est très-fusible; par la voie humide, il n'est décomposé ni par les acides, ni par les alcalis. Sa composition peut se représenter par $\ddot{\text{Li}}^3 \ddot{\text{Si}}^4 + 4 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}^2 = 2 \ddot{\text{Li}} \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Li}} \ddot{\text{Si}}^2 + 4 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}^2$.

Silicate barytico-aluminique. Il forme un minéral cristallisé contenant de l'eau de cristallisation, et connu sous le nom de *harmotome* ou *kreuzstein*.

Silicate aluminico-calcique. Il forme beaucoup de combinaisons en proportions différentes, et qui contiennent presque toutes de l'eau de cristallisation. Le minéral qui correspond, par sa composition, au feldspath, est appelé *stilbite*, qui renferme 6 atomes d'eau de cristallisation. Il existe beaucoup d'autres combinaisons entre ces deux bases, mêlées quelquefois avec un des alcalis, et dans lesquelles les proportions des bases entre elles, et celles des bases et de l'acide, varient. Ces combinaisons constituent les minéraux appelés *heulandite*, *brewsterite*, *laumonite*, *prehnite*, *scolezite*, *chabasite*, *mésolithe*, *mésole*, *thomsonite*. Dans tous les silicates doubles qui viennent d'être mentionnés, il y a de l'acide "silicique. Ils sont donc facilement décomposés par les acides.

Soussilicate calcico-aluminique, $\ddot{\text{Ca}}^3 \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$. Il constitue le

grenat et l'*idocras* (vésvien). Ces minéraux renferment de l'acide silicique, et sont, par conséquent, indécomposables par les acides. Mais lorsqu'on les chauffe à un bon feu jusqu'à fusion, l'acide silicique, par l'influence de la base excédante plus forte, passe à l'état d'acide silicique, et la masse vitreuse, réduite en poudre, est décomposable par la voie humide, au moyen des acides plus puissants. Le poids spécifique de la masse vitreuse est diminué par suite du passage des éléments à la modification ^a.

La circonstance par laquelle le grenat fondu est devenu soluble dans les acides, démontre que la solubilité des silicates doubles de chaux et d'alumine qui viennent d'être mentionnés ne dépend pas de la proportion d'eau qu'ils renferment. Par une forte calcination, ceux-ci passent, par suite de l'acide silicique prédominant, à l'état de silicates, et ne sont plus alors décomposables par les acides.

Le silicate magnésico-aluminique existe dans beaucoup de minéraux, par exemple dans le *dichroïte*, = $2\text{Mg}^3\text{Si}^2 + 3\text{AlSi}$, etc.

Les exemples de silicates doubles que j'ai tirés du règne minéral sont bien loin de suppléer à une description complète de ces combinaisons plus ou moins intéressantes, mais ils serviront à montrer combien la minéralogie est liée à la chimie; et si je suis obligé de renvoyer le jeune chimiste à l'étude de la minéralogie pour mieux connaître ces composés, il trouvera, d'un autre côté, que cette dernière science n'est que la suite de la chimie, qu'elle n'est, pour ainsi dire, que la chimie des combinaisons inorganiques.

Le silicate aluminique est la base des *vases de terre*, de la *fûience* et de la *porcelaine*.

La *porcelaine* est connue depuis bien longtemps, mais la fabrication était le secret des Chinois. La manière de la préparer ne fut découverte qu'en 1706, par *Böttcher*, à Dresde, et publiée ensuite par *Réaumur*, *Tschirnhausen*, et d'autres.

La principale matière qui entre dans la fabrication de la porcelaine est une argile pure, incolore, très-réfractaire (argile à porcelaine, kaolin), résultat évident d'une décomposition lente de roches feldspathiques. On la lave très-soigneusement par suspension, et on la mêle très-intimement avec une certaine quantité de poudre fine de feldspath, lavée par suspension: celle-ci sert à produire, avec le kaolin, qui est en lui-même infusible, cette masse demi-vitreuse qu'on appelle porcelaine. Après que le mélange a acquis un certain degré de consistance par l'évaporation

de l'eau, on a ordinairement l'habitude de le conserver encore pendant plusieurs années dans un endroit humide, parce que, pendant ce temps, l'action qu'exerce l'eau contribue à diminuer de plus en plus la cohérence entre les particules, qui deviennent ainsi plus ténues, et se mêlent plus intimement. La masse, soigneusement broyée, est alors façonnée, et doucement calcinée ou dégourdie; elle acquiert ainsi assez de cohérence pour ne pas se ramollir par la trempe dans le vernis, et cependant elle est devenue assez poreuse pour absorber immédiatement l'eau du dernier. Le vernis dont est recouvert la porcelaine calcinée diffère du vernis des autres objets d'argile, en ce qu'il ne renferme pas d'oxyde plombique, et qu'il est très-peu fusible. C'est un mélange délayé de poudre fine de tessons de porcelaine, de gypse, de sable et de kaolin, réduits par l'eau en une pâte peu épaisse. C'est dans cette masse qu'on plonge un instant les objets calcinés, pour les enduire d'une couche de vernis. Après leur dessiccation à l'air, on les expose, pendant 18 heures, à une chaleur blanche soutenue, dans le fourneau de fabrique : la masse acquiert par là un aspect à demi vitrifié, et le vernis se fond en une mince couche vitreuse. Le produit ainsi obtenu est appelé *porcelaine vraie*, et se distingue facilement de la faïence par sa translucidité et par sa cassure vitreuse. On y applique ensuite souvent des couleurs, qu'on fait pénétrer dans le vernis par la calcination dans un moufle particulier. Il n'y a qu'un petit nombre de couleurs assez stables pour supporter la chaleur du fourneau de fabrique, et susceptibles, conséquemment, d'être appliquées sous du vernis; ces couleurs sont les oxydes cobaltique, chromique et uranique.

La *faïence fine* (porcelaine opaque, faïence de Wedgwood) est la poterie la plus fine après la porcelaine, à laquelle elle ressemble beaucoup par ses caractères extérieurs. Sa cassure n'est pas vitreuse comme celle de la porcelaine, mais terreuse. Elle n'est ni translucide ni sonore, et son vernis est plombifère. Elle est formée d'une argile fine, bleuâtre, apyre, qui devient blanche par la cuisson. On soumet cette argile à une préparation mécanique très-soignée, et on la mêle avec une quantité considérable de silice divisée par la lévigation. La faïence fine se fabrique, du reste, comme la porcelaine, avec cette seule différence que le dégourdissage se fait à la température la plus élevée, et l'application de la couverte (vernis) à une température beaucoup plus basse.

Faïence proprement dite ou commune. On fabrique maintenant tant de variétés de cette poterie et de la précédente, qu'il devient quelquefois difficile de les différencier d'une manière précise. En général, on nomme *faïence* toute poterie fine, qu'on fabrique avec une argile commune, dépourvue de la propriété de blanchir au feu, et dont la couverte est colorée, ou blanche et opaque. On ajoute du sable à l'argile qui forme la pâte de cette poterie. La couverte est un mélange fondu de silicate à base d'alcali et de silicates d'oxyde plombique et d'oxyde stannique. L'opacité de la couverte est due à l'oxyde stannique.

La *poterie de grès* est, à proprement parler, une porcelaine dure, grossière, colorée, et se distingue des deux poteries précédentes par sa cassure vitreuse et son vernis plombifère. Elle donne des étincelles sous le choc du briquet. Sa pâte est une argile exempte de chaux, ordinairement mêlée de sable, et chauffée à une température très-élevée. On la vernit avec du sel marin, qui, jeté dans les fourneaux et vaporisé par le feu, est absorbé par les vases, à la surface desquels la terre se vitrifie, de manière que la soude se combine avec l'acide silicique et l'alumine.

La *poterie commune* a pour pâte une argile qui contient ordinairement de la chaux et du fer, et se colore en rouge plus ou moins foncé par la cuisson. Lorsque cette argile est trop maigre ou trop grasse, on la mêle avec de l'argile grasse ou maigre. Tantôt cette poterie est sans vernis, comme les pots à fleurs, moules de pains de sucre; tantôt on la recouvre d'un vernis très-fusible, formé de silicate plombique et de silicate d'alumine. On emploie pour cela de la litharge bien pulvérisée, mêlée d'une certaine quantité de terre glaise ou de sable délayé, pour en faire, avec de l'eau, une pâte peu épaisse, dans laquelle on plonge les objets qu'on veut vernisser. Quand ce vernis est bien fait, qu'il ne renferme pas trop d'oxyde plombique, et appliqué à une chaleur convenable, il n'est pas aussi nuisible à la santé qu'on l'a avancé si souvent. Des essais faits dans le but de trouver des vernis sans plomb ont été infructueux jusqu'à ce jour.

Briques, tuiles. On les fabrique avec de l'argile commune, de la marne argileuse ou de la terre glaise. Elles sont de qualités extrêmement variables; elles sont plus ou moins foncées en couleur, plus ou moins réfractaires, suivant la nature de l'argile, ou suivant que celle-ci renferme une plus ou moins grande quantité

d'oxyde ferrique et de terre calcaire. Plus il y a de terre calcaire, plus la brique est fusible ; on recherche surtout cet avantage pour certaines espèces de briques qui se vitrifient à moitié au feu. L'argile est bien corroyée, mêlée avec une plus ou moins grande quantité de sable, puis moulée et cuite.

Formiate aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^3$. On l'obtient en dissolvant l'hydrate aluminique dans l'acide formique. Il donne, par l'évaporation à une douce chaleur, une masse gommeuse, qui s'humecte à l'air. Redissous et bouilli, il se trouble en laissant déposer un soussel.

Acétate aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}^3$. Il est toujours acide, et ne peut être obtenu à l'état cristallisé. D'après *Gay-Lussac*, ce sel possède une propriété singulière, mais seulement quand il est impur ; elle consiste en ce que sa dissolution, aussi neutre que possible, se trouble quand on la chauffe, et reprend sa limpidité en se refroidissant. L'affinité de l'alumine pour l'acide acétique est faible. On prépare l'acétate aluminique à l'usage des teinturiers, par double décomposition, à l'aide de l'acétate plombique et de l'alun ; l'acide sulfurique se précipite en combinaison avec l'oxyde plombique, et il reste dans la liqueur un mélange d'acétates potassique et aluminique.

Tartrate aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}^3$. Il est gommeux, non déliquescent et très-soluble. Dans les teintures, où l'on emploie comme mordant du surtartrate aluminique, on prépare ce sel en mêlant la crème de tartre avec de l'alun et de l'eau. Deux parties de crème de tartre et huit parties d'alun se dissolvent dans huit parties d'eau, à l'aide de l'ébullition. La liqueur donne, par l'évaporation, une masse acide, blanche, qui devient gluante à l'air, et qui se dissout très-facilement dans l'eau. La dissolution du tartrate aluminique n'est précipitée ni par les carbonates, ni par les hydrates alcalins, propriété que ce sel partagé avec plusieurs autres tartrates à base de terres et d'oxydes métalliques. *Arosenius* a trouvé que le *lycopodium complanatum*, dont l'infusion est employée comme mordant, contient ce tartrate tout formé. Jusqu'à présent cette plante est la seule connue qui contienne un sel aluminique. Les tartrates alcalins neutres et acides dissolvent l'hydrate aluminique en grande quantité, et forment avec lui des soussels doubles solubles.

Séleniate aluminique, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Se}}^3$. Il se comporte comme le sulfate, et forme, dans les mêmes circonstances que le sulfate, des sels basiques analogues.

Sélenite aluminique. a. Sélenite neutre, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Se}}^3$. On le prépare en dissolvant dans l'eau du chlorure aluminique qui a perdu, par l'évaporation, tout excès d'acide, et précipitant la dissolution par le sélenite ammonique. La dissolution d'alun n'est pas précipitée par l'acide sélénieux, mais elle l'est par les sélenites alcalins neutres. Le précipité est blanc, pulvérulent, et perd, quand on le calcine, d'abord de l'eau, puis l'acide.

b. Bisélenite aluminique. On l'obtient en dissolvant le sel précédent, ou l'hydrate aluminique, dans l'acide sélénieux, et évaporant la liqueur. Il se dessèche en une masse gommeuse, incolore, limpide comme de l'eau.

Tellurate aluminique, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Te}}^3$. C'est un précipité blanc et floconneux, qui se dissout dans un excès du sel aluminique. Ce n'est que quand ce sel est décomposé jusqu'à un certain point que le précipité devient stable.

Tellurite aluminique, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Te}}^3$. Sel qui se précipite en flocons blancs et volumineux, qui sont insolubles dans un excès de sel aluminique.

Arséniate aluminique, $\ddot{\text{Al}}^2\ddot{\text{As}}^3$. Il est insoluble, mais forme, avec un excès d'acide, un sursel très-soluble, qui ne cristallise pas.

Antimoniate aluminique, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Sb}}$. Il se précipite en flocons blancs, volumineux, lorsqu'on verse goutte à goutte la solution d'un sel aluminique dans une solution d'antimoniate potassique. En versant le sel potassique goutte à goutte dans le sel aluminique, le précipité se redissout jusqu'à ce qu'on ait ajouté une certaine quantité du premier. Si le sel potassique a été ajouté en excès, toute l'alumine se trouve précipitée.

Vanadate aluminique, $\ddot{\text{Al}}\ddot{\text{V}}^3$. Il se présente sous la forme d'un précipité jaune, légèrement soluble dans l'eau.

Le *chromate*, le *molybdate*, le *tungstate*, l'*antimoniate*, le *tellurate* et le *tantalate aluminiques*, sont tous insolubles dans l'eau.

C. Sulfosels d'aluminium.

La grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène fait douter si,

par la voie humide, il existe des sulfosels d'aluminium; cependant, d'après l'analogie que présente l'aluminium avec le glucyum et l'yttrium, on peut s'attendre à l'existence de quelques sulfosels aluminiques, du moins à l'état de dissolution; mais il est toujours très-difficile de distinguer avec certitude le cas où il n'y a pas de décomposition, quand on mêle un sulfosel potassique avec la dissolution d'un sel aluminique, de ceux où le sulfosel aluminique reste dissous, après que la décomposition s'est opérée. Les précipités que les sulfosels produisent dans les dissolutions d'alumine ne sont ordinairement qu'un mélange d'alumine avec le sulfide, car la liqueur prend l'odeur du gaz sulfide hydrique, qui s'est formé par l'oxydation de la sulfobase (du sulfosel ajouté) aux dépens de l'eau. Une autre preuve que l'hydrate aluminique (ou le soussel aluminique) contenu dans le précipité n'y est qu'à l'état de mélange, c'est que les acides que l'on met en contact avec ce précipité dissolvent l'alumine mêlée avec le sulfide, sans qu'il y ait aucun dégagement de gaz sulfide hydrique. Nous manquons donc de résultats positifs par lesquels on puisse démontrer, avec certitude, qu'il existe des sulfosels aluminiques à l'état de dissolution aqueuse. On ne peut révoquer en doute que ces sels puissent être produits par la voie sèche, en faisant fondre les sulfides avec le sulfure aluminique; mais ces combinaisons n'ont pas encore été examinées.

10. *Sels de glucyum.*

Les sels de glucyum ont une saveur astringente et douce. Ils sont précipités par les alcalis; mais le précipité est dissous par un excès d'hydrate potassique ou sodique, ainsi que par des carbonates de ces deux alcalis et le carbonate ammonique; cependant les carbonates alcalins en dissolvent beaucoup moins. Le cyanure ferrosopotassique ne précipite pas les sels de glucyum, mais ils sont précipités par le sulphydrate potassique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Une des propriétés caractéristiques des sels de glucyum consiste en ce que, quand on mêle la dissolution chaude d'un de ces sels avec une dissolution également chaude de fluorure potassique, qu'on verse de ce dernier sel dans la dissolution du premier jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité, et qu'on laisse alors refroidir le mélange, il se dépose un sel double, cristallisé en petites paillettes peu solubles.

A. Sels haloïdes de glucyque.

Chlorure glucyque, G Cl^3 . A l'état anhydre, on l'obtient par le même procédé que le chlorure aluminique. Il se sublime ainsi en aiguilles blanches brillantes, il est très-fusible, et peut être facilement sublimé de nouveau. Il se dissout dans l'eau avec production de chaleur, et est très-déliquescent à l'air. Par l'évaporation de la solution et la calcination du résidu, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste de la glucyne. Dissous dans l'eau et desséché dans l'appareil dessiccateur, il peut cristalliser, surtout par un excès d'acide chlorhydrique, qui rend le sel moins soluble. Les cristaux renferment, suivant *Awdejew*, 12 atomes d'eau, et se conservent à l'air.

On obtient un soussel en faisant digérer la solution du sel neutre avec l'hydrate glucyque, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Après filtration et évaporation, il reste une masse gommeuse, qui se redissout dans l'eau. Lorsqu'on précipite la solution de ce sel partiellement par de l'ammoniaque caustique, on obtient un soussel renfermant une plus grande quantité encore de base; mais on n'a analysé aucun de ces sels. Par l'addition d'un excès d'ammoniaque, il ne reste que l'hydrate de la terre.

Bromure glucyque, G Br^3 . On l'obtient à l'état anhydre quand on chauffe le glucyque dans de la vapeur de brôme. Le glucyque brûle avec vivacité, et le bromure se sublime en longues aiguilles blanches, très-fusibles et très-volatiles, qui se dissolvent dans l'eau avec dégagement de beaucoup de chaleur.

Iodure glucyque, G I^3 . On l'obtient comme le bromure, auquel il ressemble par ses propriétés.

Fluorure glucyque (fluaté de glucyne), G F^3 . On l'obtient en dissolvant l'hydrate glucyque dans l'acide fluorhydrique. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions, et se dessèche en une masse incolore, parfaitement transparente, qui se maintient limpide jusqu'à la température de $+ 60^\circ$, mais perd son eau de cristallisation à $+ 100^\circ$, et devient d'un blanc laiteux; à une température plus élevée encore, il se boursoufle, et fond à moitié comme de l'alun. Chauffé au rouge, le sel perd une partie de son acide, si toute l'eau n'en a pas été chassée préalablement. Le sel calciné se redissout dans l'eau, sans laisser de résidu; la dissolu-

tion a une saveur moins douce que celle des sels glucyques en général.

Fluorure glucyco-potassique (fluat de glucyne et de potasse), $3KF + GF^3$. Ce sel double se précipite sous forme de petites paillettes quand on mêle les dissolutions des deux sels. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en paillettes plus grandes. — Il est probable que les autres alcalis forment aussi des sels doubles avec le fluorure glucyque, mais l'expérience n'en a pas été faite.

Fluorure silico-glucyque (fluat de silice et de glucyne), $3GF^3 + 2SiF^3$. Ce sel est très-soluble dans l'eau, et forme un sirop transparent et incolore, d'une saveur astringente, nullement sucrée. Par la dessiccation il devient blanc, et quand la dissolution contient un excès d'acide, le sel se détache du vase, tandis que le sel neutre s'y attache fortement; mais dans les deux cas le sel se dissout dans l'eau sans résidu. Quand on le décompose par une forte chaleur, il se gonfle un peu comme l'alun.

Le cyanure et le sulfocyanure glucyques sont inconnus.

B. Oxysels de glucyrum.

Sulfate glucyque. a. Sulfate neutre, $\overset{\cdot\cdot}{G}\overset{\cdot\cdot}{S}\overset{\cdot\cdot}{S}$. On l'obtient en saturant à froid l'acide sulfurique étendu avec le carbonate barytique; on y ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique libre. On concentre la solution, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Le sel cristallise en octaèdres assez gros, dont les arêtes du sommet font un angle de 122° , les arêtes latérales étant légèrement tronquées. Ces cristaux contiennent 12 atomes ou 40,56 pour cent d'eau. Le sel est très-soluble dans l'eau, et moins soluble dans l'eau acidulée; il cristallise donc plus facilement dans une liqueur acidule. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de la solution aqueuse. Desséché à une douce chaleur, il forme une masse saline blanche, et quelquefois une poudre cristalline. Les cristaux s'effleurissent superficiellement dans un air chaud, ils fondent par la chaleur, se boursoufflent comme l'alun, et sont complètement décomposés par une forte calcination.

b. Sulfate monobasique, $\overset{\cdot\cdot}{G}\overset{\cdot\cdot}{S}\overset{\cdot\cdot}{S} = \overset{\cdot\cdot}{G}\overset{\cdot\cdot}{S}\overset{\cdot\cdot}{S} + \overset{\cdot\cdot}{G}$. Il s'obtient sous forme d'une masse gommeuse, en faisant bouillir une solution

concentrée du sel neutre avec le carbonate glucyque, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique, filtrant la solution et l'étendant d'eau jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien, puis filtrant de nouveau et évaporant la liqueur.

c. *Sulfate bibasique*, $\ddot{G}\ddot{S} = \ddot{G}\ddot{S}^3 + 2\ddot{G}$. On l'obtient en évaporant la solution saturée de carbonate barytique, sans l'étendre préalablement. Il reste sous forme d'une masse gommeuse, transparente, molle, tant qu'elle est chaude, et durcissant par le refroidissement.

d. *Sulfate pentabasique*, $\ddot{G}^3\ddot{S} = \ddot{G}\ddot{S}^3 + 5\ddot{G}$. Il se précipite quand on étend d'eau la solution du sel précédent. C'est une poudre blanche, contenant 3 atomes = 18,89 pour cent d'eau.

Sulfate potassico-glucyque, $3\ddot{K}\ddot{S} + \ddot{G}\ddot{S}^3$. On l'obtient par le mélange des deux sels, et évaporant à la fin la solution dans l'appareil dessiccateur. Il forme une croûte cristalline, qui se dissout si lentement dans l'eau froide, qu'on peut facilement enlever l'eau mère par le lavage. Il contient 6 atomes = 11,4 pour cent d'eau de cristallisation. L'eau en dissout une grande quantité, bien que la dissolution s'effectue lentement. On n'a pas encore produit de sel double avec une plus forte proportion de glucyne.

Sulfite glucyque, $\ddot{G}\ddot{S}^3$. Soluble dans l'eau, il se décompose par l'ébullition. On l'obtient en dissolvant l'hydrate dans l'acide sulfureux liquide.

Nitrate glucyque, $\ddot{G}\ddot{N}^3$. Il cristallise difficilement, se réduit en poudre à une chaleur forte et prolongée, mais s'humecte ensuite à l'air. Il se dissout dans l'alcool, et montre beaucoup de tendance à abandonner de l'acide pendant l'évaporation, et à se transformer ainsi en soussel.

Phosphate glucyque, $\ddot{G}^3\ddot{P}^3$. Il forme un précipité mucilagineux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. A la chaleur rouge, il fond en un verre transparent.

Phosphite glucyque, $\ddot{G}^3\ddot{P}^3$. C'est une poudre blanche, insoluble, qui se décompose à la distillation sèche, avec production de lumière et dégagement de gaz hydrogène pur.

Hypophosphite glucyque, $\ddot{G}\ddot{P}^3$. Il se dessèche en une masse dure, à cassure vitreuse.

Carbonate glucyque, $\ddot{G}\ddot{C}^3$. C'est un précipité floconneux et vo-

lumineux, qui, d'après *Schaffgotsch*, se compose de $\ddot{\text{G}}\ddot{\text{C}} + 5\ddot{\text{H}}$. Tel qu'on l'obtient en dissolvant le sel dans le carbonate ammonique et le précipitant de la liqueur par l'ébullition, il est grenu, et tombe facilement au fond du vase. Après la dessiccation, il est léger, fin, et doux au toucher. Le carbonate glucyque se dissout plus facilement que l'hydrate dans les carbonates alcalins. Si la liqueur de laquelle on le précipite par l'ébullition contient un sel ammonique, celui-ci est peu à peu décomposé par le carbonate glucyque, qui se dissout en chassant l'ammoniaque.

Oxalate glucyque, $\ddot{\text{G}}\ddot{\text{C}}^3$. Il est soluble dans l'eau et se dessèche en une masse gommeuse, dont la saveur est plus douce que celle d'aucun autre sel glucyque.

Rhodicat glucyque. On l'obtient en saturant la solution alcoolique de l'acide rhodique avec de l'hydrate glucyque encore humide. Il reste, par l'évaporation, sous forme d'une masse d'un brun chocolat.

Croconate glucyque, $\ddot{\text{G}} + 3\text{C}^8\text{O}^4$. C'est un sel jaune cristallisable, soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Silicate glucyque. Minéral très-rare, qu'on n'a jusqu'ici trouvé qu'aux environs d'Ekatherinburg, en Sibérie. D'après l'analyse d'*Hartwall*, sa composition peut être exprimée par la formule $\ddot{\text{G}}\ddot{\text{Si}}$. On lui a donné le nom de *phénakite*; il est cristallisé en rhomboïdes obtus, incolores, transparents et très-durs.

Le *silicate glucyque* forme, avec le *silicate aluminique*, deux sels doubles, qu'on trouve dans le règne minéral, savoir, l'émeraude et l'euclase.

a. *Émeraude*, $\ddot{\text{G}}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$. L'émeraude cristallise en prismes à 6 pans; elle est très-dure. On en distingue deux variétés: 1° l'*émeraude* proprement dite, comme une des pierres précieuses les plus recherchées, et remarquable par sa belle couleur verte, due à la présence d'une très-petite quantité d'oxyde chromique; 2° le *béryl*, dont la couleur est d'un vert beaucoup plus pâle, et quelquefois jaune; il est assez souvent opaque, et se rencontre en cristaux très-gros. Les variétés limpides, d'un vert bleuâtre, s'appellent *aigue-marines*, et sont comptées parmi les pierres précieuses.

b. *Euclase*, $\ddot{\text{G}}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$. Jusqu'ici on ne l'a trouvée qu'au Brésil; c'est un minéral très-rare, cristallisé en prismes limpides

et verdâtres ; il est dur et facile à fendre, dans le sens des clivages naturels.

Aluminate glucyque. On le rencontre à l'état cristallisé dans la nature ; il est verdâtre, souvent d'une nuance bleuâtre. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *cymophane* ou *chrysobéryl* ; il forme une des plus belles pierres précieuses. Il contient 1 atome de glucyne combiné avec 3 équivalents d'alumine, $\ddot{G}\ddot{A}l^3$. Mais ce minéral renferme, en outre, de petites quantités d'acide titanique, d'acide silicique et d'oxyde ferreux, en proportions variables. De tous les corps oxydés, c'est le plus difficile à fondre.

Acétate glucyque, $\ddot{G}\ddot{A}c^3$. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dessèche en une masse gommeuse.

Tartrate glucyque, $\ddot{G}\ddot{T}r^3$. Il est très-soluble, et difficile à obtenir sous forme cristalline.

Succinate glucyque, $\ddot{G}\ddot{S}c^3$. Précipité peu soluble.

Sélénites glucyques. a. Le *sélénite neutre*, $\ddot{G}\ddot{S}e^3$, est une poudre blanche, insoluble.

b. Le *bisélénite glucyque*, $\ddot{G}\ddot{S}e^6$, est soluble, et se dessèche, pendant l'évaporation, en une masse gommeuse, qui finit par se fendiller. Les deux sels perdent l'acide sélénieux à la chaleur rouge.

Tellurate glucyque, $\ddot{G}\ddot{T}e^3$. Les sels glucyques neutres dissous donnent des précipités blancs et floconneux, tant avec le tellurate qu'avec le bitellurate potassique.

Tellurite glucyque, $\ddot{G}\ddot{T}e^3$. Il se présente sous la forme d'un précipité blanc, volumineux.

Arséniate glucyque, $\ddot{G}^2\ddot{A}s^3$. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans un excès d'acide, avec lequel il forme une combinaison incristallisable.

Chromate glucyque, $\ddot{G}\ddot{C}r^3$. Il est insoluble et jaune. Avec excès d'acide, il forme une dissolution jaune, qui se dessèche en une masse gommeuse, incristallisable. Mêlée avec de l'acide sulfurique, elle donne, à ce qu'on prétend, un sel double à deux acides.

Vanadate glucyque, $\ddot{G}\ddot{V}^3$. Le vanadate neutre, aussi bien que le bivanadate, sont des précipités jaunes, qui se dissolvent par le lavage et donnent une liqueur jaune.

C. *Sulfosels de glucyum.*

Les sulfosels de glucyum sont solubles dans l'eau ; on les connaît peu. Pour les préparer, on fait bouillir l'hydrate glucyque avec le sulfide, ou bien on décompose les sels glucyques par des sulfosels.

Le *sulfocarbonate* potassique ne précipite pas le chlorure glucyque.

Sulfotellurate glucyque. Ce sel ne peut être obtenu par la voie humide ; la terre se précipite à l'état de mélange avec le sulfide tellurique, et il se dégage du gaz sulfide hydrique.

Sulfarséniate glucyque, $\overset{'''}{\text{G}}\overset{'''}{\text{As}}^3$. Il est soluble dans l'eau. Les sels glucyques neutres ne sont précipités ni par les sulfarséniates neutres, ni par les soussulfarséniates ; l'hydrate glucyque, mis en digestion avec du sulfide arsénique, en dissout une portion, de sorte qu'on obtient une dissolution jaunâtre, dans laquelle les acides font naître un précipité de sulfide arsénique. La quantité de sulfide dissous n'est cependant pas considérable, mais plus que suffisante pour mettre hors de doute que l'hydrate et le sulfide contribuent à leur dissolution réciproque.

Sulfarséniate glucyque, $\overset{'''}{\text{G}}\overset{'''}{\text{As}}^3$. Il forme un précipité jaune clair, sans odeur de gaz sulfide hydrique. La liqueur surnageante est jaune, ce qui est une preuve de la solubilité du précipité, qui conserve sa couleur en se desséchant. Il répand une faible odeur de gaz sulfide hydrique lorsqu'on le traite par les acides. L'ammoniaque caustique dissout le sulfide arsénieux, en laissant la glucyque régénérée.

Sulfomolybdate glucyque, $\overset{'''}{\text{G}}\overset{'''}{\text{Mo}}^3$. Il se dissout dans l'eau, qui en est colorée en rouge ; mais la dissolution se décompose très-lentement, en sorte que, quoiqu'elle précipite du sulfide molybdique au bout de douze heures, elle ne se trouve pas décolorée après cet intervalle.

Hypersulfomolybdate glucyque, $\overset{'''}{\text{G}}\overset{''''}{\text{Mo}}^4$. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

Sulfotungstate glucyque. Quand on mêle un sel glucyque soit avec du sulfotungstate potassique rouge, soit avec du sulfotungstate jaune, il ne se forme aucun précipité.

† I. *Sels d'yttrium.*

A l'article *Yttrium* et *Yttrine*, dans le tome II, page 173, j'ai dit que ce qu'on appelait autrefois ainsi était un mélange de trois oxydes différents : l'yttrine, la terbine et l'oxyde erbique, qui, à l'état de sels, ont entre eux des rapports si intimes, qu'on ne saurait les distinguer les uns des autres avec quelque certitude. Ainsi donc, les sels que je décrirai ici sous le nom de *Sels yttriques* sont des mélanges des sels des trois bases indiquées. Quant au peu de renseignements que nous avons sur tel ou tel sel de chacune de ces bases, je renvoie au tome II, pages 168-171.

Les sels d'yttrium ont, comme les sels de glucyum, une saveur sucrée et astringente. Leur poids spécifique est plus grand que celui de la plupart des autres sels terreux. Parmi les sels cristallisés, quelques-uns tirent sur le rouge améthyste, teinte que l'on peut attribuer avec raison à la présence d'une petite quantité de manganèse. Les sels d'yttrium sont précipités en blanc par le cyanure ferroso-potassique. La potasse caustique y produit un précipité de même couleur, et qui n'est pas soluble dans un excès d'alcali. Les carbonates alcalins, mis en très-grand excès, dissolvent la terre précipitée, mais en quantité bien petite comparativement à celle du dissolvant employé. La propriété la plus caractéristique de l'yttria consiste, outre la saveur de ses sels, en ce qu'elle forme, avec l'acide sulfurique, un sel cristallisé, facile à reconnaître par les propriétés que nous décrirons plus bas.

A. *Sels haloïdes d'yttrium.*

Chlorure yttrique, Y Cl. On l'obtient en faisant rougir, au milieu d'un courant de gaz chlore, un mélange de charbon et d'yttria. Si l'yttrine est souillée de glucyne ou d'oxyde ferrique, les chlorures de ces derniers se subliment, tandis que le chlorure yttrique reste mêlé de charbon et peut être enlevé par l'eau. Il fixe ainsi de l'eau en s'échauffant. On obtient aussi ce sel en dissolvant l'yttria dans l'acide chlorhydrique. Dans l'appareil dessiccateur, ou par l'évaporation spontanée de la liqueur acide, le sel cristallise soit en tables, soit en aiguilles, déliquescentes à l'air. Par l'évaporation de la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité, il reste un

masse gommeuse, qui donne, par la calcination, de l'acide chlorhydrique.

Chlorure yttrico-potassique, $K\text{Cl} + Y\text{Cl}$. On le prépare en mêlant les deux chlorures anhydres et chauffant le mélange. Ce sel se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Le chlorure yttrique ne se volatilise pas quand on chauffe cette combinaison.

Bromure yttrique. Il cristallise encore plus difficilement en petites tables carrées, déliquescentes à l'air.

L'iodure yttrique cristallise plus facilement que le précédent. Il forme de petits tétraèdres à arêtes tronquées; mais il donne, par l'évaporation à chaud, une masse gommeuse. Il se dissout facilement dans l'eau, mais difficilement dans l'alcool.

Fluorure yttrique (fluaté d'yttria), YF . Il est insoluble, même dans un excès d'acide fluorhydrique. Sa saveur est astringente, et il rougit le papier de tournesol; quand on l'expose à la chaleur rouge, il perd de l'eau, sans être décomposé du reste; et après la calcination il est insipide, et ne réagit plus sur le papier de tournesol. On le rencontre, dans le règne minéral, mêlé avec les fluorures cérique et calcique; mais jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans le voisinage de Fahlun.

Fluorure borico-yttrique (fluoborate d'yttria), $YF + BF^3$. Il ne se dissout que dans un excès d'acide, et cristallise quand on évapore celui-ci.

Fluorure silico-yttrique (fluosilicate d'yttria), $3YF + 2SiF^3$. Il est insoluble, se dissout dans un excès d'acide, et reste sous forme de poudre insoluble quand on évapore cet excès.

Cyanure yttrique. On l'obtient en dissolvant l'hydrate yttrique dans l'acide cyanhydrique; il forme, par l'évaporation spontanée, une masse blanche mamelonnée, efflorescente, soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Rhodanure yttrique. Il s'obtient d'une manière analogue, et constitue une masse saline, incolore, déliquescente.

B. Oxysels d'yttrium.

Sulfate yttrique, $Y^{\dots}S$. Il cristallise facilement. Les cristaux sont rosés, s'effleurissent à $+40^{\circ}$, et deviennent d'un blanc laiteux, en conservant cependant leur forme. Ils ne reprennent pas leur transparence dans l'eau. Ce sel est remarquable par la lenteur avec

laquelle il se dissout, même dans l'eau chaude; cette lenteur est telle, qu'on croirait d'abord qu'il est insoluble; mais peu à peu il se dissout complètement. La dissolution saturée en contient de $\frac{1}{45}$ à $\frac{1}{30}$ de son poids. Un excès d'acide rend ce sel moins soluble, et favorise sa cristallisation. A la chaleur rouge, le sulfate yttrique perd $\frac{2}{3}$ de son acide et passe à l'état de soussel. Par une chaleur très-forte et prolongée, on parvient à chasser tout l'acide. On peut aussi obtenir le *soussel* en précipitant le sel neutre par l'ammoniaque en excès, qui ne s'empare que des deux tiers de l'acide.

Sulfate yttrico-potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Y}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Il se dissout tout aussi difficilement que le sel précédent, et se dépose, par l'évaporation, sous forme d'une croûte saline blanche, irrégulière. Il exige, suivant *Berlin*, 16 parties d'eau froide pour se dissoudre jusqu'à saturation; mais il se dissout dans 10 parties d'une solution saturée de sulfate potassique, et dans une quantité moindre d'eau tenant en dissolution un sel ammoniacal. C'est là-dessus que se fonde la facilité avec laquelle on sépare l'yttria des oxydes cérique et lanthanique, qui forment, dans des circonstances semblables, un sel double insoluble avec le sulfate potassique.

Sulfite yttrique. On l'obtient sous forme de précipité, par voie de double décomposition. Il est anhydre, et se dissout jusqu'à un certain degré dans l'acide sulfureux en excès; mais il s'oxyde facilement dans cette solution, et donne ensuite, par l'évaporation, des cristaux de sulfate.

Dithionate yttrique. Par l'évaporation spontanée d'une solution presque sirupeuse, il cristallise en prismes longs, brillants, rectangulaires, obliques, tronqués au sommet, et inaltérables à l'air. Chauffé à $+100^\circ$, il donne de l'acide sulfureux, pendant qu'il reste du sulfate yttrique.

Nitrate yttrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Y}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Ce sel est déliquescent; en abandonnant sa dissolution concentrée à elle-même, il forme, au bout d'un certain temps, des cristaux incolores assez volumineux. A l'aide de la chaleur, il se dessèche en une masse gommeuse.

Phosphates yttriques. a. Phosphate neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Y}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il est insoluble, et ne fond pas au chalumeau.

b. Phosphate sesquiyttrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Y}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il s'obtient en précipitant la terre, à l'aide de l'ammoniaque, d'une dissolution acide contenant de l'acide phosphorique. Il se précipite aussi quand on fait bouil-

lir une dissolution saturée de sel neutre dans l'acide nitrique ou chlorhydrique. Le précipité est gélatineux et demi-translucide. Si on le dissout dans un de ces acides et qu'on évapore la dissolution, on trouve sur le verre un résidu d'un blanc d'émail, insoluble dans l'eau. Si on le dissout dans un excès d'acide sulfurique et qu'on évapore la liqueur, le sel cristallise. L'eau mère acide, concentrée, ne contient point d'yttria en dissolution, et les cristaux se dissolvent partiellement dans l'eau, en laissant un squelette de la forme des cristaux, qui consiste en phosphate yttrique neutre. Si, après avoir lavé le soussel, on le laisse sécher peu à peu à l'air, il absorbe de l'acide carbonique, devient neutre, et se dissout ensuite avec effervescence dans les acides. Après une forte calcination, il est très-peu soluble dans les acides. On l'a trouvé à Lindesness en Norwége, sous forme d'un minéral cristallisé, complètement insoluble dans les acides.

Bromate yttrique. Il est peu soluble dans l'eau, et reste, par l'évaporation, sous forme d'une croûte de sel anhydre.

Iodate yttrique. Il ressemble au précédent; mais il exige, pour se dissoudre, 160 parties d'eau. Le sel desséché est anhydre. Brusquement chauffé, il détone avec production de lumière.

Carbonate yttrique, YÜ. C'est un précipité floconneux, léger, qui devient, dans la liqueur, peu à peu grenu et brillant. Précipité à froid, il renferme 3 atomes = 30,24 pour cent d'eau. Précipité à la température de l'ébullition, il ne contient que 2 atomes d'eau. Le sel à 3 atomes d'eau en perd un à + 100°, et les deux autres à + 130°. Il est un peu soluble dans les carbonates alcalins et dans l'eau chargée d'acide carbonique; il décompose les sels ammoniacaux, et s'y dissout peu à peu.

Carbonate yttrico-ammonique. Si l'on verse du carbonate ammonique sur du carbonate yttrique, une grande partie de ce dernier se dissout. En laissant reposer la liqueur pendant vingt-quatre heures, presque tout ce qui s'était dissous se dépose en petits cristaux, et souvent la portion de sel qui n'avait pas été dissoute devient cristalline, et forme ce sel double, qui ne se dissout nullement dans le carbonate ammonique. Il est décomposé par l'ébullition, et donne un résidu de carbonate yttrique.

Oxalate yttrique, YË. Il est insoluble dans l'eau. Il forme un précipité tantôt floconneux, tantôt lourd et grenu. Il contient 3 atomes = 26,12 pour cent d'eau. Ce sel est complètement inso-

luble dans l'eau; l'oxalate ammonique, ou même l'acide oxalique libre, sont les meilleurs moyens pour précipiter l'yttria. Il en dissout un peu dans l'acide libre, s'il est étendu.

Oxalate yttrico-potassique. C'est un précipité insoluble, qui laisse, après la calcination, un mélange de carbonate potassique et d'yttria. *Mosander* met à profit (tome II, page 168) la solubilité différente des oxalates doubles formés par les trois oxydes, pour les séparer, autant que possible, les uns des autres.

Borate yttrique. Il est insoluble, et se précipite sous forme d'une masse visqueuse, soit qu'on emploie pour précipitant le borate alcalin neutre ou le bionate. Pendant le lavage il attire l'acide carbonique, et passe à l'état d'un mélange de carbonate et de surborate yttriques.

Silicate yttrique, $\dot{Y}^3\ddot{Si}$. Mêlé avec les silicates céreux et ferreux, il se trouve dans la *gadolinite* et dans l'*orthite*, minéraux noirs et brillants, dont le premier se rencontre encore plus rarement que le second dans le granit scandinave.

Acétate yttrique. Il forme des cristaux roses, inaltérables à l'air. Ce sont des prismes tantôt rhomboïdaux, tantôt aplatis, quadrilatères, à sommet trièdre. Ils contiennent 2 atomes = 16,54 pour cent d'eau, et exigent 9 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Tartrate yttrique. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool. Il est anhydre. D'après *Berlin*, il se dissout en petite quantité dans l'acide tartrique libre, pendant que la partie insoluble passe à l'état de cristaux granuleux de bitartrate yttrique.

Succinate yttrique. Il est très-peu soluble, et se précipite quand on mêle des dissolutions concentrées des sels servant à le produire; en évaporant des dissolutions étendues, il cristallise en cubes.

Sélénite yttrique, $\dot{Y}\ddot{Se}$. C'est un précipité blanc, caséeux, qui ne se dissout pas dans un excès d'acide sélénieux. Desséché, il forme une poudre blanche, qui abandonne d'abord de l'eau, puis son acide; quand on la chauffe jusqu'au rouge.

Tellurate yttrique, $\dot{Y}\ddot{Te}$. Il se présente sous la forme d'un précipité blanc, floconneux, insoluble dans un excès de sel terreux.

Tellurite yttrique, $\dot{Y}\ddot{Te}$. Il se comporte de la même manière.

Arséniate yttrique, $\dot{Y}^3\ddot{As}$. Il est insoluble. L'ammoniaque le convertit en soussel.

Chromate yttrique, $\dot{Y} \ddot{C}r$. Il se dissout aisément, et cristallise en petits prismes jaunes.

Vanadate yttrique, $\dot{Y} \ddot{V}$. Précipité jaune, légèrement soluble par le lavage.

Molybdate et tungstate yttriques. Ils sont insolubles.

Tantalate yttrique, $\dot{Y}^3 \ddot{T}a$. Il ne se trouve que dans deux minéraux très-rares, l'*ytrotantale* et la *fergusonite*, qu'on n'a rencontrés jusqu'à présent qu'en Suède et dans le Groenland. Ces minéraux sont des combinaisons de ce sel soit avec le tantalate ferreux, soit avec le tantalate calcique.

Titanate yttrique. On l'a rencontré à Hitteroe en Suède.

C. Sulfosels d'yttrium.

Le sulfure yttrique paraît former, comme le sulfure glucyque, des sels solubles avec les sulfides. La dissolution de l'acétate yttrique n'est pas troublée par le sulfocarbonate potassique.

Sulfarséniate yttrique, $\dot{Y}^2 \ddot{A}s$. Il est soluble dans l'eau, et peut être obtenu, comme le sel glucyque correspondant, en faisant digérer l'hydrate yttrique avec du sulfide arsénique.

Sulfarsénite yttrique, $\dot{Y}^2 \ddot{A}s$. Il se comporte comme le sel glucyque.

Sulfomolybdate yttrique, $\dot{Y} \ddot{M}o$. Il paraît être soluble dans l'eau, car une dissolution d'acétate yttrique n'est pas précipitée par le sulfomolybdate potassique. Au bout de douze heures, il se forme un précipité brun, qui n'est autre chose que du sulfide molybdique, et ne dégage point de gaz sulfide hydrique quand on le traite par les acides. La liqueur se décolore à mesure que le sulfide molybdique se précipite.

Hypersulfomolybdate yttrique, $\dot{Y} \ddot{M}o$. Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

12. Sels de zirconium.

Les sels de zirconium ont une saveur purement astringente. Ils sont précipités par le sulfate potassique, qui s'empare d'une partie de son acide pour se convertir en sursel. Ils sont précipités par la potasse caustique, dont un excès ne dissout pas le précipité. Le

cyanure mercurique et le cyanure ferroso-potassique ne troublent pas les dissolutions des sels zirconiés. Le sulfhydrate potassique en précipite de l'hydrate zirconique, avec dégagement de gaz sulfure hydrique. L'infusion de noix de galle les précipite en jaune.

A. *Sels haloïdes de zirconium.*

Chlorure zirconique, $Zr Cl^3$. Le chlorure neutre anhydre prend naissance par la combustion du zirconium dans le gaz chlore, ou lorsqu'on chauffe un mélange de zircone et de charbon dans un courant de gaz chlore. Il n'est pas volatil, et assez soluble dans l'eau. Il cristallise en prismes, dans une solution acide de zircone par l'acide chlorhydrique. C'est là-dessus que se fonde la méthode de *Chevreul* pour séparer la zircone de l'oxyde ferrugineux, qui reste en dissolution dans la liqueur acide. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Selon *Hermann*, le sel qui s'est déposé de la solution n'est pas le chlorure zirconique neutre, mais le

Chlorure sesquibasique, $2Zr Cl^3 + \ddot{Z}r$, contenant 24 atomes = 42,52 pour cent d'eau, dont la plus grande partie s'en va par l'efflorescence à l'air. Il se dissout facilement dans l'eau; et, en évaporant cette solution au bain-marie, on obtient le sel à l'état gommeux. Il se dissout alors lentement, mais complètement, dans l'eau. La liqueur coagule une dissolution de colle-forte.

Chlorure bizirconique, $Zr Cl^3 + 2\ddot{Z}r$. On l'obtient, suivant *Hermann*, en chauffant doucement le sel précédent effleuré, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique; on le maintient ensuite à cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Les cristaux conservent leur forme, mais ils perdent leur solubilité dans l'eau. Le sel est alors anhydre.

Un autre sel basique s'obtient en étendant d'eau la solution du chlorure sesquizirconique, et la faisant ensuite bouillir quelque temps. Il se forme ainsi un précipité gélatineux, très-difficile à laver sur le filtre, et qui présente, après la dessiccation, une masse transparente, jaunâtre, fendillée, qui n'a pas été analysée. Elle contient de l'eau chimiquement combinée.

Lorsqu'on calcine un mélange intime de zircon bien pulvérisé (silicate zirconique) et de poudre de charbon dans du gaz chlore, le premier se décompose complètement, et on obtient, d'après

Woehler, outre le chlorure silicique, un sublimé cristallin, incolore, volatilisable par la chaleur, et se dissolvant dans l'eau avec production d'une forte chaleur. (*Voir* tome II, page 175.)

Bromure zirconique, $Zr Br^3$. Très-soluble dans l'eau. Forme des grains irrégulièrement cristallins; chauffé au rouge, il se décompose.

Fluorure zirconique, $Zr F^3$. Il se dissout aisément dans l'eau. L'acide fluorhydrique dissout de l'hydrate zirconique jusqu'à ce que la liqueur ait perdu sa saveur acide et acquis une saveur astringente; évaporée à une douce chaleur, la dissolution donne un sel cristallisé, que l'eau décompose en sous-sel insoluble, qui se sépare, et en sel acide, qui se dissout. En faisant bouillir cette dissolution, une partie de la terre se précipite, et la liqueur devient encore plus acide.

Fluorure zirconico-potassique. Il forme, comme le sel aluminique, deux combinaisons. *a.* L'une prend naissance quand on verse goutte à goutte du fluorure zirconique dans du fluorure potassique, en employant des dissolutions un peu concentrées; *b.* l'autre se forme quand on verse le fluorure potassique dans le fluorure zirconique. Dans les deux cas, il faut se garder de précipiter tout le sel. Dans la première de ces combinaisons, le fluor du sel potassique est à celui du sel zirconique comme $1 : 1 \frac{1}{2}$, $= 2K F + Zr F^3$; dans la seconde, comme $1 : 2$, $= 3K F + Zr F^3$. Aucune d'elles ne contient de l'eau de cristallisation. Elles se dissolvent toutes deux dans l'eau bouillante, et cristallisent, par l'évaporation ou le refroidissement de la liqueur, en petits cristaux grenus, très-peu solubles dans l'eau froide. La chaleur rouge ne les décompose pas. C'est en réduisant ces sels par le potassium qu'on se procure le zirconium.

Fluorure silico-zirconique, $3Zr F^3 + 2Si F^3$. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dépose, par l'évaporation, en cristaux blancs et nacrés. Sa dissolution se trouble quand on la fait bouillir; néanmoins, la majeure partie du sel reste en dissolution.

Le cyanure et le sulfo-cyanure zirconiques sont inconnus.

B. Oxysels de zirconium.

Sulfates zirconiques. *a. Sulfate neutre*, $Zr S^3$. On le prépare en mêlant la zircone (même calcinée) à l'état de poudre fine avec de

l'acide sulfurique étendu de la moitié ou d'un tiers de son poids d'eau, et faisant digérer le mélange jusqu'à ce que l'excès d'acide soit chassé à une température qui ne s'élève pas au delà du rouge naissant. Le sel se dissout avec lenteur dans l'eau froide, mais très-promptement dans l'eau bouillante. En évaporant la dissolution, on obtient une masse gommeuse, qui finit par se dessécher en un résidu blanc et fendillé, sans traces de cristallisation. Cependant ce sel peut être obtenu sous forme cristalline; il suffit pour cela de mêler la dissolution avec de l'acide sulfurique; il cristallise alors à mesure que l'acide se concentre et forme son eau mère. Les cristaux ne contiennent pas un excès d'acide combiné, et, après la cristallisation du sel, l'acide est presque exempt de zircon. Les cristaux peuvent être lavés à l'alcool. Le sulfate zirconique contient de l'eau de cristallisation, fond par l'action de la chaleur, se gonfle comme l'alun, et supporte la chaleur du rouge naissant, sans perdre de l'acide sulfurique. Au rouge vif, il est décomposé, et laisse de la zircon pure. L'ammoniaque versée en excès dans la dissolution de ce sel en précipite de l'hydrate zirconique, et non un soussulfate.

b. Sulfate bizirconique, $\ddot{\text{Zr}}^2\ddot{\text{S}}^3 = \ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{S}}^3 + \ddot{\text{Zr}}$. Il se forme quand on ajoute de l'hydrate zirconique à une dissolution aqueuse concentrée du sel neutre, jusqu'à ce que la liqueur ne dissolve plus d'hydrate. En évaporant cette dissolution jusqu'à siccité, on obtient une masse gommeuse, fendillée, qui se dissout dans une très-petite quantité d'eau; mais si on l'étend d'eau, il se précipite un sel avec un plus grand excès de base, et le précipité augmente avec le degré de dilution, jusqu'à ce que la liqueur ne renferme plus que du sel neutre.

c. Sulfate trizirconique, $\ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{S}}^3 + 2\ddot{\text{Zr}}$. C'est le précipité qu'on obtient, comme nous venons de le dire. Le même sel se forme quand on mêle la dissolution du sel neutre d'abord avec de l'esprit-de-vin, puis avec de l'eau. C'est une poudre blanche, floconneuse, insoluble dans l'eau.

Sulfate zirconico-potassique. Lorsqu'on mêle la dissolution d'un sel zirconique avec une dissolution de sulfate potassique, il se précipite de la zircon; si l'on ajoute assez de sulfate potassique pour que la liqueur en soit saturée, la plus grande partie de la zircon se sépare; enfin, la totalité de la terre est précipitée quand on neutralise exactement par la potasse l'acide contenu dans la liqueur.

La cause de la précipitation de la zirconite dépend de la tendance qu'a le sel potassique à devenir acide, et de celle que possède le sel zirconique à devenir basique. Le précipité se dissout partiellement dans l'eau pure, et lorsqu'on le lave, l'eau de lavage se trouble au moment où elle arrive dans la liqueur qui a filtré la première. Si on fait bouillir la liqueur mêlée avec le précipité, une portion de ce dernier se dissout dans l'acide libre, et se précipite ensuite pendant le refroidissement; mais la partie non dissoute a éprouvé, par l'ébullition, un changement qui consiste en ce qu'elle est devenue insoluble, non-seulement dans l'eau, mais aussi dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Elle subit le même changement quand on la lave à l'eau bouillante. Cette combinaison insoluble est un soussel dans lequel l'acide est combiné avec six fois autant de base que dans le sel neutre, et en même temps avec une quantité de potasse si petite, qu'on pourrait regarder sa présence comme n'étant pas essentielle à la combinaison, si le sulfate sodique produisait un précipité analogue, ce qui n'arrive pourtant pas. Le soussel est dissous par le carbonate ammonique, et se précipite de la dissolution quand on la fait bouillir; le précipité a conservé son insolubilité dans les acides. Cet état d'insolubilité démontre que la terre est passée à l'état de zirconite, qui semble être provoqué par le sulfate potassique, mais non par le sulfate sodique. Pour le rendre soluble, il faut le faire bouillir ou fondre avec de la potasse ou de la soude caustiques, puis le laver avec soin; l'hydrate reste alors à l'état de pureté. Le bisulfate potassique dissout la zirconite par la fusion, et forme avec elle un sel double, qui est parfaitement transparent à l'état fondu. L'eau qu'on verse sur ce sel double s'empare du bisulfate potassique, et laisse le sel basique peu soluble dont il vient d'être question. Quand la masse saline fondue contient un grand excès de bisulfate, elle se dissout entièrement dans l'eau. — La propriété que possède la zirconite d'être précipitée par le sulfate potassique, peut être utilisée pour séparer la terre du fer et d'autres corps.

Sulfate zirconico-ammonique. Ce sel double se précipite quand on mêle une dissolution de zirconite neutre et concentrée avec du sulfate ammonique. Il ressemble au sel précédent, mais se dissout tant dans l'eau froide et dans l'eau bouillante que dans les acides. Quelquefois on ne réussit pas à produire cette combinaison, et souvent elle se redissout sur-le-champ.

Sulfite zirconique. Il se précipite à l'état de soussel lorsqu'on mêle une solution de chlorure zirconique avec du sulfite ammonique. Le produit est soluble dans un excès de sulfite ammonique, et n'en est pas précipité par l'hydrate potassique. Si la terre est ferrugineuse, le fer restera aussi en dissolution; mais il peut être séparé par le sulfide hydrique. Si la dissolution du sel double est soumise à l'ébullition, il se précipite de l'hydrate zirconique.

Nitrate zirconique, $\ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{N}}^3$. Il est soluble et se dessèche, à l'aide de la chaleur, en une substance gommeuse, qui finit par se transformer en une masse fendillée; mais si l'on ajoute à la dissolution de l'acide nitrique libre, il se forme, d'après *Hermann*, une masse cristalline par l'évaporation spontanée. Tant celle-ci que le sel gommeux se redissolvent complètement dans l'eau lorsque la température ne dépasse pas $+100^\circ$; la liqueur peut ensuite dissoudre beaucoup d'hydrate zirconique pour former un soussel soluble dans l'eau. On peut aussi, pendant longtemps, ajouter de l'alcali, sans qu'il se forme de précipité. Le sel cristallin, maintenu à une température de $+100^\circ$, perd, d'après *Hermann*, de l'eau et de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il se soit produit un soussel $= 2\ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{N}}^3 + \ddot{\text{Zr}}$. Il se précipite un sel encore plus basique, en saturant la solution du sel neutre par l'hydrate zirconique, filtrant la liqueur, l'étendant, et la faisant bouillir: il se forme un précipité gélatineux, qui est, selon *Hermann*, $= \ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{N}}^3 + \ddot{\text{Zr}}$.

Phosphate zirconique. Il est insoluble dans l'eau. En traitant une solution de chlorure zincique par de l'acide [phosphorique, il se précipite à l'état gélatineux, et se dessèche ensuite en morceaux compactes, qui sont, d'après *Hermann*, un sel neutre, ou $= \ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{P}}^3$.

Carbonate zirconique. Le carbonate potassique ou sodique ne précipite pas immédiatement les sels zirconiques. Il se forme un bicarbonate uni à un soussel. Mais lorsqu'on continue l'addition du carbonate alcalin jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, celui-ci est, d'après *Hermann*, $= \ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{C}} + 6\text{H}$; il y a 20,39 pour cent d'eau, et 76,6 pour cent de terre. Ce composé est soluble dans le bicarbonate potassique.

Oxalate zirconique, $\ddot{\text{Zr}}\ddot{\text{C}}^3$. Il ne se dissout pas, même dans un excès d'acide. C'est là-dessus qu'est fondé le mode de purification

proposé par *Dubois et Silveira*, qui consiste à faire bouillir la zircone avec de l'acide oxalique, lequel dissout l'oxyde ferrique et laisse l'oxalate zirconique.

Borate zirconique. Il est insoluble.

Silicate zirconique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}$. On le rencontre dans le règne minéral, où il porte le nom de *zircon*; quand il est transparent d'un rouge foncé, on l'appelle *hyacinthe*, et on le compte alors parmi les pierres précieuses. Il est toujours cristallisé et très-dur. L'hyacinthe perd, à la chaleur rouge, sa couleur, et devient limpide comme de l'eau. Il est insoluble dans les acides, sans excepter l'acide fluorhydrique, et il n'est décomposé que quand on le calcine avec un alcali caustique, opération pour laquelle la soude est préférable à la potasse, parce que cette dernière donne naissance à un soussel double lorsqu'on traite la masse par un acide, et que ce soussel exige, pour être décomposé et dissous, une nouvelle calcination. Suivant *Scheerer*, la poudre zirconienne, lavée par suspension, est facilement décomposée par une forte calcination avec le carbonate sodique. A cet effet, on le mêle avec le quart de son poids de carbonate sodique, et on chauffe le mélange jusqu'à ce que la masse coule facilement, et sans effervescence ou dégagement de gaz acide carbonique. L'acide silicique et la zircone s'unissent tous deux avec la soude. Le silicate sodique et l'excès de carbonate sodique se dissolvent ensuite facilement, lorsqu'on traite par l'eau la masse refroidie broyée en poudre : les oxydes ferrique et manganique se tiennent en suspension dans la liqueur, et il reste une poudre blanche, pesante, insoluble, de zircone sodique, qu'on lave plusieurs fois à l'eau froide, après la décantation de la liqueur. On peut même la laver sur un filtre; mais si ce lavage se prolonge trop, l'eau ne tardera pas à enlever la soude; et la terre, qui se sépare ensuite, est insoluble dans les acides, c'est-à-dire qu'elle se trouve à l'état de ^bzircone. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique concentré sur la zircone sodique, il ne se manifeste pas d'effervescence, mais la masse s'échauffe, se boursoufle, et devient quelque temps après parfaitement soluble dans l'eau. En traitant ensuite cette solution par l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité de zircone pure. La zircone, comme l'acide silicique, se trouve dans le zircon sous la modification ^b, que la potasse semble maintenir, pendant que la soude exerce une action contraire. On trouve du sili-

cate zirconique dans un seul autre minéral, l'*eudialyte*, dans lequel il est combiné avec les silicates sodique, ferreux et manganéux. La zircone contenue dans ce minéral est sous la modification ^a; elle se dissout donc facilement dans les acides; de là le nom du minéral, qui signifie *facile à dissoudre*.

Acétate zirconique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}^3$. Il se dessèche en une substance blanche, pulvérulente, qui se liquéfie à l'air, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Tartrate zirconique. A l'aide d'un excès d'acide, il se dissout aisément dans l'eau. Le tartrate ammonique trouble la dissolution des sels zirconiques neutres; mais le précipité est redissous par un alcali, et le tartrate zirconique n'est précipité ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins.

Succinate zirconique. Il est insoluble.

Sélénite zirconique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Se}}^3$. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide sélénieux, et qui est décomposée par la calcination.

Tellurate zirconique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}^3$. Le tellurate potassique neutre développe, dans une dissolution neutre de chlorure zirconique, un précipité qui se redissout dans un excès de sel zirconique. Du moment où celui-ci s'est décomposé à son tour, le précipité devient permanent; alors il est volumineux et transparent, absolument comme l'acide silicique précipité par les acides du silicate potassique.

Tellurite zirconique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}^3$. C'est un précipité blanc, floconneux.

Arséniate zirconique. Il est insoluble.

Vanadate zirconique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Zr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{V}}^3$. Le sel neutre et le bisel sont solubles dans l'eau; par conséquent, les vanadates ne précipitent pas les sels zirconiques neutres.

Titanate zirconique. On le trouve près de Fredriksvärn en Norwége, où il est accompagné des zircons. Il est contenu dans un minéral cristallisé en prismes rectangulaires à quatre pans, étroits et noirs, connu sous le nom de *polymignite*, et présente à l'analyse un grand problème relativement à la difficulté qu'éprouve le chimiste quand il s'agit de séparer l'acide titanique de la zircone, de manière à pouvoir évaluer la quantité de chacun de ces corps.

Le polymignite contient en outre des titanates yttrique, céreux, ferreux, manganeux et calcique.

C. Sulfosels de zirconium.

Le sulfure de zirconium forme des sels pour la plupart insolubles ou peu solubles; après la dessiccation, ils ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu.

Sulfarséniate zirconique, Zr^2As^3 . Il est précipité tant par les sulfarséniates que par les sousulfarséniates. Le précipité ne se montre qu'au bout de quelques instants; il est d'un jaune citron à l'état humide, et d'un jaune orangé après la dessiccation, par laquelle la couleur du sulfure zirconique devient prédominante. Il n'est pas le moins du monde altéré par les acides, qui ne lui enlèvent point de zircone. On sait que le sulfure zirconique est pareillement inattaquable par les acides.

Sulfarsénite zirconique, Zr^2As^3 . Il forme un précipité orange, qui devient plus foncé en se desséchant. La liqueur dont on l'a précipité est jaune, ce qui prouve qu'il y est soluble.

Hyposulfarsénite zirconique, $ZrAs^3$. Il se présente sous forme d'un précipité brun foncé, translucide, qui gagne lentement le fond du vase.

Sulfomolybdate zirconique. On ne sait pas avec certitude si ce sel existe ou non. Quand on veut le préparer par double décomposition, il se dégage du gaz sulfide hydrique; preuve que la terre n'est pas réduite par la sulfobase du sel ajouté.

13. Sels de thorium.

Les sels de thorium sont incolores, quand l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré. Ils ont une saveur purement astringente, qui n'est accompagnée d'aucun goût amer, acide ou salé. Leurs dissolutions sont précipitées en blanc par l'acide oxalique, même quand elles sont très-acides. Dans les dissolutions neutres, le cyanure ferroso-potassique forme un précipité blanc; et quand on dissout du sulfate potassique dans la dissolution d'un sel thorique jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée, ce sel y produit un précipité cristallisé de sulfate double, qui se dépose

au bout de quelque temps. Ces trois réactions peuvent servir à distinguer les sels de thorium de tous les autres sels, à l'exception de ceux à base d'oxyde céreux. Ils diffèrent de ces derniers tant par leur saveur qu'en ce que l'hydrate céreux, précipité par la potasse caustique, jaunit à l'air, tandis que l'hydrate thorique reste blanc. Plusieurs sels thoriques donnent des précipités de soussels quand on fait bouillir leur dissolution. Par la calcination, ils sont plus facilement décomposés que les sels de zirconium, et donnent un résidu de thorine pure.

A. *Sels haloïdes de thorium.*

Chlorure thorique, Th Cl. Pour l'avoir à l'état anhydre, on procède comme pour le chlorure aluminique; on mêle la terre avec du sucre pur, on chauffe le mélange dans un creuset couvert, de manière à charbonner le sucre; et après avoir bien calciné la masse, on la chauffe jusqu'au rouge vif dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer un courant de gaz chlore sec. Il se produit du gaz oxyde carbonique et du chlorure thorique, et ce sel se dépose à l'endroit du tube où celui-ci cesse d'être rouge; il forme une masse demi-fondue, blanche, épaisse, à cassure cristalline; on peut le sublimer, et il donne alors un amas de cristaux blancs et brillants. Il se combine avec l'eau, en dégageant de la chaleur, et se liquéfie à l'air. Une fois combiné avec l'eau, il ne peut plus être obtenu à l'état anhydre; et quand on le chauffe, il se décompose, dégage de l'acide chlorhydrique et laisse de la thorine. On obtient le chlorure aqueux en dissolvant l'hydrate thorique dans l'acide chlorhydrique. Quand la liqueur contient un excès d'acide, on peut la faire cristalliser en la concentrant; elle donne alors une masse cristallisée en rayons. L'acide en excès ne se combine pas avec ce sel, mais il le rend moins soluble. Les cristaux sont déliquescents. Si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur jusqu'à siccité, on obtient le chlorure thorique aqueux sous forme d'une masse saline, qui se liquéfie à l'air et ne donne point de cristaux. Cette masse est moins soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau; l'alcool la dissout facilement. La dissolution du chlorure thorique n'est ni décomposée ni troublée quand on la fait bouillir.

Le chlorure thorique forme, avec la thorine, des combinaisons

basiques, qui n'ont pas encore été examinées. Si dans la préparation du chlorure thorique on fait arriver le gaz chlore, à son issue du tube de porcelaine, dans un récipient de verre, il laisse sur le verre un léger enduit blanc, nullement cristallin, qui paraît se dissoudre dans l'eau; il cède, en effet, à celui-ci du chlorure thorique, mais il laisse sur le verre un résidu d'hydrate thorique, qui n'est pas visible tant qu'il est humide, devient blanc par la dessiccation, adhère fortement au verre, et n'est soluble dans aucun acide autre que l'acide sulfurique concentré. Il est remarquable que la terre qu'on obtient ainsi par la voie humide se trouve dans un état d'insolubilité dans les acides.

Chlorure thorico-potassique, $KCl + ThCl$. On l'obtient en évaporant une dissolution des deux sels. Il est cristallisable, très-soluble, et se liquéfie presque à l'air. L'alcool le dissout aussi très-aisément. En chauffant le sel sec au milieu d'un courant de gaz acide chlorhydrique, on parvient à le dépouiller d'eau, sans qu'il y en ait beaucoup de décomposé. La masse saline calcinée peut être employée à la réduction du thorium au moyen du potassium.

Bromure thorique, $ThBr$. Le sel aqueux est produit par la dissolution de l'hydrate thorique dans l'acide bromhydrique. Par l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse gommeuse blanche. Si la liqueur contient un excès d'acide bromhydrique, celui-ci est décomposé, il se forme de l'eau et du bromure thorique gommeux d'un jaune foncé, qui ne s'altère pas à l'air : c'est un degré supérieur de combinaison du thorium avec le brôme. Lorsqu'on ajoute à ce sel jaune du bromure potassique, l'excès de brôme, mis en liberté, se vaporise, et il reste un sel double dissous dans la liqueur.

Fluorure thorique, ThF . C'est une poudre blanche, que l'on obtient en versant de l'acide fluorhydrique sur l'hydrate thorique, et qui est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide. Elle n'est pas décomposée par la calcination. Le potassium qu'on met en contact avec ce sel ne réduit le thorium qu'incomplètement, ce qui dépend uniquement de l'impossibilité dans laquelle on se trouve de faire un mélange intime.

Fluorure thorico-potassique, $KF + ThF$. On l'obtient en précipitant, par l'acide fluorhydrique ou par un fluorure, le mélange d'un sel thorique avec un sel potassique. Ce sel double est blanc,

pulvérulent, insoluble dans l'eau, et résiste à la chaleur rouge. Le potassium réduit, sans dégagement de lumière, le thorium contenu dans ce sel.

B. *Oxysels de thorium.*

Sulfate thorique, $\text{Th}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Quand on veut préparer ce sel avec de la terre calcinée, il faut réduire celle-ci à l'état de poudre très-fine, car les parties plus grossières ne se dissolvent pas; après quoi on verse dessus de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau, par exemple, de la moitié de son poids. Quand l'acide contient plus d'eau, il ne commence à agir sur la terre que lorsqu'il est arrivé à ce degré de concentration. Après une forte digestion de quelques heures, on chasse l'excès d'acide par une douce chaleur; le sel reste alors sous forme d'une poudre blanche. Il se dissout dans l'eau, quelquefois instantanément, d'autres fois au bout d'un certain temps. Si on verse dessus une très-petite quantité d'eau, le mélange s'échauffe, et le sel se dissout alors beaucoup plus lentement. Pour avoir du sulfate thorique cristallisé, il suffit d'ajouter un peu d'acide sulfurique à la dissolution, et de la livrer ensuite à l'évaporation spontanée à la température de $+ 15^\circ$ ou au-dessous. Le sel neutre cristallise peu à peu, et l'acide, qui servait seulement à déplacer le sel, finit par rester presque seul dans l'eau mère. Les cristaux sont rhomboédriques, et ne s'altèrent pas à l'air à $+ 15^\circ$ et au-dessous. A une température un peu plus élevée, ils deviennent d'un blanc laiteux, et abandonnent $\frac{3}{5}$ de leur eau de cristallisation, dont ils perdent la totalité à $+ 60^\circ$, sans toutefois tomber en poussière. Ils contiennent $29 \frac{1}{2}$ pour cent ou 5 atomes d'eau de cristallisation. Ce sel possède, de même que le sulfate yttrique, la propriété singulière de se dissoudre dans l'eau avec une lenteur extrême. Il peut rester longtemps dans l'eau sans que les angles des cristaux s'arrondissent. Si on le chauffe dans l'eau, il ne tarde pas à devenir d'un blanc laiteux; en même temps il perd $\frac{2}{5}$ de son eau de cristallisation, et s'entoure d'un nuage blanc, qui disparaît par le refroidissement. La cause de ce phénomène est que le sulfate thorique abandonne, à une température un peu élevée, une partie de son eau, et forme une combinaison qui ne contient que $14 \frac{1}{3}$ pour cent ou 2 atomes d'eau de cristallisation; ce sel est d'autant moins

soluble dans l'eau, que celle-ci approche davantage du point d'ébullition; mais la portion qui s'était déposée se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. Cette propriété est si prononcée, que quand on chauffe une dissolution étendue de sulfate thorique dans un vase plat, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler, qu'on l'enlève alors du feu, et qu'on souffle fortement contre la surface, la dissolution reprend sa limpidité. Une dissolution de ce sel, avec ou sans excès d'acide, étant évaporée à l'aide de la chaleur, le sel se dépose sous forme d'une masse très-volumineuse, légère, d'un blanc laiteux, quand même la température n'a pas été élevée au delà de $+ 20^{\circ}$; et la liqueur finit par ne plus contenir que des traces de sel, et l'acide libre qui pouvait s'y trouver d'avance. Le sel qui s'est ainsi déposé peut être lavé à l'eau bouillante sans perte considérable; il consiste en cristaux microscopiques lanugineux, très-déliés, mous et flexibles, qui se dissolvent complètement, quoique avec lenteur, dans l'eau froide, et qui sont dissous beaucoup plus promptement quand le volume d'eau est grand. Il se passe des mois entiers avant que l'eau soit saturée de ce sel.

Le sulfate thorique est insoluble dans l'alcool, qui le précipite d'une dissolution aqueuse; quand on opère à chaud, le sel ainsi précipité contient $14 \frac{1}{3}$ ou 2 atomes d'eau combinée, tandis que, précipité à froid, il en retient $29 \frac{1}{2}$ ou 5 atomes pour cent.

Quelques circonstances font présumer que la thorine se combine, par la voie sèche, avec un excès d'acide sulfurique, et que c'est ce sursulfate qui se dissout de suite dans l'eau.

Il existe aussi des soussulfates thoriques, et, à ce qu'il paraît, à plusieurs degrés de sursaturation. Si l'on ajoute de l'ammoniaque caustique à une dissolution neutre de sulfate thorique, il se forme un précipité qui ne tarde pas à disparaître, et qui paraît ainsi former un soussel soluble. Si l'on ajoute assez d'ammoniaque pour que le précipité devienne permanent, sans que cependant toute la thorine soit précipitée, on obtient un soussel insoluble. Si l'on reçoit ce dernier sur un filtre et qu'on le lave à l'eau, surtout à l'eau chaude, celle-ci s'empare d'une portion d'acide sulfurique, et il reste sur le filtre un sel qui contient encore plus de base en excès. On ne sait pas encore où s'arrête l'action décomposante de l'eau.

Sulfate thorico-potassique, $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Th}\ddot{\text{S}}$. Le meilleur moyen

pour préparer ce sel double est de suspendre un morceau de sulfate potassique dans une dissolution de thorine. Au bout de quelque temps la liqueur commence à se troubler, et il se dépose au fond du vase une poudre cristalline, qui couvre aussi les parois du vase, et qui n'est autre chose que le sel double. On décante la liqueur, et on lave le précipité avec une dissolution saturée de sulfate potassique. Si l'on veut précipiter à l'état de sel double toute la thorine contenue dans une semblable dissolution (et cette précipitation peut être importante dans des expériences analytiques), il faut, comme je l'ai dit en parlant de l'extraction de la terre, mêler la dissolution avec une dissolution de sulfate potassique saturée au point de l'ébullition, et mettre cette dernière en quantité assez grande pour que la liqueur refroidie donne des cristaux de sulfate potassique excédant; alors l'eau mère restante ne contient plus de thorine. Le sel double précipité se dissout assez facilement dans l'eau froide, et encore mieux dans l'eau chaude, et cristallise soit par le refroidissement, soit par l'évaporation spontanée de la liqueur. Je l'ai obtenu cristallisé en prismes rectangulaires, qui étaient entrelacés en forme de croix par leurs sommets tronqués transversalement; la face extérieure avait des angles rentrants, longitudinaux, et les cristaux étaient par conséquent hémitropiques. En faisant bouillir pendant longtemps une dissolution neutre de ce sel, il se décompose jusqu'à un certain point; il se forme du bisulfate potassique, qui reste dissous, et il se dépose un soussulfate thorique. Mais ce dernier se dissout facilement dans les acides, et diffère, sous ce rapport, du dépôt produit, dans les mêmes circonstances, par le sel zirconique correspondant. Le sulfate thorico-potassique est insoluble dans l'alcool. Il contient de l'eau de cristallisation, qui s'échappe à une douce chaleur, sans que les cristaux tombent en poussière. Si l'on chauffe un mélange de thorine et de bisulfate potassique jusqu'à ce qu'il soit en fusion rouge, on obtient le même sel double, mais celui-ci ne se dissout pas dans le sel fondu.— Le bisulfate thorico-potassique cristallisé est formé, en centièmes, de 39,312 parties d'acide sulfurique, de 23,138 de potasse, de 33,139 de thorine, et de 4,412 d'eau. On n'est pas parvenu à combiner ces deux sels dans d'autres proportions.

Nitrate thorique, $\text{Th}\ddot{\text{N}}$. Il est très-soluble, tant dans l'eau que

dans l'alcool. Placé dans un espace clos, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, il se dessèche en une masse cristalline. A l'air, il reste sirupeux et dans un état demi-liquide. Sa dissolution n'est pas troublée par l'ébullition.

Nitrate thorico-potassique, $\text{K}\ddot{\text{N}} + \text{Th}\ddot{\text{N}}$. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par l'évaporation spontanée, il forme un amas de cristaux rayonnés.

Phosphate thorique, $\text{Th}^2\ddot{\text{P}}$. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide phosphorique, et difficile à fondre au chalumeau.

Borate thorique. Il se précipite en flocons blancs, insolubles dans l'eau et dans un excès d'acide borique.

Carbonate thorique. Il se précipite avec effervescence, et contient par conséquent moins d'acide carbonique que les carbonates ordinaires. Il ne se dissout pas dans de l'eau saturée d'acide carbonique. L'hydrate thorique attire, pendant la dessiccation, l'acide carbonique de l'air, et se dissout ensuite avec effervescence dans les acides.

Oxalate thorique, $\text{Th}\ddot{\text{O}}$. C'est une poudre blanche, pesante, insoluble dans un excès d'acide oxalique, et très-peu soluble dans d'autres acides étendus. Il a beaucoup de tendance à passer, sous forme laiteuse, à travers le filtre sur lequel on le lave; mais cela n'arrive pas quand on se sert, pour le laver, d'une eau contenant en dissolution un peu d'acide oxalique.

Oxalate thorico-potassique. C'est une poudre semblable à la précédente, et insoluble, comme elle, dans l'eau et dans les acides étendus. Ce sel diffère cependant de l'oxalate simple, en ce qu'il devient noir et alcalin quand on le calcine. Si on brûle le charbon, le résidu blanc se délite dans l'eau, qui dissout du carbonate potassique et laisse la terre blanche dans un état de grande division.

Formiate thorique, $\text{Th}\ddot{\text{F}}$. En dissolvant l'hydrate thorique dans l'acide formique, et livrant la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient un sel cristallisé, qui est décomposé par l'eau froide en sel acide soluble, et en soussel, qui reste. L'eau bouillante, au contraire, dissout le formiate thorique sans le décomposer. Il est peu soluble dans l'alcool.

Acétate thorique, $\text{Th}\ddot{\text{A}}$. Quand on délaye de l'hydrate thorique humide dans un excès d'acide acétique, la terre se résout en une

masse opaque, visqueuse, qui ressemble à de la colle de farine. Le carbonate thorique, au contraire, se délite simplement dans l'acide, en produisant de l'effervescence; mais il ne se dissout que peu de terre. Dans les deux cas, l'acétate thorique se sépare, par une douce évaporation, sous forme d'une masse non cristalline, d'un blanc laiteux, et l'acide en retient très-peu en dissolution. L'acétate potassique ne précipite pas la thorine de ses dissolutions, même à l'aide de l'ébullition, parce qu'il se forme dans ce cas des sels doubles.

Tartrate thorique, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On le prépare en saturant l'hydrate thorique par l'acide tartrique. Il est blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, et soluble partiellement dans l'ammoniaque. Il est dissous par un excès d'acide tartrique, et donne alors, par l'évaporation, un sel acide cristallisé. Ce sursel est décomposé par l'alcool en sel plus acide, qui s'y dissout, et en sel neutre, qui reste. Ni le surtartrate, ni aucun autre sel thorique auquel on a ajouté de l'acide tartrique, n'est précipité par les alcalis, et on ne peut en extraire la thorine qu'en détruisant l'acide tartrique par la calcination.

Tartrate thorico-potassique, $\overset{\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On l'obtient en faisant digérer l'hydrate thorique avec de la crème de tartre et de l'eau. Il forme un sel cristallin, peu soluble, dont la dissolution n'est pas précipitée par les alcalis, et seulement rendue opaline par le cyanure ferroso-potassique.

Succinate thorique, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Sc}}$. Il forme un précipité blanc, floconneux, quand on mêle le sulfate thorique neutre avec un succinate neutre. On obtient la même combinaison quand on traite l'hydrate thorique par l'acide succinique; mais, dans ce cas, le sel est plus blanc et plus compacte. Il est peu soluble dans un excès d'acide succinique.

Tellurate thorique, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. C'est un précipité blanc, floconneux, insoluble dans un excès de sel thorique.

Tellurite thorique, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. Mêmes propriétés.

Arséniate thorique, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide arsénique.

Chromate thorique, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$. Le sel neutre se précipite en flocons d'un jaune clair; le sel acide est soluble en jaune dans l'eau.

Vanadates thoriques. a. Sel neutre, $\overset{\cdot}{\text{Th}} \overset{\cdot\cdot}{\text{V}}$. Il forme un précipité

jaune qui ne se dissout point, même lorsqu'on chauffe le liquide d'où il s'est précipité. *b.* Le *bisel* est soluble dans l'eau.

Molybdate thorique, Th Mo. Il est blanc et insoluble. Les bimolybdates précipitent aussi les dissolutions des sels thoriques.

Tungstate thorique, Th W. Comme le précédent.

C. Sulfosels de thorium.

Le thorium ne paraît pouvoir former, non plus que l'aluminium, des sulfosels par la voie humide; car quand on mêle, par exemple, du sulfate thorique avec du sulfarséniate sodique, il se produit un précipité, avec dégagement de gaz sulfide hydrique; et les acides par lesquels on traite ce précipité dissolvent la thoria sans dégagement de gaz sulfide hydrique. Le précipité consiste donc en un mélange d'hydrate thorique et de sulfide arsénique.

14. Sels de cérium.

J'ai dit dans le tome II, page 745, que ce que nous avons autrefois appelé *cérium* et *oxyde céreux*, ou *yttrium* et *yttria*, était un mélange de trois métaux différents, savoir: le cérium proprement dit, le lanthane et le didyme; et nous avons ajouté que la connaissance de ces corps n'est pas encore assez avancée pour faire l'histoire des sels de chacune des bases. Ainsi donc, ce que je vais décrire ici sous le nom de sels de cérium est un mélange des trois corps indiqués dans le rapport où ils se trouvent dans le minéral appelé *cérite*. Les sels cériques qui vont être décrits doivent leurs propriétés principales à l'oxyde cérique; car, des trois corps nommés, le cérium est le seul qui ait un degré d'oxydation supérieur.

Sels céreux.

Ils sont généralement incolores; quelques-uns tirent sur le rouge améthyste, comme les sels manganeux. Leur saveur est sucrée, et ensuite astringente. Ils ressemblent, à un très-haut degré, aux sels d'yttrium, desquels on ne pourrait les distinguer s'ils ne possédaient la propriété de former, avec le sulfate potassique, un sel peu soluble. La dissolution du cyanure ferroso-potassique les précipite en blanc; le gaz sulfide hydrique est sans action sur

eux, mais les sulfhydrates les précipitent avec dégagement de gaz sulfure hydrique. En général, il est très-difficile d'obtenir les sels céreux parfaitement dépouillés de sels cérériques.

Sels cérériques.

On obtient ces sels en dissolvant, dans les acides, l'oxyde cérérique calciné. Ils se distinguent des autres sels par leur couleur jaune, quelquefois orange, et par leur saveur douce-aigrelette et fortement astringente. Quand on les fait bouillir avec l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore, et passent à l'état de sels céreux. Les sulfhydrates les précipitent en blanc.

A. Sels haloïdes de cérium.

Chlorures de cérium. a. Chlorure céreux, Ce Cl. D'après Mosander, on l'obtient à l'état anhydre en chauffant le sulfure céreux dans un courant de gaz chlore sec. Du chlorure de soufre se dégage, et il se forme une masse blanche, poreuse, cohérente, qui entre en fusion au rouge naissant sans se sublimer. On peut encore l'obtenir en mêlant du sel ammoniac à une solution saturée d'oxyde céreux dans l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité, chauffant le résidu dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec pour expulser le sel ammoniac, et faisant fondre le sel. Sa dissolution aqueuse est incolore; mais, à l'air, elle jaunit facilement, et contient alors du chlorure cérérique. Le chlorure céreux cristallise difficilement, et seulement quand la dissolution est arrivée à consistance de miel. On l'obtient ainsi hydraté en traitant l'oxyde cérérique par l'acide chlorhydrique chaud: il se dégage du chlore. A l'air, il s'humecte promptement. L'alcool le dissout; la dissolution brûle avec une flamme verte, scintillante. Après la combustion de l'alcool, il reste un sel exempt de chlorure cérérique. Chauffé dans une cornue, le chlorure céreux abandonne d'abord son eau de cristallisation, puis une portion d'acide chlorhydrique, qui est mêlée de chlore quand le sel contenait du chlorure cérérique; et il reste à la fin un sel basique blanc, qui ne tarde pas à jaunir quand on l'expose à l'air après l'avoir humecté. On obtient le même sel basique quand, dans la préparation du chlorure céreux, le gaz chlore est mêlé avec du gaz oxygène. Une fois produit, il est

presque insoluble dans les acides, et ne peut être décomposé que par la calcination avec de la potasse.

Chlorure cérique, Ce Cl^3 . On l'obtient en dissolvant l'oxyde cérique à froid dans l'acide chlorhydrique. La dissolution est d'un jaune rougeâtre; et quand elle contient un excès d'acide chlorhydrique, elle donne du chlore pour peu qu'on la chauffe; après quoi il reste une dissolution d'un jaune doré, qui paraît être un chlorure double céroso-cérique.

Bromure céreux, Ce Br . C'est le seul qui soit connu. Il est déliquescents, et on ne peut le faire cristalliser. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il fond sans s'altérer. Calciné dans l'air, il se décompose en brôme, qui se dégage, et en un bromure basique, insoluble dans l'eau, qui reste.

Fluorures de cérium. a. Fluorure céreux (protofluat de cérium), Ce F . Poudre blanche, insoluble.

b. Fluorure cérique (deutofluat de cérium), Ce F^3 . Il se présente sous forme d'une poudre jaune, insoluble. On le rencontre dans le règne minéral, près de Fahlun, soit cristallisé en prismes hexagones, jaunes et opaques, soit à l'état de masse terreuse, blanche ou rose, soit en combinaison avec les fluorures yttrique et calcique (*yttrrocérite*), et sous forme d'une masse brune, violette ou d'un gris blanchâtre, dont la cassure est cristalline. Tous ces minéraux contiennent un mélange de fluorure céreux et de fluorure cérique; mais ce dernier s'y trouve en plus grande quantité que le premier. On rencontre dans la même localité le fluorure cérique à l'état de sel basique, c'est-à-dire combiné avec de l'oxyde cérique. Il est jaune et cristallin, mais très-rare.

Cyanure cérique. Il se précipite sous forme d'une masse blanche, visqueuse, quand on verse goutte à goutte une solution de cyanure potassique dans une solution de chlorure céreux. Il s'oxyde à l'air en développant de l'acide cyanhydrique.

B. Oxysels de cérium.

a. Sels à base d'oxyde céreux.

Sulfate céreux, Ce S^2 . On le prépare en dissolvant le carbonate céreux dans l'acide sulfurique, et évaporant la dissolution jusqu'au point de cristallisation. Le sulfate forme de petits cristaux d'un

rouge améthyste pâle, qui se dissolvent difficilement dans l'eau, et ressemblent beaucoup au sel yttrique. Soumis à la distillation, le sulfate céreux abandonne une partie de son acide, et se convertit en soussel. Chauffé à l'air libre, il laisse un soussel cérique. Le soussel céreux peut aussi être produit par la voie humide, en précipitant la dissolution du sel neutre par l'ammoniaque, dont un excès ne décompose pas le soussel; la potasse caustique même n'enlève pas tout l'acide sulfurique à l'oxyde céreux.

Sulfate céroso-potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On l'obtient en ajoutant du sulfate potassique, sous forme solide, à la dissolution aqueuse d'un sel céreux, qui peut même contenir de l'acide libre. Après que la liqueur a dissous une certaine quantité de sulfate, il commence à se former un précipité blanc pulvérulent, qui va toujours en augmentant. Ce précipité est le sel double. Dès que la liqueur est parfaitement saturée de sulfate potassique, elle ne contient plus de cérium; mais, pour arriver à ce point, il est nécessaire que le sulfate potassique soit placé de manière à excéder la surface du liquide. Le sel double précipité est loin d'être insoluble dans l'eau pure; mais il ne se dissout pas dans une dissolution saturée de sulfate potassique, avec laquelle on peut le laver. En le dissolvant ensuite dans l'eau bouillante, il cristallise, par le refroidissement, en petits cristaux, tirant un peu sur le rouge améthyste. A la chaleur rouge, il entre en fusion, mais sans être décomposé. De tous les sels de cérium, c'est celui-ci qui mérite le plus d'être connu, parce qu'on l'emploie, dans les analyses chimiques, pour séparer les oxydes de cérium d'autres oxydes. Si l'on essaye de précipiter l'oxyde céreux de la dissolution du sel double dans l'eau bouillante, en y versant de l'hydrate ou du carbonate potassique, il se précipite toujours de l'hydrate céreux mêlé de soussulfate: il faut donc, pour avoir un résultat sûr, mettre un excès d'alcali, le faire digérer avec le précipité, puis calciner l'oxyde, le redissoudre, et s'assurer si le sel dissous ne contient plus d'acide sulfurique. — Le sulfate céroso-potassique est dissous par les acides, qui transforment le sel potassique en bisulfate.

D'après *Hermann*, on obtient un autre sel double, $=\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, en mêlant ensemble, en poids égaux, des solutions concentrées de sulfate céreux et de sulfate potassique. Il se sépare aussi sous forme d'un précipité blanc, grenu.

Avec le sulfate sodique et le sulfate ammonique, on obtient

également des sels doubles, mais beaucoup plus solubles. Suivant *Beringer*, le sulfate sodique donne, avec le sulfate céreux exempt de lanthane, un sel grenu, $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 2\text{Ce}\ddot{\text{S}}$. Lorsque ce chimiste fit bouillir un mélange de sulfate céreux et de sulfate ammonique, il se sépara un précipité grenu, qui se dissolvait facilement dans l'eau pure, et qui cristallisait, par une évaporation lente, en rhomboèdres rouge rose.

Sulfite céreux, $\text{Ce}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient en dissolvant le carbonate céreux dans l'acide sulfureux. La dissolution cristallise en aiguilles d'un rouge améthyste pâle.

Dithionate (hyposulfate) *céreux*, $\text{Ce}\ddot{\text{S}}$. D'après *Heeren*, il cristallise en prismes minces, incolores, inaltérables à l'air.

Nitrate céreux, $\text{Ce}\ddot{\text{N}}$. Il est incolore. Après l'évaporation jusqu'à consistance de miel, il cristallise en tables blanches, solubles dans l'alcool. Au feu, il est détruit, et laisse de l'oxyde cérique.

Phosphate céreux, $\text{Ce}\ddot{\text{P}}$. C'est un précipité blanc, insoluble, qui est dissous par les acides chlorhydrique et nitrique, mais ne se dissout pas dans un excès d'acide phosphorique.

Carbonate céreux, $\text{Ce}\ddot{\text{C}}$. Il est insoluble, blanc, pulvérulent et léger. Quand on précipite ce sel à l'aide des carbonates alcalins, d'abord il ne se dégage point de gaz; mais, après quelque temps, le précipité commence à perdre du gaz acide carbonique avec une lente effervescence. On rencontre ce sel près de Riddarhytta, sous forme de petits cristaux blancs, à la surface du cériote. La chaleur le décompose, mais plus difficilement à l'abri du contact de l'air.

Oxalate céreux, $\text{Ce}\ddot{\text{O}}$. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide oxalique. Il contient de l'eau combinée. Soumis à la distillation, il donne un mélange de gaz acide et oxyde carboniques, et laisse de l'oxyde céroso-cérique, mêlé avec un peu de carbure de cérium.

Oxalate céroso-potassique, $\text{K}\ddot{\text{O}} + \text{Ce}\ddot{\text{O}}$. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui laisse, après la calcination, un mélange de carbonate potassique et d'oxyde céroso-cérique.

Silicate céreux, $\text{Ce}\ddot{\text{Si}}$. Il constitue le minéral dont on extrait ordinairement l'oxyde céreux, et qui a reçu le nom de *cériote*. L'acide et la base y contiennent la même quantité d'oxygène. On le

rencontrait dans une mine de fer abandonnée aujourd'hui, celle de Bastnäs, près Ridдарhytta dans la Westmanie, dont les haldes (les déblais) se composent principalement de ce minéral, qui, quoique mêlé de beaucoup de matières étrangères, s'y trouve toujours en quantité telle, que le chimiste n'en manquera jamais.

Formiate céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{F}}\ddot{\text{O}}$. Suivant *Beringer*, il se dépose, par l'évaporation d'une solution concentrée, sous forme d'une poudre blanche, brillante, contenant, pour 2 atomes de sel, 1 atome d'eau, = 4,3 pour cent.

Acétate céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{A}}\ddot{\text{C}}$. Il cristallise en petits groupes d'aiguilles délicées, ne s'altère pas à l'air, se dissout en très-petite quantité dans l'alcool, entre en fusion, et se décompose quand on l'expose à l'action du feu.

Tartrate céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{T}}$. L'acide tartrique ne précipite pas la dissolution du chlorure céréux; mais les tartrates alcalins neutres y forment un précipité blanc de tartrate céréux neutre. Ce sel se dissout partiellement dans l'eau, et ne devient pas plus soluble par l'addition d'un excès d'acide tartrique. Le tartrate céréux se dissout dans les alcalis caustiques, surtout dans l'ammoniaque; et la dissolution donne, après l'évaporation, une masse gommeuse.

Succinate céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{S}}\ddot{\text{C}}$. Il est peu soluble dans l'eau. Le précipité qui se forme d'abord est redissous quand on agite la liqueur; mais ensuite on obtient un précipité stable, qui est blanc. En évaporant la dissolution limpide, le sel dissous se dépose sous forme pulvérulente. Ce sel ne devient guère plus soluble par un excès d'acide succinique, mais des acides plus forts le dissolvent facilement. Le succinate ammonique ne décompose pas l'acétate céréux.

Sélénite céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{S}}\ddot{\text{e}}$. C'est une poudre blanche, insoluble. Le *bisélénite* est soluble.

Arséniate céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{A}}\ddot{\text{S}}$. Il est insoluble. Un excès d'acide arsénique le dissout; le sel acide se dessèche en une masse gélatineuse, transparente.

Chromate céréux, $\text{Ce} \ddot{\text{C}}\ddot{\text{r}}$. C'est une poudre jaunâtre, insoluble. Le *bichromate* se dissout aisément, et cristallise lentement en petits cristaux rouges et transparents.

Molybdate céreux, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Mo}}$. Il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

b. Sels à base d'oxyde cérique.

Sulfate cérique. On obtient le sel neutre, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2$, en dissolvant l'oxyde cérique dans l'acide sulfurique étendu, et évaporant peu à peu la dissolution jusqu'au point de cristallisation. La dissolution et les cristaux sont d'un jaune citron. Quand on laisse ces derniers à l'air, ils s'effleurissent lentement et se décolorent peu à peu. Le sulfate céreux donne, par la calcination à l'air libre, une poudre rouge brique foncée, qui est un soussel cérique, indécomposable par une calcination ultérieure. Si l'on fait digérer ce sel brun avec de l'ammoniaque caustique, il abandonne encore une partie de son acide, et donne une poudre couleur de chair claire, contenant de l'acide sulfurique, qu'une plus grande quantité d'alcali ne peut lui enlever. Il paraît donc que l'oxyde cérique, de même que les oxydes de quelques autres métaux, peut produire des soussels à deux degrés de saturation. Le *soussulfate cérique* se dissout dans l'acide chlorhydrique sans être altéré, et les alcalis le précipitent dans le même état de cette dissolution, qui est d'un jaune doré.

Sulfate cérico-potassique, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2$. On le prépare comme le sel céreux, c'est-à-dire en introduisant du sulfate potassique dans la dissolution d'un sel cérique. Le précipité se présente sous forme d'une poudre jaune citron, dont la dissolution aqueuse donne, par l'évaporation, de petits cristaux d'un jaune foncé. L'ammoniaque caustique et les carbonates alcalins produisent aussi, dans la dissolution de ce sel, un précipité de soussel qui retient l'acide sulfurique avec presque autant d'opiniâtreté que le sel céreux. La potasse caustique le décompose entièrement.

Nitrate cérique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}^3$. Il donne, après l'évaporation, une masse jaune rougeâtre, qui ressemble au miel, offre des traces sensibles de cristallisation, et attire l'humidité de l'air.

Carbonate cérique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^3$. Il est insoluble, plus pesant et d'un blanc moins pur que le sel céreux. D'après les expériences de *Hisinger*, il ne contient point d'eau de cristallisation.

Oxalate cérique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^2$. Il est insoluble dans l'eau. L'ammoniaque caustique le dissout; la dissolution évaporée dépose d'a-

bord une poudre jaunâtre, et donne ensuite des cristaux d'un jaune citron.

Sélénite cérique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Se}}^3$. C'est une poudre jaune, qui perd son acide par la calcination. Le *bisélenite* se dessèche en un vernis jaune, qui abandonne de l'eau quand on le chauffe, et devient opaque, blanc et cristallin.

C. Sulfosels de cérium.

Le cérium forme avec le soufre, comme avec l'oxygène, deux bases salifiables; celle qui correspond à l'oxyde cérique montre beaucoup de tendance à former des sulfosels solubles.

Sulfocarbonate céreux, $\overset{\cdot}{\text{Ce}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$. Il paraît être soluble, car le chlorure céreux n'est pas précipité par les sulfocarbonates. Au bout de quelques heures, la dissolution dépose une substance blanche, floconneuse.

Sulfotellurite tricéreux, $\overset{\cdot}{\text{Ce}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}$. Il se précipite sous forme d'une poudre jaune, qui se décompose peu à peu, et devient brune.

Sulfarséniate céreux, $\overset{\cdot}{\text{Ce}}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il forme, tant à l'état neutre qu'à l'état de soussel, un précipité jaune pâle, qui devient d'un jaune plus intense par la dessiccation.

Sulfarséniate cérique, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ce}}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}^3$. Il est légèrement soluble dans l'eau, en sorte que la dissolution ne donne point de précipité lorsqu'elle est très-étendue.

Sulfarsénite céreux, $\overset{\cdot}{\text{Ce}}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$. Il donne un précipité d'un très-bel orange, semblable au chromate plombique. La liqueur surnageante est jaune. Par la dessiccation, la couleur devient encore plus belle. Ce sel fond au rouge naissant, et devient transparent; ensuite il abandonne une partie de son sulfide arsénieux, mais conserve sa liquidité et sa transparence. Grillée à l'air, la masse fondue se transforme aisément en sulfate.

Sulfomolybdate céreux, $\overset{\cdot}{\text{Ce}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mo}}$. Il donne un précipité gris foncé, presque noir, qui forme, après la dessiccation, une poudre d'un brun foncé. La liqueur est incolore.

Sulfomolybdate cérique, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Ce}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mo}}^3$. Il est soluble dans l'eau; une petite quantité du sel se précipite en brun, mais la majeure partie reste en dissolution, et donne à l'eau une couleur orange

foncée. L'ammoniaque en précipite un sel basique sous forme d'une masse mucilagineuse de couleur brune, qui obstrue les pores du filtre, et se sépare difficilement de la partie liquide.

Les *hypersulfomolybdates céreux* et *cériques* sont des précipités rouges et insolubles.

Sulfotungstate céreux, Ce W^{III} . Il ne se précipite qu'au bout de vingt-quatre heures ; le précipité est jaune. Le sulfotungstate potassique jaune, qui paraît contenir de l'oxytungstate, précipite instantanément la dissolution du sel céreux.

Après avoir fait l'histoire des sels provenant des trois oxydes mélangés, je vais communiquer ici ce qu'on sait, grâce aux expériences de *Mosander*, sur quelques sels de chacun des oxydes pris isolément, et, autant que possible, débarrassé des autres.

Sulfate cérrique. On l'obtient en dissolvant l'oxyde cérrique pur jusqu'à saturation dans l'acide sulfurique concentré. Il est, après la dessiccation, d'un beau jaune ; cette coloration passe, par une douce chaleur, d'abord au jaune orange, puis au rouge cinabre, et revient, par le refroidissement, à sa couleur primitive. Le sel se dissout, avec une coloration rouge jaune, dans une petite quantité d'eau ; mais en chauffant cette solution jusqu'à l'ébullition, le sel se dépose sous forme d'une masse demi-transparente, molle, visqueuse et très-gluante. Lorsqu'on étend la solution concentrée d'eau froide, elle devient jaune clair, et il se sépare une poudre de jaune de soufre ; c'est un soussel, qui exige 2500 parties d'eau pour se dissoudre.

Le *sel double potassique* est complètement insoluble dans l'eau, lorsqu'on sature celle-ci de sulfate potassique. En la redissolvant dans l'eau, il dépose une portion de soussel.

L'hydrate cérrique ne se dissout pas dans les acides étendus avec lesquels on le traite ; mais il prend une partie de l'acide, et se change ainsi en un soussel. Ce n'est que quand l'oxyde cérrique renferme de l'oxyde lanthanique ou didymique, qu'une partie de l'oxyde cérrique passe, sous forme d'un sel double, dans la dissolution.

Sulfate lanthanique. On l'obtient à l'état neutre en dissolvant l'oxyde lanthanique dans l'acide sulfurique étendu, évaporant la solution à siccité, et chassant l'excès d'acide sulfurique par une douce chaleur. Il est incolore, comme tous les sels de lanthane purs. Lorsqu'on réduit ce sel en poudre, et qu'on l'introduit, par

petites portions successives, dans l'eau de $+2^{\circ}$ à 3° , en même temps qu'on refroidit le vaisseau, de manière que la température, qui s'élève par l'union du sel avec l'eau, ne dépasse pas $+13^{\circ}$, on voit le sel anhydre se dissoudre dans moins de 6 parties d'eau; et si la température ne s'élève pas au-dessus de $+13^{\circ}$, la solution se maintiendra intacte. Mais, en chauffant la solution jusqu'à $+30^{\circ}$, le sel commence à se déposer en faisceaux d'étoiles cristallines, et, au bout de quelques minutes, la liqueur, par suite de cette cristallisation, s'est prise presque entièrement en masse. Même par l'application du froid dès le commencement, la cristallisation n'est pas arrêtée, mais elle continue jusqu'à la fin. Lorsqu'on chauffe une solution depuis $+12^{\circ}$ à $+14^{\circ}$, dans un certain point, on remarque que la cristallisation, partant de ce point, se répand aussi dans la partie non chauffée. Ce sel contient 3 atomes d'eau de cristallisation, et la production de ce phénomène paraît tenir à ce que, pendant la dissolution du sel anhydre dans l'eau froide, il se forme un sel plus soluble, et contenant une proportion d'eau différente. Mais, à une certaine température, le changement en le sel à 3 atomes d'eau a lieu, et dès qu'il a une fois commencé, il se propage dans toute la liqueur, lors même que celle-ci ne possède pas la température à laquelle ce changement commence. Lorsqu'on verse une petite quantité d'eau sur le sel anhydre, celui-ci s'échauffe, et on obtient le même sel. Par l'évaporation d'une solution étendue, il cristallise peu à peu en petits prismes hexagonaux à sommet hexaèdre. A $+23^{\circ}$, il n'exige pas moins que $42\frac{1}{2}$ parties d'eau pour se dissoudre, et à $+100^{\circ}$, environ 115 parties. Cette propriété du sulfate de lanthane, savoir, que la solution de ce sel dans l'eau froide est précipitée par la chaleur, a été mise à profit pour le séparer du sulfate didymique. Le sulfate lanthanique perd, à une forte chaleur rouge, la moitié de son acide sulfurique, et laisse un soussel.

Nitrate lanthanique. C'est un sel déliquescent; il cristallise en gros prismes incolores, dans une solution sirupeuse. Par une douce chaleur, il perd son eau de cristallisation, et fond en un liquide clair, qui se solidifie en une masse transparente, vitreuse. A une chaleur plus forte, il perd aussi son acide, et se prend en un émail blanc. Dans cet état, mélange d'un soussel et d'un sel neutre, il possède la propriété singulière de se réduire, après sa solidification, en une poudre blanche volumineuse; et ce phéno-

mène est accompagné d'une décrépitation par laquelle des parcelles de substance sont projetées à plusieurs pouces hors du creuset. A une chaleur plus forte, par exemple à $+400^{\circ}$, le nitrate se change totalement en soussel, et ne manifeste plus alors cette décrépitation. A une chaleur plus forte encore, il se décompose en laissant l'oxyde pour résidu. Le sel neutre est assez soluble dans l'alcool.

La tendance de combinaison de l'oxyde lanthanique est si grande, qu'en précipitant les solutions de ses sels par l'ammoniaque caustique, on n'obtient que des soussels, qu'on ne peut pas laver sur le filtre; car ils forment, avec l'eau pure, un liquide laiteux, qui traverse le papier à filtre. Cet effet a lieu instantanément, si l'eau est bouillante. Si l'on laisse le soussel longtemps sur le filtre, il attire l'acide carbonique, et alors le sel neutre passe en laissant le carbonate lanthanique.

Tartrate lanthanique. Il est soluble dans l'ammoniaque caustique.

Sulfate didymique. On a parlé de sa préparation à l'article *Oxyde didymique*. D'après les recherches de *Wallmark*, la forme cristalline de ce sel paraît appartenir au système triclinométrique. Les cristaux se dissolvent assez lentement dans l'eau; mais ils n'en exigent pas beaucoup pour se dissoudre, environ 5 parties de $+15^{\circ}$ à $+20^{\circ}$. Le sel anhydre se dissout promptement, lorsqu'on le délaye dans l'eau, sous forme de poudre et par petites portions. La solution saturée à froid se dépose, à $+53^{\circ}$, sous forme de cristaux, dont la quantité augmente avec la température, de manière que 1 partie de sel exige, à la température de l'ébullition, 50,5 parties d'eau pour se maintenir en dissolution. Il supporte une douce chaleur sans se décomposer. Après une calcination d'une heure, il a perdu les deux tiers de son acide. Il donne, avec le sulfate potassique, un sel double rouge améthyste, qui est complètement insoluble dans une solution saturée de sulfate potassique.

Nitrate didymique. Il est déliquescent, et cristallise difficilement. Sous forme d'un sirop, la solution a une belle couleur rouge, qui tire sur le bleu, à la lumière réfléchie. Le sel ne peut pas être fondu sans perdre beaucoup de son acide. La masse solidifiée ne présente pas la décrépitation du sel de lanthane.

15. *Sels de manganèse.**Sels manganoux.*

Ils forment, en général, des dissolutions incolores ou légèrement colorées en rouge améthyste. La teinte rougeâtre que ces sels possèdent ordinairement était attribuée à un degré d'oxydation supérieur; mais il n'en est rien. Cette teinte rouge est enlevée par le gaz sulfide hydrique. On ne connaît pas les circonstances dans lesquelles un oxyde manganoux devient rougeâtre ou incolore, et on ne saurait produire à volonté des sels de manganèse rouges ou incolores. Leur saveur est amère et astringente. Les alcalis caustiques les précipitent en blanc, et le précipité, exposé à l'air, devient jaunâtre, rouge brun, et enfin noir. Avec les carbonates alcalins, ils donnent un précipité blanc. L'ammoniaque caustique, versée dans une dissolution neutre d'oxyde manganoux, précipite la moitié de l'oxyde, et forme avec l'autre moitié un sel double, dans lequel l'ammoniaque et l'oxyde manganoux saturent la même quantité d'acide. Si la dissolution est acide, l'ammoniaque forme un sel double, et il ne se produit point de précipité, quelque grand que soit l'excès d'ammoniaque ajouté à la dissolution. La liqueur, contenant un excès d'ammoniaque, se décompose graduellement à l'air, et dépose de l'hydrate manganique. Les dissolutions de sels manganoux ne sont précipitées ni par la teinture de noix de galle, ni par les chromates alcalins. Cependant les chromates donnent, au bout d'un certain temps, un précipité brun, provenant de la réduction de l'acide chromique. Ni la pile électrique, ni d'autres métaux, ne précipitent le manganèse à l'état métallique de ces dissolutions. Les sulfhydrates y font naître un précipité rouge brique; celui produit par le cyanure ferroso-potassique est blanc, et devient peu à peu rosé à l'air.

Sels manganiques.

Les sels manganiques sont peu connus, attendu qu'ils se transforment, avec la plus grande facilité, en sels manganoux et en oxygène, qui se dégage. Leur couleur est d'un violet foncé tirant sur le rouge, et quelquefois d'un noir tirant sur le jaune ou le rouge. Les corps combustibles qu'on met digérer avec ces sels,

les transforment facilement en sels manganoux. Le cyanure ferroso-potassique y donne, dit-on, un précipité vert.

A. *Sels haloïdes de manganèse.*

Chlorures de manganèse. a. Chlorure manganoux (muriate de manganèse), $Mn Cl$. On l'obtient à l'état fondu, anhydre, en chauffant de l'oxyde manganoso-manganique ou le carbonate manganoux dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus absorbé, et que la masse coule limpide et incolore. On laisse cette masse se solidifier dans le gaz acide chlorhydrique, qu'on chasse ensuite par de l'air sec. Après le refroidissement, le sel présente l'aspect d'une matière rouge rose, feuilletée, brillante, qui tire sur le brun, dans le cas où il y aurait absorption de l'oxygène. On peut aussi l'obtenir en chauffant le sel ammoniac avec du suroxyde manganique, ainsi que nous l'avons dit tome II, p. 716, pour la préparation de l'oxyde manganoux. On l'obtient comme produit secondaire pendant la préparation du gaz chlore, au moyen du suroxyde manganique et de l'acide chlorhydrique; mais on l'a alors difficilement exempt de mélanges étrangers. Le sel anhydre s'échauffe dans l'eau, s'y dissout avec une couleur rouge pâle, et cristallise en tables quadrilatères épaisses, oblongues, rouge rose, qui renferment, d'après *Graham*, 6 atomes = 46,224 pour cent d'eau, dont 4 atomes s'en vont à une douce chaleur, pendant qu'il reste $Mn Cl + 2H$. *Brandes* dit avoir obtenu ce sel cristallisé avec 4 atomes ou 36,328 pour cent d'eau. Ces cristaux attirent promptement l'humidité de l'air, mais s'effleurissent et tombent en poussière à la température de + 25 degrés. A + 35 degrés, ils se frittent en une masse épaisse, qui fond complètement à + 88 degrés, dégage de l'eau, et finit par laisser le sel à l'état pulvérulent. Alors il contient un atome d'eau de cristallisation, qu'il n'abandonne pas à la température de + 100 degrés. *Brandes* a trouvé qu'une dissolution saturée de ce sel contient, à + 10 degrés, 0,383; à + 31 degrés, 0,462, et à 62,5 degrés, 0,55 de son poids de chlorure anhydre. Une température plus élevée, au lieu d'augmenter la solubilité du sel, la diminue. Chauffé à l'abri du contact de l'air, le sel anhydre fond à la température rouge, sans se décomposer; fondu au contact de l'air, il se transforme en une masse noire, brillante,

qui paraît contenir un soussel. Lorsqu'on expose aux rayons directs du soleil une dissolution de chlorure manganoux, ce sel absorbe de l'oxygène; d'après *Bucholz*, une partie du métal se précipite à l'état d'oxyde manganique, et il reste dans la liqueur un chlorure double manganoso-manganique. — Le chlorure manganoux est soluble dans l'alcool; une dissolution concentrée dans ce véhicule est verte, mais dépose un sel incolore en refroidissant. Si le sel dissous est aqueux, il se sépare avec sa proportion d'eau, qui est de 4 atomes. L'alcool de 0,75, saturé de sel aqueux à une température de + 10 degrés, forme une solution qui contient 0,363 de ce sel. Saturé à la température de l'ébullition, il en contient 0,577. A + 12 degrés, l'alcool anhydre dissout 0,5, et à l'ébullition, 0,57 de son poids de sel anhydre. Cette dissolution est également verte. Par le refroidissement, il cristallise lentement une combinaison incolore de ce sel avec l'alcool, dont la quantité devient plus grande si l'on fait évaporer la liqueur dans de l'air sec. D'après *Graham*, qui a le premier préparé cette combinaison, les cristaux contiennent 0,479; et d'après *Brandes*, 0,433 d'alcool. Le premier nombre ne correspond à aucun rapport atomique; le dernier nombre donne 2 atomes.

Chlorure manganoso-ammonique. Il forme un sel double soluble, qui n'est pas précipité par l'ammoniaque caustique, et qui cristallise après l'évaporation.

b. Chlorure manganique (surmuriate de manganèse), $Mn Cl^3$. On l'obtient en dissolvant à froid l'oxyde manganique dans l'acide chlorhydrique. La dissolution est noire ou d'un jaune brunâtre, suivant son degré de concentration; elle répand une odeur de chlore, et quand on en élève la température tant soit peu, elle est décomposée: du chlore se dégage, et il ne reste à la fin que du chlorure manganoux dans la liqueur. Par l'évaporation, il est également décomposé en chlorure manganoux et en gaz chlore. *John* fit passer un courant de chlore à travers une dissolution de 300 grains de chlorure manganoux dans 12 onces d'eau refroidie à + 5°. La liqueur se congela peu à peu, et produisit une masse jaune, cristalline, qui entra en fusion à quelques degrés au-dessus de + 5°, et devint liquide en majeure partie. Exposés à l'air, les cristaux restants ne tardèrent pas à se liquéfier. Cette dissolution se comporte, avec les réactifs précipitants, absolument comme le sulfate manganique rouge bleuâtre. Par l'évaporation

elle est décomposée, comme la dissolution de l'oxyde manganique dans l'acide chlorhydrique.

c. Chloride manganique, $Mn Cl^2$. On le prépare, d'après *Dumas*, en dissolvant le manganate potassique ou caméléon minéral dans l'acide sulfurique concentré, versant la dissolution dans une cornue tubulée, et y ajoutant peu à peu de petites portions de chlorure potassique ou sodique fondu, c'est-à-dire anhydre. Il se dégage un gaz jaune verdâtre, que l'on fait arriver dans un vase où il puisse être refroidi de -15° à -20° ; il se condense alors en un liquide vert brunâtre. Ce liquide répand à l'air une fumée purpurine, provenant de ce qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide manganique aux dépens de l'humidité de l'air. Mêlé avec l'eau, il forme avec elle une dissolution rouge, d'où l'on peut précipiter l'acide chlorhydrique au moyen de l'oxyde argentin humide, en sorte que l'acide manganique reste seul dissous. En saturant la dissolution par une base, on obtient un chlorure et un permanganate.

Bromure manganoux, $Mn Br$. Il se prend, au sein d'une dissolution concentrée, en petits cristaux incolores et déliquescents. Fondu à l'abri du contact de l'air, il acquiert une couleur rouge. Fondu au contact de l'air, il se décompose.

Iodure manganoux, $Mn I$. On peut le faire cristalliser par l'évaporation à une douce chaleur. Il est déliquescent. A l'abri du contact de l'air, on peut le chauffer au rouge sans le décomposer.

Fluorures de manganèse. a. Fluorure manganoux (protofluaté de manganèse), $Mn F$. On le prépare en dissolvant du carbonate manganoux dans un excès d'acide fluorhydrique. Pendant l'évaporation de l'acide libre, le sel se dépose, tant à l'état pulvérulent que sous forme de petits cristaux irréguliers, qui, vus en masse, ont une teinte améthyste. Ils ne sont pas décomposés par la chaleur rouge.

Fluorure silico-manganoux, $3Mn F + 2Si F^3$. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, après une forte concentration, en prismes à six pans, réguliers, longs et étroits. Par une évaporation lente, il forme des prismes plus courts ou des cristaux rhomboédriques. Ce sel a une légère teinte rouge. Soumis à la distillation, il donne 21 atomes d'eau, puis du gaz fluorure silicique; il reste dans la cornue du fluorure manganoux, qui a conservé la forme des cristaux.

b. Fluorure manganique (perfluaté de manganèse), $Mn F^3$. On l'ob-

tient en dissolvant dans l'acide fluorhydrique de l'hydrate manganique naturel, réduit en poudre fine par la lévigation. La dissolution est d'un rouge foncé très-intense, et dépose, pendant l'évaporation spontanée, des cristaux prismatiques d'un brun foncé, ou, quand ils sont petits, d'un rouge rubis et transparents. La poudre de ce sel est d'un rouge rose. Il se dissout dans une très-petite quantité d'eau, sans éprouver de décomposition; mais quand on étend la dissolution ou qu'on la fait bouillir, le sel se décompose, la liqueur devient acide, et il se précipite un sel basique brun foncé, c'est-à-dire une combinaison d'oxyde et de fluorure manganiques. Si la dissolution est acide avant qu'on la fasse bouillir, une partie du précipité formé par l'ébullition se redissout pendant le refroidissement. L'ammoniaque, versée dans la dissolution de ce sel, en précipite de l'hydrate manganique sans aucun mélange de fluorure.

Fluoride manganique, MnF^2 . On l'obtient, d'après *Woehler*, en mêlant le caméléon minéral avec du spathfluor en poudre, et chauffant ce mélange dans un appareil distillatoire de platine, après y avoir ajouté de l'acide sulfurique fumant. Il donne un gaz jaune verdâtre, qui se condense à l'air en vapeur d'un rouge pourpre. Le verre en est corrodé sur-le-champ, avec production de gaz fluorure silicique et d'acide permanganique. Il décompose le chlorure calcique fondu à la température ordinaire; la masse s'échauffe fortement, et exhale du gaz chlore. Il se dissout dans l'eau, qui en est colorée en pourpre, et qui contient alors de l'acide fluorhydrique et de l'acide manganique. Cette liqueur dissout rapidement le cuivre métallique, le mercure et l'argent, sans dégagement de gaz, en même temps qu'elle se décolore complètement. Par l'évaporation de la dissolution, il se transforme en fluorure manganique, avec dégagement de gaz oxygène et d'acide fluorhydrique.

Cyanure manganoux, $MnCy$. On l'obtient en précipitant un sel manganoux par le cyanure potassique. Le précipité est d'un jaune grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès de cyanure potassique, et décomposable par les acides, avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Cyanure manganoso-potassique, $2KCy + MnCy$. Il se forme, d'après *L. Gmelin*, quand on précipite un sel manganoux par le cyanure potassique, et qu'on redissout le précipité dans le cya-

nure potassique. Ce sel n'a pu encore être obtenu pur sous forme solide, parce que, pendant l'évaporation, il s'oxyde et détermine la formation du sel suivant.

Cyanure manganico-potassique, $3K\text{Cy} + Mn\text{Cy}^3$. On l'obtient, d'après *Rammelsberg*, en dissolvant le cyanure manganoux dans un grand excès de solution de cyanure potassique, et évaporant la solution par la chaleur. Dans cette action, une partie du manganèse s'oxyde et se précipite sous forme d'hydrate manganique, pendant que le reste se combine avec le cyanogène pour former du cyanure manganique. Cette oxydation ne saurait être empêchée par l'exclusion de l'air, car elle s'effectue tout aussi bien aux dépens de l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène. L'opération terminée, on a une dissolution brune qui, soumise à l'évaporation, donne de petits cristaux rouge brun, très-solubles dans l'eau, et qui ne renferment pas d'eau chimiquement combinée. En traitant une solution de ce sel par une solution de chlorure manganoux, on obtient un précipité rouge jaune, $= 3Mn\text{Cy} + Mn\text{Cy}^3$. Parmi d'autres sels, elle précipite les sels ferreux en bleu clair, les sels de plomb en brun, les sels de cuivre en gris, et les sels d'argent en jaune brun. En versant une solution de cyanure manganico-potassique dans une solution acide de sel d'argent, on obtient un précipité rouge cinabre, qui ne tarde pas à devenir brun par le lavage. Elle ne précipite pas les sels ferriques.

Rhodanure (sulfocyanure) manganique; $Mn\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. On l'obtient en dissolvant le carbonate manganoux dans l'acide rhodanhydrique. On évapore la solution d'abord à une douce chaleur, puis dans l'appareil dessiccateur : le sel cristallise difficilement et irrégulièrement, et, en outre, ne tarde pas à s'effleurir. Les cristaux contiennent 3 atomes $= 23,84$ pour cent d'eau, et tombent en déliquium à l'air libre. Par la distillation sèche, ils laissent un mélange de sulfure manganique et de charbon. Le sel est insoluble dans l'alcool anhydre, et se dissout dans l'alcool hydraté en bien plus grande quantité que dans l'eau; cette solubilité est d'autant plus grande que l'alcool est plus hydraté.

Mellanure manganique, $Mn\text{C}^6\text{N}^8$. C'est, suivant *Liebig*, un précipité blanc, gélatineux.

B. *Oxydels de manganèse.*a. *Sels à base d'oxyde manganoux.*

Sulfate manganoux, $Mn\overset{\cdot\cdot}{S}$. L'acide sulfurique concentré agit peu sur le manganèse métallique, mais l'acide étendu le dissout facilement. La dissolution paraît d'abord verdâtre; mais cette nuance ne tarde pas à disparaître; après quoi la dissolution fortement concentrée prend une légère couleur rose. On obtient ce sel aussi en dissolvant le carbonate manganoux dans l'acide sulfurique étendu. Ordinairement on le prépare en chauffant un excès de suroxyde manganique avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que l'oxygène du suroxyde ait été éliminé, et que la masse soit devenue sèche. Obtenu par ce procédé, il est incolore, mais il peut encore contenir des corps étrangers. Une méthode plus avantageuse consiste à mêler intimement parties égales de vitriol de fer cristallisé et de suroxyde manganique, à calciner le mélange, et à traiter le résidu refroidi par l'eau, qui en extrait le sel et laisse un mélange d'oxyde ferrique et d'oxyde manganique. D'après *Brandes*, une solution de ce sel qu'on fait cristalliser par l'évaporation spontanée à $+6$ degrés, donne des cristaux qui contiennent 45 pour cent ou 7 atomes d'eau de cristallisation. Cristallisé à une température plus élevée que $+6$ degrés, il ne renferme que 32 pour cent ou 4 atomes d'eau de cristallisation, qu'il soit rougeâtre ou incolore. Le sel, qui contient 7 atomes d'eau, entre en fusion à $+18$ degrés; si l'on concentre un peu cette liqueur par l'évaporation, il s'en sépare un sel combiné avec 2 atomes d'eau. *Brandes* indique que, si l'on fait évaporer par la chaleur une dissolution concentrée du sel, il se dépose en partie sous la forme d'une croûte cristalline, en partie sous celle d'une poudre contenant 3 atomes d'eau. Cependant il n'y a pas de différence sensible entre le sel à 7 atomes d'eau fondu à une température de $+18$ degrés, et une dissolution chaude et concentrée du même sel; et il se pourrait que le sel se déposât, dans les deux cas, avec la même quantité d'eau. *Brandes* a encore essayé de produire ce sel avec une autre proportion d'eau. Selon lui, le sel à 7 atomes d'eau s'effleurit à une température de $+10$ à $+12$ degrés, et se convertit en un sel à 6 atomes d'eau, dont il perd 2 atomes à $+18$

degrés. Arrosé d'alcool anhydre, et abandonné pendant quelques jours à une température de + 10 degrés, le sel à 7 atomes d'eau se réduit en une poudre qui ne contient que 5 atomes; cette proportion n'est que de 4 atomes, si la digestion s'est faite à + 20 degrés. Enfin, *Kühn* rapporte que, si l'on mêle une dissolution concentrée de ce sel avec de l'acide sulfurique, et qu'on la fasse évaporer au moyen de la chaleur, il se dépose un sel grenu, qui ne renferme qu'un atome d'eau. Il résulte de ces indications que le sel peut contenir depuis 1 jusqu'à 7 atomes d'eau. Cependant, les seules combinaisons que je regarde comme bien établies sont celles qui renferment 4 et 7 atomes. La quantité d'eau avec laquelle le sel cristallise ordinairement est de 4 atomes. Ces cristaux s'effleurissent légèrement dans l'air sec; soumis à l'action de la chaleur, ils se réduisent en une poudre blanche. — Le sulfate manganoux est très-soluble dans l'eau. A + 15 degrés, le sel anhydre exige à peine plus de 2 parties d'eau pour se dissoudre. D'après *Brandes*, il ne faut pas même une partie d'eau à + 50 degrés pour le dissoudre; mais si on élève la température au-dessus de ce terme, une portion du sel se précipite, pour se redissoudre, par le refroidissement, jusqu'à + 50 degrés. Il est insoluble dans l'alcool, si le poids spécifique de l'alcool est = 0,85 ou au-dessus. Mais si son poids spécifique est = 0,872, 100 parties dissolvent 0,6, et si l'alcool est de 0,902, 100 parties en dissolvent 1,1 partie de sulfate manganoux.

Sulfate manganoso-potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On l'obtient en mêlant les deux sels et évaporant jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont incolores et d'une forme compliquée; ils contiennent 6 atomes d'eau de cristallisation.

Sulfate manganoso-ammonique. On prépare ce sel comme le précédent, auquel il ressemble parfaitement par son aspect et sa forme cristalline. La forme cristalline montre que le sel renferme le même nombre d'atomes d'eau de cristallisation que le sel potassique. Il est déliquescent à l'air humide.

Sulfate manganoso-aluminique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 24\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. Il se rencontre naturellement près d'Algoa Bay, dans l'Afrique méridionale, où il forme un gîte puissant de 20 pieds. Le sel est incolore, en cristaux fibreux, brillants, semblables à l'asbeste. Il se dissout facilement dans l'eau.

Sulfite manganoux, $\text{Mn}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On le prépare en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux à travers un mélange d'eau et de carbonate manganoux, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé; le sel ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, grenue, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et inaltérable à l'air. Il contient 2 atomes ou 41,59 pour cent d'eau. Il se dissout dans un excès d'acide sulfureux, et se décompose quand on le chauffe jusqu'au rouge.

Dithionate (hyposulfate) manganoux, $\text{Mn}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Pour le préparer, on commence par réduire en poudre fine le suroxyde de manganèse naturel, puis on le traite par l'acide nitrique, pour enlever l'hydrate manganique qu'il contient; après quoi on le lave bien, on le mêle avec de l'eau, et on fait arriver un courant de gaz acide sulfureux dans le mélange. Le suroxyde de manganèse cède de l'oxygène à une quantité d'acide sulfureux double de celle qui se fait nécessaire pour former un sel neutre avec l'oxyde manganoux produit; d'où résulte de l'hyposulfate manganoux neutre. Comme le suroxyde naturel contient toujours une certaine quantité d'hydrate manganique, et que celui-ci donne naissance à de l'acide sulfurique, on obtient, si ce dernier n'est pas préalablement éliminé, toujours le dithionate mêlé en partie de sulfate manganoux. (Voir *Dithionate barytique*.) En évaporant la dissolution, il reste une masse saline déliquescente.

Dithionite (hyposulfite) manganoux, $\text{Mn}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. On l'obtient en précipitant, par le sulfate manganoux, une dissolution d'hyposulfite strontique. Il est soluble dans l'eau; mais il se décompose pendant l'évaporation. Il est insoluble dans l'alcool; mais celui-ci ne le précipite que sous forme d'une solution très-concentrée.

Nitrite manganoux, $\text{Mn}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. C'est un sel déliquescent, qui s'obtient, dans l'appareil dessiccateur, sous forme de prismes striés. Il est très-soluble dans l'alcool.

Phosphate manganoux, $\text{Mn}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. C'est une poudre blanche, peu soluble, qui se dissout en petite quantité dans le carbonate ammonique, d'où elle est précipitée par l'ébullition. Traité par la potasse caustique bouillante, ce sel est décomposé et devient en même temps noir, parce que l'oxyde manganoux passe à un degré supérieur d'oxydation. Dans les analyses, il est difficile de reconnaître ce sel, et on le confond souvent avec les phosphates cal-

cique et magnésique. La présence du manganèse se découvre cependant facilement lorsqu'on fond le sel avec le carbonate sodique sur une lame de platine au chalumeau : le sel qui refroidit devient vert, par un mélange de manganate sodique.

³*Phosphate manganoux combiné avec les phosphates sodique et ammonique* ($\text{Na}^{\cdot}\ddot{\text{P}} + \text{Mn}^{\cdot}\ddot{\text{P}} + \text{Am}^{\cdot}\ddot{\text{P}} + \text{Mn}^{\cdot}\ddot{\text{P}} + 12\text{H}$). Cette combinaison a été découverte et analysée par *Otto*; il l'obtint en mêlant une solution de ³phosphate sodique récemment calciné avec de l'ammoniaque caustique, puis ajoutant une solution de chlorure manganoux insuffisante pour précipiter la totalité des phosphates, et chauffant enfin la liqueur. Le précipité, d'abord blanc floconneux, se changea ainsi en une poudre cristalline d'un blanc rougeâtre. Soumis à la calcination, ce composé perdit de l'ammoniaque, et le résidu présentait un excès d'acide, ce qui le distingue du sel suivant, qui laissa un résidu neutre.

Phosphate manganoso-ammonique, $\text{Mn}^{\cdot}\ddot{\text{P}} + \text{NH}_3 + 14\text{H}$. Il se produit, suivant *Otto*, lorsqu'on mêle un sel manganoux avec le phosphate sodique mêlé d'ammoniaque. Il forme, dans le premier moment, un précipité gélatineux, qui se transforme bientôt en écailles cristallines, absolument comme le sel magnésique correspondant. Quelquefois il devient d'un rouge rose pâle.

⁴*Phosphite manganoux*, $\text{Mn}^{\cdot}\ddot{\text{P}}$. On l'obtient, d'après *H. Rose*, en ajoutant à une dissolution concentrée d'un sel manganoux une dissolution également concentrée de chlorure phosphoreux, qui a préalablement été saturée d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc, tirant un peu sur le rouge, et se dissolvant en petite quantité dans l'eau avec laquelle on le lave. Il contient 12 pour cent ou 2 atomes d'eau. Par une forte dessiccation, il perd la moitié de cette eau; quand on le chauffe ensuite dans une cornue, il se transforme en phosphate, en répandant une lumière très-vive, et dégageant un mélange de gaz hydrogène et de gaz phosphure hydrique. En dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique, il laisse environ 0,03 d'un corps noir, qui consiste principalement en phosphore.

Hypophosphite manganoux, $\text{Mn}\dot{\text{P}}$. On le prépare en faisant bouillir le sel calcique avec de l'oxalate manganoux. Il est très-soluble dans l'eau, et se dessèche en une masse saline non cristalline.

Perchlorate manganoux, $\text{Mn} \ddot{\text{Cl}}$. Sel incristallisable, déliquescent, et soluble dans l'alcool anhydre.

Le *chlorate manganoux*, $\text{Mn} \ddot{\text{Cl}}$, et le

Bromate manganoux, $\text{Mn} \ddot{\text{Br}}$, n'ont qu'une existence éphémère; car la base s'oxyde aux dépens de l'acide, et se précipite à l'état d'hydrate surmanganique, $\text{Mn}^3 \ddot{\text{H}}$.

Iodate manganoux, $\text{Mn} \ddot{\text{I}}$. Obtenu par voie de double décomposition, il présente l'aspect d'un précipité pulvérulent, rouge pâle, contenant 1 atome ou 4,26 pour cent d'eau.

Carbonate manganoux, $\text{Mn} \ddot{\text{C}}$. C'est une poudre blanche, insoluble, qui, comme les carbonates des terres alcalines, se dissout dans une eau chargée d'acide carbonique, et se trouve assez souvent sous cette forme dans nos eaux minérales. Il est décomposé par l'ébullition quand l'oxyde manganoux trouve occasion d'absorber de l'oxygène. On le rencontre dans le règne minéral, mais jamais à l'état de pureté; il est toujours mêlé avec une quantité plus ou moins grande de carbonate calcique et de carbonate ferreux, sels qui ont la même forme cristalline. Le sel naturel ne contient point d'eau. Sa présence dans le fer spathique est cause que celui-ci donne un fer particulièrement propre à la fabrication de l'acier.

Oxalate manganoux, $\text{Mn} \ddot{\text{O}}$. C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, qui se précipite sous forme d'une poudre blanche, et prend, en séchant, une teinte rosée. Il se dissout dans 900 parties d'eau bouillante. Une addition d'acide oxalique libre augmente considérablement la solubilité du sel à chaud; mais elle ne l'augmente pas beaucoup à la température ordinaire. Il est aussi un peu soluble dans l'ammoniaque caustique.

Oxalate manganoso-potassique, $\text{K} \ddot{\text{O}} + \text{Mn} \ddot{\text{O}}$. On l'obtient en dissolvant le sel précédent jusqu'à refus dans une solution d'oxalate potassique: il se précipite, par refroidissement, sous forme de cristaux aciculaires déliés.

Oxalate manganoso-ammonique, $\text{N} \ddot{\text{H}} \ddot{\text{O}} + \text{Mn} \ddot{\text{O}}$. Il se produit de la même manière que le sel précédent, auquel il ressemble entièrement. Lorsqu'on en mêle la solution aqueuse avec de l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité de grains cristallins ou aiguilles, qui sont, d'après *Winckelblech*, soit une combinai-

son d'un sel double différent avec l'ammoniaque et l'eau, $\text{NH}_4\ddot{\text{C}} + 3\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{C}} + 2\text{N}\ddot{\text{H}}^3 + 8\ddot{\text{H}}$, soit un soussel double, $= 3\text{N}\ddot{\text{H}}^4\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{Mn}}^3\ddot{\text{C}} + 6\ddot{\text{H}}$.

Rhodicatè manganèux. On l'obtient soit en dissolvant le carbonate manganèux dans une solution alcoolique d'acide rhodique, soit en mêlant cette dernière solution avec de l'acétate manganèux. Après l'évaporation de l'alcool, il reste une masse saline rouge, qui se dissout tant dans l'eau que dans l'alcool.

Croconatè manganèux, $\ddot{\text{Mn}}\text{C}^3\text{O}^4$. On l'obtient d'une manière analogue. Par l'évaporation de la liqueur, le sel se dépose avec une couleur jaune brune, tirant légèrement sur le bleu.

Fulminatè manganèux, $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{y}}$. Il se dessèche en une masse si-rupeuse, incristallisable et visqueuse, qu'il est aisé de faire détoner, tant par le choc qu'au moyen de la caléfaction.

Boratè manganèux, $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{B}}$. Il est insoluble, et se précipite à l'état de poudre blanche quand on mêle un sel manganèux avec une dissolution de borax. Si le sel manganèux contient une certaine quantité de magnésic, il ne se forme point de précipité; et si l'on mêle le boratè manganèux récemment précipité avec une dissolution de sulfate magnésique, il se redissout.

Silicatè manganèux. Il est inconnu à l'état neutre, mais se rencontre dans le règne minéral à l'état de soussel.

a. Silicatè trimanganèux, $\ddot{\text{Mn}}^3\ddot{\text{Si}}$. Il est noir, et a reçu par les minéralogistes le nom de *manganèse oxydé silicifère noir*; on l'a trouvé près de Klapperud en Dalékarlie. Il contient 3 atomes d'eau. Les acides le dissolvent facilement.

b. Silicatè sesquimanganèux, $\ddot{\text{Mn}}^3\ddot{\text{Si}}^2$. C'est un minéral qu'on rencontre rarement cristallisé, mais ordinairement en masses compactes. Il a une belle couleur rose, et celui qui est cristallisé présente les mêmes clivages que le pyroxène. Il n'est pas décomposé par la voie humide, et a reçu le nom de *manganèse oxydé silicifère rouge*.

Formiatè manganèux, $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{F}}\ddot{\text{o}}$. Il forme un sel soluble, qui cristallise en tables rougeâtres. Ce sel a peu de saveur, s'effleurit à l'air chaud, et tombe en poussière. Il exige quinze parties d'eau froide pour se dissoudre; l'alcool ne le dissout pas.

Acétatè manganèux, $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{A}}\ddot{\text{c}}$. Il cristallise en tables d'un rouge

améthyste, ne s'altère pas à l'air, se dissout dans l'alcool et dans trois parties et demie d'eau froide.

Tartrate manganoux, $\text{Mn}^{\ddot{\text{T}}}\ddot{\text{r}}$. C'est une poudre blanche, très-peu soluble dans l'eau. Par le mélange des solutions bouillantes de chlorure manganoux et de tartrate potassique, il se dépose, d'après *Pfaff*, par le refroidissement, un sel sous forme de petits cristaux. Ces cristaux sont décomposés par l'eau bouillante pure; celle-ci devient acide, et laisse un résidu blanc non dissous.

Tartrate manganoso-potassique, $\text{Mn}^{\ddot{\text{T}}}\ddot{\text{r}} + \text{K}^{\ddot{\text{T}}}\ddot{\text{r}}$. On l'obtient en saturant le bitartrate potassique par le carbonate manganoux. On obtient aussi une dissolution de manganèse, quand on fait digérer le sursel potassique avec du suroxyde de manganèse; cette dissolution est colorée, mais elle perd sa couleur par l'ébullition. Ce sel double n'est précipité ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins, et donne, après l'évaporation, une masse saline, que l'on peut rarement obtenir sous forme de cristaux réguliers, et qui est très-soluble dans l'eau.

Succinate manganoux, $\text{Mn}^{\ddot{\text{S}}}\ddot{\text{c}}$. Il forme des cristaux réguliers, incolores, contenant 4 atomes ou 28,92 pour cent d'eau, qui s'en va à $+100^{\circ}$; vu en masse, il présente une teinte rougeâtre. Il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 10 parties d'eau à $+13^{\circ}$.

Sélénites manganoux. a. Sélénite neutre, $\text{Mn}^{\ddot{\text{S}}}\ddot{\text{e}}$. C'est une poudre blanche, insoluble, qui, semblable au carbonate calcaïque, donne une poudre farineuse, cristalline, pendant la dessiccation. Il entre aisément en fusion et sans être décomposé, quand il est à l'abri du contact de l'air; dans le cas contraire, l'acide se volatilise, et l'oxyde manganoux absorbe de l'oxygène. Le vase de verre dans lequel on fait fondre ce sel se remplit de bulles, dont les unes crèvent vers l'intérieur, les autres vers l'extérieur du vase; cette réaction a lieu à une température où les autres parties du verre ne sont pas fondues, et sans que le verre soit coloré par le sel manganoux.

b. Bisélénite, $\text{Mn}^{\ddot{\text{S}}}\ddot{\text{e}}^2$. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dessèche en une masse saline pendant l'évaporation.

Tellurate manganoux, $\text{Mn}^{\ddot{\text{T}}}\ddot{\text{e}}$. C'est un précipité blanc, floconneux, qui prend une teinte rosée, en se rassemblant, s'il a été produit au moyen d'un sel manganoux rouge.

Tellurite manganoux, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Te}$. Il se comporte de même.

Arséniate manganoux, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{As}$. Il est blanc et insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. Si l'on ajoute à la dissolution acide de petites portions de carbonate manganoux, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue neutre, l'arséniate manganoux se précipite, d'après *Scheele*, sous forme de petits cristaux grenus, qui ne sont pas altérés par la chaleur rouge.

Arséniate manganoso-ammonique, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{As} + \text{NH}_3 + 12\text{H}$. D'après *Otto*, ce sel double s'obtient en ajoutant une dissolution chaude d'arséniate ammonique, avec un excès d'ammoniaque, à une dissolution de chlorure manganoux également chaude. Le précipité est d'abord mucilagineux, mais il devient ensuite grenu et cristallin. Après la dessiccation, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline, dont la couleur tire sur le rouge.

Chromate manganoux, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}$. Il est très-soluble; la dissolution est d'un brun châtain foncé, et a une saveur âcre, avec un arrière-goût métallique. On ne peut le faire cristalliser. Par une évaporation prolongée, ce sel se décompose, et donne un précipité d'oxyde manganique, tandis qu'il reste un sel acide en dissolution.

Le *souschromate manganoux*, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}$, s'obtient, d'après *War-rington*, en mêlant une solution de chromate potassique neutre avec une solution de sulfate manganoux. Le mélange reste limpide; mais peu à peu il se dépose à la surface de la liqueur, ainsi qu'aux parois du verre, une croûte cristalline d'un brun chocolat, qui se trouve d'autant plus régulièrement cristallisée que la solution était plus étendue. Examinée au microscope, elle présente des aiguilles groupées en étoiles, qui sont d'un rouge brun, vues par transparence. Ce sel ne renferme pas d'oxyde manganique, car il se dissout facilement et avec une couleur jaune, tant dans l'acide sulfurique étendu que dans l'acide nitrique. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore; la solution, préparée à froid, contient des chlorures chromique et manganique, qui la colorent en brun; mais, par l'ébullition, ces chlorures sont détruits, et la liqueur devient verte. Le sel contient 2 atomes ou 10,6 pour cent d'eau.

Vanadates manganoux, a. Sel neutre, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{V}$. Pour préparer ce sel, ainsi que quelques autres sels métalliques solubles, on dissout le chlorure métallique dans l'eau, on y ajoute du vanadate

ou du bivanadate potassique, en conservant toujours un excès de chlorure dans la liqueur, et on précipite le mélange par de l'alcool. Le précipité est ordinairement une poudre jaune d'ocre, qu'on lave à l'alcool, qu'on dissout dans l'eau, et qu'on fait cristalliser par l'évaporation spontanée. Le vanadate manganoux donne de petits cristaux d'une couleur tellement brune, qu'ils paraissent noirs. Leur dissolution est jaune. Ce sel n'est pas très-soluble dans l'eau froide.

b. Le bivanadate manganoux, MnV^2 , précipité par l'alcool, ressemble au vanadate neutre, quant à l'aspect; il se dissout difficilement dans l'eau; la solution est jaune, et dépose, par l'évaporation, de petits grains cristallins rouges, qui ne deviennent pas plus grands quand on a recours à l'évaporation spontanée pour les obtenir.

Molybdate manganoux, MnMo . Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, légèrement soluble.

Tungstate manganoux, MnW . Poudre blanche insoluble.

Antimoniate manganoux, MnSb . Il est peu soluble. Quand on le prépare par double décomposition, le précipité qui se forme au commencement se redissout. Il est d'un blanc de neige, et inaltérable à l'air. Chauffé jusqu'au rouge, il devient gris, et blanc au-dessus de cette température; mais il ne produit pas d'ignition, quoique, après la calcination, il résiste comme eux à l'action des acides les plus forts, qui n'enlèvent plus l'oxyde manganoux.

Stannate manganoux, MnSn . Il se précipite en flocons blancs, qui brunissent par le lavage, et se changent en MnSn^2 .

b. Sels à base d'oxyde manganique.

Sulfate manganique, MnS^3 . On le prépare en réduisant l'oxyde manganique noir à l'état de poudre très-fine, et le faisant digérer à froid avec de l'acide sulfurique concentré. On obtient une dissolution d'un bleu violet, qui devient d'un rouge cramoisi quand on y ajoute de l'eau, et d'un rouge de sang par l'addition d'une quantité d'eau plus grande. Elle n'est pas altérée par une douce évaporation; mais, par l'ébullition, l'oxyde manganique perd la majeure partie de son oxygène, et la liqueur devient incolore. A l'aide d'une douce chaleur, l'alcool réduit le sel à l'état de sel manganoux. Le sulfate manganique ne peut être neutralisé, ni amené à la cristallisation. Les alcalis caustiques le précipitent en

brun foncé. Si l'on fait digérer de l'oxyde manganique avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient aussi du sulfate manganique; mais l'acide dissout une quantité d'oxyde moins grande. En faisant bouillir le suroxyde avec de l'acide sulfurique, il se dissout avec un fort dégagement d'oxygène, et on obtient une dissolution rouge pâle, contenant de l'oxyde manganoux et de l'oxyde manganique.

Sulfate manganico-potassique (alun à base de manganèse), $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3$. On le prépare, d'après *Mitscherlich*, en mêlant une dissolution du sel précédent avec une dissolution saturée de sulfate potassique, et évaporant la liqueur à une douce chaleur, jusqu'à consistance de sirop. Par un refroidissement lent, le sel double cristallise en octaèdres d'un brun violet, dont la composition correspond à celle de l'alun, en ce qu'il se formerait de l'alun si l'on remplaçait le manganèse par la quantité d'aluminium nécessaire pour former de l'alumine avec l'oxygène de l'oxyde manganique. Ce sel est décomposé quand on le dissout dans l'eau; car, après l'évaporation de la dissolution, le sel potassique cristallise seul. Ainsi, ce sel double ne prend naissance que quand la dissolution renferme un grand excès de sel manganique. Ce sel contient, comme l'alun aluminique, 24 atomes d'eau de cristallisation.

Sulfate manganico-ammonique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 24\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$. On l'obtient de la même manière que le sel précédent, auquel il ressemble tellement, qu'on ne saurait l'en distinguer.

Parmi les autres sels manganiques, il n'y en a aucun qui soit bien connu. Cela tient à ce que l'oxyde manganique n'est connu que depuis peu, son existence ayant été contestée même par des chimistes distingués. On a donc fait peu d'essais pour produire immédiatement des sels manganiques, et on a toujours opéré, soit sur l'oxyde manganoso-manganique, qui se décompose en oxyde manganoux et en hydrate de suroxyde, soit sur le suroxyde de manganèse, qui ne se dissout qu'à une température où il s'en dégage de l'oxygène, et où l'oxyde manganique se décompose aisément lui-même. Ainsi, tous les essais faits avec les acides végétaux et le suroxyde ont eu le même résultat: quand, par la décomposition d'une portion de l'acide, il s'était formé un sel coloré qui paraissait réellement être un sel manganique, l'acide du sel ne tardait pas à être détruit par la digestion avec l'excès de suroxyde. Si l'on préparé, au contraire, ces sels avec l'hydrate de

l'oxyde manganique, on obtient de véritables combinaisons, brunes ou rouge foncé; mais on ne les a jusqu'ici guère examinées; on sait seulement qu'elles existent.

C. *Sulfosels de manganèse.*

On ignore si le manganèse forme, avec le soufre, plus d'une base : celle qu'on connaît correspond, par sa composition, à l'oxyde manganique. Les sels qu'elle produit sont presque tous solubles dans l'eau, et forment plusieurs degrés de saturation. Ceux à excès de base s'oxydent facilement pendant la dessiccation, et se convertissent alors en un mélange d'oxyde manganique et de sulfosel neutre.

Hyposulfophosphite manganique, $Mn P$. Pour l'obtenir, on se procure d'abord du sulfure manganique débarrassé d'eau par une douce calcination dans le gaz sulfure hydrique; puis on le mêle avec du sulfure hypophosphoreux dans une boule soufflée à un tube de verre; on calcine le mélange très-doucement, pendant qu'on fait traverser le tube de verre par un courant de gaz hydrogène sec. La combinaison se fait avec un violent dégagement de chaleur; une partie du sulfure hypophosphoreux s'en va par la distillation, et on le recueille dans un récipient convenablement adapté au tube de verre. Le sulfure hypophosphoreux restant est ensuite soumis à la distillation dans le courant de gaz hydrogène, pour le séparer de la combinaison; la chaleur qu'on emploie pour cela doit être extrêmement modérée, afin que la combinaison ne se décompose point; c'est ce qui prolonge l'opération de plusieurs heures. La combinaison est, non fondue, jaune vert, mais d'une nuance différente de celle du sulfure de manganèse. Elle ne s'altère pas immédiatement à l'air, et ne se dissout pas dans l'eau; mais elle se décompose par l'acide chlorhydrique, qui dissout le manganèse avec dégagement de gaz sulfure hydrique, et laisse le sulfure hypophosphorique sous la modification rouge. Par la distillation sèche, elle donne le sulfure hypophosphoreux sous la modification liquide, pendant qu'il reste du sulfure de manganèse. Chauffée à l'air, elle s'allume et brûle avec une flamme de phosphore. Le résidu est un mélange de sulfure de manganèse avec le surphosphate manganique.

Sulfocarbonate manganique, $Mn C$. Il forme d'abord une liqueur translucide d'un brun foncé; mais ensuite le sel se dépose sous

forme d'une poudre orange pâle. La liqueur surnageante est jaune. Le précipité se dissout en jaune par le lavage. Il ne noircit pas sur le filtre, et donne, après la dessiccation, une masse un peu plus foncée, qui, étant distillée, dégage du gaz acide carbonique et du soufre, et laisse du sulfure vert de manganèse, soluble dans l'acide chlorhydrique sans aucun résidu de charbon.

Sulfarséniate manganoux, Mn^2As . Il est, jusqu'à un certain point, soluble dans l'eau, tant à l'état neutre qu'à l'état de sulfarséniate sesquimanganoux. Les sels manganoux ne sont pas précipités par les sulfarséniates; et si l'on fait bouillir du carbonate manganoux avec du sulfure arsénique récemment précipité et bien lavé, ce dernier se dissout quand l'ébullition est suffisamment prolongée, en produisant un dégagement de gaz acide carbonique. Cependant la meilleure manière d'obtenir ce sel est de faire digérer le sulfure manganoux récemment précipité, et encore humide, avec du sulfure arsénique et de l'eau. Une portion du sulfarséniate se dissout dans la liqueur; mais la plus grande partie reste sous forme d'une poudre jaune, qui se dissout par l'addition d'une plus grande quantité d'eau. Si l'on évapore la dissolution, il se précipite d'abord du soufre, et il se dépose ensuite une masse d'un jaune citron, qui ne se redissout pas complètement dans l'eau, parce qu'elle a été décomposée par l'air. La dissolution dans l'eau donne, par les acides, un précipité abondant de sulfure arsénique, et dégage du sulfure hydrique quand le sel a été fait avec du sulfure manganoux. Mais s'il a été préparé à l'aide du carbonate manganoux, le précipité a lieu sans dégagement de gaz sulfure hydrique. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique concentrée sur le sel jaune pulvérulent, que l'on obtient en faisant digérer le sulfure manganoux avec du sulfure arsénique, ce sel est décomposé; l'ammoniaque s'empare d'une partie du sulfure arsénique, et laisse une poudre rouge brique, qui a tout l'aspect du sulfure manganoux, mais en diffère cependant en ce qu'elle ne se décompose point à l'air, et supporte sans altération le lavage et la dessiccation, tandis que le sulfure manganoux brunit de suite dans les mêmes circonstances. Après la dessiccation, cette poudre est d'un rouge brique pâle. Elle consiste en *sulfarséniate trimanganoux*, Mn^3As . Ce sel continue à brûler lorsqu'il a un

point en ignition ; et quand on le chauffe en masse, il brûle avec vivacité.

Sulfarsénite manganoux, Mn^{As} . Il forme un précipité orange, qui devient plus foncé par la dessiccation, mais qui est d'un beau jaune foncé après avoir été broyé. Distillé, il donne du sulfide arsénieux, et laisse pour résidu une substance vert jaunâtre, qui ne se décompose plus. Elle est pulvérulente et tout à fait infusible. L'acide chlorhydrique par lequel on la traite lui enlève du manganèse, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et en sépare du sulfide arsénieux. C'est un soussel anhydre.

Hyposulfarsénite manganoux, Mn^{As} . C'est un précipité rouge foncé.

Sulfomolybdate manganoux, Mn^{Mo} . Il est soluble dans l'eau, et s'obtient par la digestion du sulfure manganoux avec du sulfide molybdique et de l'eau. Le sulfide ne doit pas être mis en excès, parce que cet excès donnerait naissance à une combinaison insoluble. La dissolution est d'un jaune brunâtre, et se dessèche en un vernis transparent non cristallin. Elle est précipitée par l'ammoniaque, qui en sépare un sel basique sous forme d'une poudre rouge foncé, dont la couleur devient plus sombre par la dessiccation, et tire sur le brun. Si l'ammoniaque est ajoutée en excès, le sel précipité se décompose jusqu'à un certain point, s'oxyde en se desséchant, et devient noir. Ainsi, les sels de manganèse ne sont précipités par les sulfomolybdates neutres que quand on ajoute un alcali à la liqueur, cas dans lequel se forme le sel basique rouge, dont la couleur est brune quand il contient la plus légère trace de fer.

Hypersulfomolybdate manganoux, Mn^{Mo} . Il se précipite sous forme d'une poudre rouge.

Sulfotungstate manganoux, Mn^{W} . Il est soluble dans l'eau ; la dissolution est jaune.

16. Sels de fer.

Sels ferreux.

Ils se distinguent par une couleur bleuâtre tirant un peu sur le vert, et par une saveur particulière, douce, puis astringente ;

ils sont pour la plupart solubles dans l'eau, à l'abri du contact de l'air. La teinture de noix de galle ne les altère pas en vases clos; le cyanure ferroso-potassique les précipite en blanc, et le cyanure ferrico-potassique en bleu foncé; ils se troublent à l'air, laissent déposer une ocre jaune, qui est un soussel ferrique, et prennent en même temps une couleur vert pré ou jaune, en se convertissant en sels doubles ferroso-ferriques.

Les sels ferreux dissous absorbent le gaz oxyde nitrique, qui les colore en brun foncé ou en noir. D'après *Péligot*, 2 atomes de sel s'unissent de cette manière à un atome simple de gaz oxyde nitrique, dont l'oxygène est à celui de l'oxyde ferreux comme 1 : 2, rapport qui n'est pas changé par un excès d'acide. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, la majeure partie du gaz se dégage sans altération, et l'oxyde ferreux n'en réduit qu'une petite quantité à l'état de gaz nitrogène. Dans le vide de la machine pneumatique, le gaz se dégage sans décomposition. Il est également fixé par des combinaisons solides; mais l'évaporation suffit pour l'éliminer avec la vapeur d'eau.

Sels ferriques.

Ils sont jaunes ou rouges, et ont une saveur âpre, astringente, peu douce. Il y en a beaucoup d'insolubles, et quelques-uns ont une grande tendance à former des sousseils; en sorte qu'ils ne sont pas complètement décomposés par les alcalis. Le cyanure ferrico-potassique ne les trouble point; mais le cyanure ferroso-potassique y fait naître un précipité de belle couleur foncée, et la teinture de noix de galle un précipité noir. A l'état neutre, les dissolutions de ces sels ont une couleur rouge brunâtre foncée, qui disparaît et passe au jaune clair, quand on y ajoute un excès d'acide. Les alcalis les précipitent complètement, et les précipités sont d'un rouge brun. Par l'ébullition avec une grande quantité d'eau, les sels ferriques neutres sont décomposés; il se précipite un soussel, et la liqueur devient fortement acide.

Les sels ferriques et ferreux se combinent fréquemment entre eux pour former des sels doubles; ces derniers sont noirs, bleus ou verts, suivant le nombre différent d'atomes qui y entrent. *Barreswill* a cherché à démontrer que les sels dans lesquels 3 atomes d'un sel ferreux se trouvent combinés avec 2 atomes d'un sel ferrique, sont généralement bleus; c'est ainsi que, comme on sait, 3

atomes de cyanuré fer-reux avec 2 atomes de cyanure ferrique donnent la combinaison bleue qui a reçu le nom de *bleu de Prusse*.

A. Sels haloïdes de fer.

Chlorures de fer. a. Chlorure ferreux (proto-muriate de fer), Fe Cl. On l'obtient à l'état anhydre en faisant passer du gaz acide chlorhydrique, à une température élevée et à l'abri du contact de l'air, sur du fil de fer roulé en peloton ; il se dégage alors du gaz hydrogène, et un sel blanc se dépose en petits cristaux cubiques sur le fer, ou, quand la chaleur est très-forte, ce sel, qui est le chlorure qu'il s'agissait de préparer, se sublime contre les parties moins chaudes de l'appareil. Au contact de l'air, il se décompose en produisant de l'oxyde et du chlorure ferriques ; ce dernier corps est rouge, et beaucoup plus volatil que le chlorure ferreux. On l'obtient, en outre, en chauffant un mélange de sel ammoniac avec de la limaille de fer très-fine.

On obtient ce même chlorure, par la voie humide, en dissolvant du fer dans de l'acide chlorhydrique ; la dissolution s'opère avec violence et produit un liquide vert clair, d'où se déposent, pendant le refroidissement, de beaux cristaux de même couleur, avec 36,6 pour cent ou 4 atomes d'eau de cristallisation. A une température élevée, ce sel fond dans son eau de cristallisation ; si l'application de la chaleur a lieu à l'abri du contact de l'air, l'eau se dégage, et laisse une masse saline blanche ; mais si l'accès de l'air n'est pas interdit, il se forme du chlorure ferrique, qui se dégage avec l'eau, et il reste une masse saline contenant un sel basique vert foncé, fusible, et cristallisé en écailles. Ce sel est décomposé par l'eau ; le chlorure ferreux se dissout, et il reste de l'oxyde ferreux, qui s'oxyde très-rapidement, et passe successivement à l'état d'oxyde vert et à celui d'oxyde jaune hydraté.

Le chlorure ferreux est très-soluble dans l'eau ; le sel anhydre s'y combine avec dégagement de chaleur. Il est également soluble dans l'alcool. Les dissolutions attirent peu à peu l'oxygène atmosphérique, déposent un souschlorure ferrique rouge jaune, prennent insensiblement une couleur jaune foncée, et contiennent alors une combinaison de chlorure ferreux et de chlorure ferrique. Ce sel est employé en médecine.

Le *chlorure ferreux* et l'*oxyde nitrique*, Fe Cl + N, forment,

à l'état dissous, un liquide contenant, sur 100 parties de chlorure, 10,7 parties d'oxyde. On n'a pas essayé de produire ce composé à l'état solide, bien qu'il soit probable que le sel cristallisé absorberait le gaz.

Chlorure ferroso-potassique, $KCl + FeCl$. On l'obtient en mêlant ensemble les dissolutions concentrées et chaudes des deux sels et laissant la liqueur se refroidir, ou en la concentrant davantage à une douce chaleur. Le sel forme des cristaux d'un bleu vert clair, qui contiennent de l'eau.

Chlorure ferroso-ammonique, $NH^4Cl + FeCl$. Il se produit de la même manière. On l'obtient aussi en faisant bouillir une dissolution concentrée de sel ammoniac avec de la limaille de fer. Dans cette opération, il se dégage du gaz hydrogène, et les vapeurs d'eau entraînent de l'ammoniaque. Ce sel ressemble parfaitement au sel potassique.

Chlorure ferroso-ammoniacal. Le chlorure ferreux anhydre absorbe le gaz ammoniac, se boursoufle, et se transforme en une poudre blanche, qui abandonne l'ammoniaque quand on la chauffe. A l'air libre, le sel se décompose, en absorbant de l'eau et de l'oxygène; après la réaction, il reste un mélange de sous-chlorure ferrique et de chlorure ferroso-ammonique.

b. Chlorure ferrique (permuriate de fer), $FeCl^3$. Par la voie sèche, on l'obtient en faisant passer du chlore sur du fer doucement chauffé : il s'allume et brûle, pour former le chlorure ferrique anhydre, qui se sublime en feuilles noires d'un éclat presque métallique, ou en cristaux lamellaires. Par la voie humide, on peut se procurer ce sel en dissolvant, à l'aide de la digestion, l'oxyde ferrique rouge dans l'acide chlorhydrique concentré, ou en mêlant le sel ferreux avec une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à la moitié du chlore que le sel renferme, faisant bouillir le mélange et y ajoutant de petites portions d'acide nitrique, tant que l'addition de cet acide produit un dégagement de gaz oxyde nitrique. Évaporée jusqu'à consistance de sirop, la dissolution donne, par le refroidissement, de beaux cristaux rouges, qui attirent l'humidité de l'air avec la plus grande facilité.

Mohr a indiqué le moyen suivant pour préparer économiquement le chlorure ferrique officinal. On dissout l'oxyde ferrique naturel, appelé hématite, dans de l'acide chlorhydrique concentré ordinaire, qu'on sature à la fin par l'ébullition avec l'oxyde; puis on

laisse la liqueur se clarifier. On décante ensuite la partie limpide, et on l'évapore jusqu'à consistance d'un sirop peu épais, qu'on place dans un endroit frais et humide, par exemple dans une cave; et on couvre bien le vase, pour empêcher la poussière d'y tomber. Au bout de quelques jours, le sel commence à cristalliser, et cette action dure plusieurs semaines, jusqu'à ce que toute la masse se soit prise en cristaux. Le repos et le refroidissement ne sont cependant pas ici la cause commune de la cristallisation; elle tient plutôt à ce que le sel, amené à consistance sirupeuse, et contenant une petite quantité d'eau de cristallisation, est déliquescent; mais à mesure qu'il absorbe plus d'eau à l'air, il forme un sel cristallisé non déliquescent. Pour avoir des cristaux réguliers, on verse de temps en temps l'eau mère, pour la faire de nouveau cristalliser, et on laisse le sel déjà cristallisé s'égoutter avant de le soustraire à l'air de la cave. On le conserve ensuite dans un flacon bouché à l'émeri. Les cristaux contiennent 12 atomes ou 40 pour cent d'eau. Dans l'appareil dessiccateur, sur l'acide sulfurique, ce sel perd de l'eau, et se change de nouveau en une masse sirupeuse coulante, où se forment peu à peu d'autres cristaux de couleur plus rouge; ces cristaux constituent le sel déliquescent mentionné en premier lieu, et renferment, d'après *Fritzsche*, 5 atomes ou 21,67 pour cent d'eau. Pour éviter la perte de temps qu'entraîne la cristallisation par la méthode de *Mohr*, *Gobley* recommande de ne pas pousser l'évaporation de la liqueur aussi loin, mais d'en verser de temps en temps une goutte dans une capsule de porcelaine froide, et si la goutte se solidifie par le refroidissement, de verser la liqueur pour la faire cristalliser. Comme les cristaux s'attachent facilement au vase de porcelaine, on le frotte avec une toile imbibée d'huile, on y verse la solution, et on y adapte un couvercle; au bout de 24 heures, on obtient une couche de sel cristallisé; on la retire, on la casse, et on la conserve dans un vase de verre bien fermé. Chauffé jusqu'au rouge dans des vases distillatoires, ce sel donne d'abord de l'acide chlorhydrique liquide, contenant un peu de chlorure ferrique neutre et anhydre, et il reste dans la cornue un souschlorure ferrique en lames brunes, brillantes et larges. Des vapeurs aqueuses et des vapeurs de chlorure ferrique se décomposent réciproquement à une température élevée; il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure ferreux, qui conservent la forme gazeuse,

et il se dépose de l'oxyde ferrique cristallisé sur les corps voisins. (Voir tome II, page 668.)

Le chlorure ferrique se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Si l'on agite un mélange d'éther et d'une dissolution concentrée de ce sel dans l'eau, l'éther s'empare d'une partie du sel ferrique, et devient d'un jaune d'or. A la lumière directe du soleil, il perd sa couleur, mais il la reprend à l'ombre. Cette dissolution porte, dans les officines, le nom de *teinture nervine de Bestuscheff* (Bestuscheff's Nerventinctur), lorsqu'elle contient en même temps de l'alcool. Par l'action de la lumière du soleil sur la solution éthérée du chlorure ferrique, ce dernier se décompose : il se précipite du chlorure ferreux dans la solution concentrée, où le sel cristallise ensuite. La solution ne se rétablit pas dans l'obscurité, mais l'éther se colore en jaune, par suite de l'action décomposante qu'y exerce le chlore. La liqueur devient acide, et la coloration jaune est due à un nouveau sel qui s'est formé. Si l'action du soleil a été suffisamment prolongée, la liqueur ne contiendra plus de fer. La solution alcoolique subit la même altération dans des circonstances semblables; mais comme le chlorure ferreux y est soluble, il ne se dépose pas. Lorsque le chlorure ferreux récemment formé se trouve dans un certain rapport avec le chlorure ferrique non décomposé, la liqueur a une coloration bleue, qui disparaît à mesure que ce rapport change. — On obtient un précipité de *chlorure ferrique basique* quand on laisse exposée à l'air une dissolution de chlorure ferreux. C'est une poudre rouge jaune qui, après la dessiccation, ressemble parfaitement à l'hydrate ferrique; sa composition est inconnue. On obtient une combinaison basique soluble en mêlant une solution de chlorure ferrique avec de l'hydrate ferrique récemment précipité, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se dissoudre. Le liquide rouge foncé qui se produit n'est pas transparent à l'état concentré; il n'est troublé ni par la dilution, ni par l'ébullition; mais il suffit d'y faire dissoudre un sel ou d'y ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pour y occasionner un précipité. Ce sel perd sa solubilité par la dessiccation. *Phillips* admet qu'il contient 1 atome de chlorure ferrique et 4 atomes d'oxyde ferrique, $= \text{Fe Cl}^3 + 4\text{Fe}$. Comme cependant il est impossible de précipiter l'oxyde ferrique de ses dissolutions sans que cet oxyde entraîne une portion d'acide ou une portion du corps précipitant, suivant que celui-ci est en quantité

insuffisante pour précipiter tout l'oxyde, ou qu'on l'a ajouté en excès, la dissolution saturée analysée par *Phillips* n'a pu être débarrassée d'un chlorure du corps précipitant. A une température très-élevée, il se décompose; du chlorure ferrique neutre se sublime, et il reste de l'oxyde ferrique.

Le *chlorure ferrico-potassique*, $= 2KCl + FeCl^3 + 2H$, et le *chlorure ferrico-ammonique*, $= 2AmCl + FeCl^3 + 2H$, s'obtiennent, suivant *Fritzsche*, lorsqu'on mêle une solution de chlorure potassique ou de chlorure ammonique avec une solution de chlorure ferrique en excès, et évaporant le mélange jusqu'à cristallisation. Les deux sels se déposent ainsi en cristaux parfaitement réguliers, hémitropiques, rouges de pourpre. Dissous dans l'eau pure, ils se décomposent, de telle façon que, par l'évaporation de la liqueur, il se cristallise d'abord la plus grande partie du chlorure alcalin, puis une petite quantité du sel double, et il ne reste à la fin que du chlorure ferrique dans l'eau mère. Le chlorure ammonique, s'il cristallise dans une liqueur contenant un peu de chlorure ferrique, absorbe souvent une portion du sel double comme matière colorante. Il forme de beaux cristaux cubiques, rouge rubis, qui, malgré l'intensité de leur couleur, contiennent tout au plus deux pour cent de chlorure ferrique; en les dissolvant et les faisant cristalliser de nouveau, ils donnent du sel ammoniac pur, et la petite quantité de fer qu'ils renferment reste dans la dissolution.—Dans les pharmacies, on prépare un sel jaune avec du sel ammoniac et de la limaille de fer; le mélange humecté est exposé pendant quelques jours à l'action de l'air, puis séché et sublimé dans un matras de verre. Ce sel consiste principalement en un sel double de chlorure ferreux, mais il contient en même temps une portion de chlorure ferrique, qui le colore en jaune. On l'appelle *sel ammoniac martial*. La pharmacopée suédoise prescrit de mêler les dissolutions des deux sels, et de les sécher en les remuant sans cesse.

Le chlorure ferrique anhydre absorbe le gaz ammoniac, avec lequel il produit une masse rouge, qui se dissout sans trouble dans l'eau. Cette masse se décompose, par la chaleur, en un sel double neutre, qui se sublime, et en chlorure ferreux, qui reste. D'après *H. Rose*, elle contient 9,66 pour cent d'ammoniaque, $= FeCl^3 + NH^3$.

Le chlorure ferrique ne se combine pas avec le gaz phosphore

hydrique; ces corps se décomposent mutuellement, et l'on obtient du phosphure de fer, FeP , et de l'acide chlorhydrique.

Bromures de fer. a. Bromure ferreux, FeBr . On le prépare en traitant le brôme par un excès de fer, soit par la voie humide, soit par la voie sèche. A l'état anhydre, ce sel est d'un jaune clair, très-fusible, cristallin et lamelleux après le refroidissement; il se dissout dans l'eau, qui en prend une teinte verdâtre peu sensible, et cristallise, par le refroidissement de la dissolution chaude et concentrée, en cristaux verdâtres, qui contiennent de l'eau. A l'air, une partie du fer s'oxyde, et la dissolution dépose du bromure ferrique basique, sous forme d'une poudre jaune.

b. Bromure ferrique, FeBr^3 . On l'obtient en faisant passer de la vapeur de brôme sur du fer chaud. Le sel se sublime en cristaux d'un rouge foncé, qui se dissolvent en rouge dans l'eau. On obtient la même dissolution en traitant le fer, par la voie humide, par un excès de brôme. En versant dans cette dissolution une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout le fer, il s'en sépare du bromure ferrique basique. Il est dissous tant par l'alcool que par l'éther.

Iodures de fer. a. Iodure ferreux, FeI . Il se dissout aisément dans l'eau. La dissolution est d'un vert pâle, et donne, après l'évaporation, un sel qui ressemble parfaitement au chlorure. Il contient aussi 4 atomes ou 18,8 pour cent d'eau de cristallisation. Par une forte évaporation, la solution se prend, pendant le refroidissement, entièrement en masse, mais qui renferme, d'après *Wittstein*, la même proportion d'eau. Le sel a une si grande tendance à s'oxyder, qu'il faut évaporer la liqueur dans une cornue tubulée, par laquelle on fait passer du gaz hydrogène, afin qu'il ne soit pas souillé de sousiodure ferrique. Le sel cristallisé est déliquescant à l'air. On le prépare souvent sous forme soluble pour l'usage des pharmacies; à cet effet, on mêle l'iode dans l'eau avec un excès de limaille de fer. Le mélange s'échauffe et devient d'abord brun par l'iodure ferrique qui s'est formé, et qui, absorbant de plus en plus de fer, passe à l'état d'iodure ferreux. La liqueur est alors devenue incolore, avec une teinte vert bleu. Décomposée par un carbonate alcalin, cette liqueur peut aussi servir à la préparation de l'iodure potassique ou sodique.

b. Iodure ferrique, FeI^3 . Sa dissolution dans l'eau est d'un rouge jaunâtre; il forme, dans les mêmes circonstances que le chlorure

ferrique, un sel avec excès de base, qui donne de l'eau et de l'iode quand on le soumet à la distillation. Le résidu qu'on trouve dans la cornue est légèrement attirable à l'aimant.

Fluorures de fer. a. Fluorure ferreux, FeF . Le meilleur moyen de le préparer est de dissoudre le fer dans l'acide fluorhydrique. A mesure que l'acide se sature, le sel se dépose en petits cristaux blancs, qui, à l'air, deviennent d'un jaune pâle, et paraissent être des tables carrées. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, et se dissout plus facilement quand l'eau contient de l'acide libre. Il renferme de l'eau combinée, et se décompose quand on le chauffe rapidement jusqu'au rouge; mais si on le dépouille préalablement de son eau, il ne se décompose plus.

Fluorure ferroso-potassique, $\text{KF} + \text{FeF}$. Il forme un sel soluble, qui cristallise, pendant l'évaporation, en cristaux grenus ayant une teinte verdâtre à peine sensible.

b. Fluorure ferrique, FeF^3 . On l'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans l'acide fluorhydrique. La dissolution est incolore, même quand elle est saturée. Par l'évaporation, elle donne un sel cristallin couleur de chair pâle, d'une saveur douce et astringente. Ce sel se dissout avec lenteur, mais complètement; en ajoutant de petites portions d'ammoniaque à la dissolution, celle-ci ne passe pas par différentes nuances de rouge, comme il arrive aux oxydes et au chlorure ferriques. L'ammoniaque décompose ce sel, et produit dans sa dissolution un précipité jaune de *fluorure ferrique basique*, auquel un excès d'ammoniaque n'enlève pas le fluor. En se desséchant, il devient d'un jaune rouge et pulvérulent.

Fluorure ferrico-potassique. Il forme deux sels doubles, dont l'un est produit quand on verse goutte à goutte le fluorure ferrique dans le fluorure potassique; l'autre, quand le fluorure potassique est versé dans la dissolution du fluorure ferrique. Ces deux sels sont incolores, cristallins, et solubles dans l'eau jusqu'à un certain point, en sorte que quand on se sert, pour les obtenir, de dissolutions bouillantes, ils forment, par le refroidissement de la liqueur, de petits cristaux. Dans le sel qui se forme quand le mélange des dissolutions contient un excès de fluorure potassique, le fer et le potassium contiennent la même quantité de fluor, $= 3\text{KF} + \text{FeF}^3$; tandis que, dans le sel qui a pris naissance dans une liqueur contenant un excès de fluorure ferrique, le fer con-

tient une fois et demie autant de fluor que le potassium, $= 2K F + Fe F^3$.

Fluorures de silicium et de fer. a. Fluorure silico-ferreux, $= 3Fe F + 2Si F^3$. On le prépare en dissolvant de la limaille de fer dans l'acide hydrofluosilicique, et laissant évaporer la liqueur, à la température ordinaire, dans un vase de fer plat. Ce sel est si soluble, et son point de cristallisation est si près de la dessiccation complète, qu'il est difficile d'en avoir des cristaux, si l'on n'opère pas sur de grandes masses. Le sel cristallise alors en prismes hexagonaux réguliers, d'un vert bleuâtre, qui prennent une forme plus régulière et une couleur plus pâle, quand on les redissout, et qu'on les fait cristalliser une seconde fois.

b. Fluorure silico-ferrique, $Fe F^3 + 2Si F^3$. On l'obtient en saturant de l'acide hydrofluosilicique par l'hydrate ferrique. La dissolution est peu colorée, et donne, quand on l'évapore, une gelée jaunâtre, qui se transforme, par la dessiccation complète, en une masse gommeuse, demi-transparente, tirant sur la couleur de chair; cette masse se redissout complètement dans l'eau.

Fluorure titanico-ferrique. En mêlant les deux sels, on obtient le sel double à l'état de dissolution jaune, qui donne, par l'évaporation, un sirop jaune, et à la fin une masse saline jaune pâle, cristalline, qui se décompose quand on la traite par l'eau.

Cyanure ferreux (prussiate de protoxyde), $Fe Cy$. Pour l'obtenir à l'état de pureté, *Robiquet* indique le procédé suivant: On verse de l'eau saturée de gaz sulfide hydrique sur du bleu de Prusse qui vient d'être précipité et qui a été bien lavé, et on conserve le mélange pendant quelques jours dans un flacon bien bouché. Le sulfide hydrique fait passer au blanc la couleur bleue, et il se forme peu à peu de petits cristaux jaunes, qui bleuissent rapidement à l'air. En répétant cette expérience, je n'ai obtenu qu'une masse blanche, et la liqueur s'est trouvée contenir de l'acide cyanhydrique. On obtient également du cyanure ferreux en chauffant doucement du cyanure ferroso-ammonique dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne sublime plus de cyanure ammonique. Le cyanure ferreux reste dans la cornue sous forme d'une poudre grise jaunâtre, qui est verdâtre quand l'air n'a pas été parfaitement exclu. Le cyanure ferreux préparé par ce moyen se conserve sans se transformer en bleu de Prusse. Le précipité blanc qu'on obtient en traitant la solution d'un sel ferreux par une solution

de cyanure ferroso potassique, renferme toujours en combinaison chimique une partie de cyanure de potassium.

A. *Sels doubles formés par le cyanure ferreux.* Cette classe de cyanures doubles a été connue et étudiée longtemps avant qu'on soit parvenu à déterminer de quelle manière ses éléments s'y trouvent unis. Le cyanure ferreux possède la propriété de former, avec les cyanures de la plupart des corps connus, des combinaisons tant solubles qu'insolubles.

Cette classe de cyanures offre des propriétés générales, que je vais décrire avant de faire l'histoire particulière de chaque cyanure. Leur composition est telle, qu'un atome de cyanure ferreux est combiné avec 2 atomes de l'autre combinaison du cyanogène, si celle-ci est un cyanure contenant un double atome de cyanogène; mais 3 atomes de cyanure ferreux sont unis à 2 atomes de l'autre combinaison, dès que celle-ci renferme 3 doubles atomes de cyanogène; par exemple, le cyanure ferroso-potassique $\equiv 2K\text{Cy} + \text{Fe}\text{Cy}$, le bleu de Prusse $\equiv 2\text{Fe}\text{Cy}^3 + 3\text{Fe}\text{Cy}$. Ceux qui sont produits par les radicaux des alcalis et des terres alcalines se dissolvent dans l'eau, cristallisent, et perdent leur eau de cristallisation dans un endroit chaud ou dans le vide. Ceux, au contraire, qui sont formés par les radicaux de terres et par les métaux proprement dits, sont pour la plupart insolubles, et n'abandonnent pas toute leur eau avant d'être décomposés par la chaleur. Soumis à la distillation, les cyanures nommés les premiers ne se décomposent qu'avec lenteur; du gaz nitrogène se dégage, et le cyanure ferreux se décompose en laissant un quadricarbure de fer, tandis que l'autre cyanure n'est pas décomposé. Les cyanures formés par les métaux dont les oxydes ne sont pas réduits par la simple chaleur, sont décomposés par la distillation, et donnent des carbures doubles, en produisant le phénomène de lumière dont il a été question à l'occasion du carbure de fer (t. II, pag. 693). Quant aux cyanures des métaux nobles, leur cyanogène se dégage sans être décomposé, et le métal noble reste mêlé avec le quadricarbure de fer. Dans ces combinaisons, le cyanure ferreux n'est décomposé ni par les alcalis, ni par le gaz sulfure hydrique; en un mot, la présence du fer dans ces composés ne peut être démontrée que par les réactifs qui détruisent le cyanure double, en oxydant les bases. Les cyanures doubles solubles sont décomposés par les acides concentrés, surtout à l'aide de la cha-

leur; il se précipite du cyanure ferreux sous forme d'une poudre blanche qui bleuit à l'air, et il se dégage de l'acide cyanhydrique. Les cyanures insolubles, au contraire, résistent beaucoup mieux à l'action décomposante des acides. La plupart d'entre eux se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré sans se décomposer, et tous se combinent avec cet acide, même quand ils n'en sont pas dissous, en perdant leur couleur, et se gonflant de manière à produire une masse semblable à de la colle d'amidon. La dissolution est incolore; et quand on la laisse à l'air libre, il cristallise une combinaison du cyanure avec l'acide sulfurique, à mesure que le dissolvant attire de l'humidité. Cette combinaison peut être obtenue à l'état isolé; il suffit pour cela de poser la masse sur une brique qui absorbe l'acide adhérent. Ces composés doivent être considérés comme analogues aux combinaisons que forment l'acide sulfurique anhydre et l'acide chromique avec les chlorures. Le cyanure double sépare de l'eau de l'acide sulfurique, et s'y substitue. L'eau ainsi séparée se combine avec une autre partie de l'acide pour former H^2S , qui sert à dissoudre le composé, et qui, en absorbant à l'air une plus grande quantité d'eau, perd la propriété de maintenir en dissolution le sulfate de cyanure double, qui se dépose. Quand ces dissolutions dans l'acide sulfurique sont mêlées avec une plus grande quantité d'eau, le cyanure double se sépare sans être combiné avec de l'acide sulfurique, et se décompose, s'il est soluble, ou se précipite avec sa couleur et ses caractères primitifs, s'il est insoluble. Si l'on chauffe la dissolution dans l'acide sulfurique, elle se décompose; les métaux se combinent à l'état oxydé avec l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et du gaz nitrogène, et une grande partie de l'acide se trouve saturée d'ammoniaque, formée par le nitrogène du cyanogène et l'hydrogène de l'eau. Si l'on continue à chauffer, le sel ammoniac se décompose aussi, et l'on obtient du gaz acide sulfureux et du gaz nitrogène.

Je vais maintenant décrire les cyanures doubles qui offrent le plus d'intérêt; mais je décrirai auparavant la combinaison du cyanure ferreux avec l'acide cyanhydrique, espèce de cyanure ferreux acide, qui constitue en quelque sorte le type de ces cyanures doubles. En effet, lorsque l'hydrogène qui s'y trouve est échangé contre 1 équivalent de métal, par exemple, lorsque l'hydrogène de l'acide cyanhydrique forme de l'eau avec l'oxygène d'un oxyde

métallique et que le métal s'unit au cyanogène, il se produit, par la combinaison réciproque des métaux respectifs, un cyanure double de la classe de ceux dont il est ici question ; et il n'y a qu'un petit nombre de combinaisons jusqu'à présent connues avec le cyanure ferreux qui s'éloignent de cette classe de composés.

1. *Cyanure ferroso-hydrique* (cyanure ferreux acide, acide prussique ferruré), $= 2\text{H Cy} + \text{FeCy}$. *Porret*, qui découvrit ce corps, l'obtint en mêlant 1 atome de cyanure ferroso-potassique avec 2 atomes d'acide tartrique dans de l'alcool hydraté, et triturant ce mélange jusqu'à ce que le potassium en fût changé en bitartrate potassique ; le cyanure ferroso-hydrique, mêlé d'une très-petite quantité du sel acide, restait en dissolution. On peut aussi l'obtenir en traitant une solution concentrée de cyanure ferroso-potassique par l'acide hydrofluosilicique, qui précipite le potassium et cède son hydrogène au cyanogène auparavant combiné avec le potassium, ou mieux encore en décomposant exactement le cyanure ferroso-barytique par de l'acide sulfurique étendu, ou bien en décomposant du cyanure ferroso-plombique par le sulfide hydrique, qui cède son hydrogène au cyanogène, pendant que le plomb s'unit au soufre. L'excès de sulfide hydrique peut être chassé par évaporation, ou être enlevé par de petites portions de cyanure ferroso-plombique. La solution, obtenue par l'une de ces méthodes, peut être évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique : le cyanure ferroso-hydrique reste sous forme d'une masse blanche non cristallisée. Cependant la préparation de ce composé intéressant a été extrêmement facilitée par la découverte de *Posselt*, qui constata que la solution aqueuse du produit est précipitée par l'éther, dont l'addition diminue aussi considérablement la solubilité dans l'alcool. *Posselt* indique le moyen suivant pour préparer le cyanure ferroso-hydrique : On dissout le cyanure ferroso-potassique dans l'eau, on fait bouillir la solution jusqu'à ce que tout l'air en soit chassé, et on la laisse refroidir dans un flacon qui en soit complètement rempli et bien fermé. On mêle la solution refroidie dans un plus grand flacon, avec de l'acide chlorhydrique également privé d'air par l'ébullition, et on en ajoute une quantité suffisante pour convertir le potassium du sel employé en chlorure potassique. On y ajoute ensuite de l'éther, dont quelques gouttes suffisent, et on agite le mélange. Dès que l'eau a dissous l'éther, le cyanure ferroso-hydrique se précipite sous forme d'é-

cailles blanches ; et si la solution est un peu concentrée, elle se prend en une bouillie. L'éther n'exerce ici d'autre effet que de séparer le cyanure ferroso-hydrique, en tant qu'il est insoluble dans les liquides étherés. On recueille le précipité sur un filtre, on le presse, on le dissout dans très-peu d'alcool, on traite la solution par une petite quantité d'acide sulfurique, qui précipite du sulfate potassique, dans le cas où quelques traces de sel potassique auraient échappé à la décomposition. On filtre ensuite la solution sirupeuse, s'il en est besoin, et on la précipite par l'éther, qui doit être alors ajouté en plus grande quantité ; on lave ensuite le précipité avec un mélange d'alcool et d'éther, et on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Dans cet état, c'est une poudre blanche, qui tire quelquefois un peu sur le jaune. Si on le renferme immédiatement dans un flacon sec, de manière à le garantir de l'humidité de l'air, on pourra le conserver longtemps sans altération. Il supporte, dans cet état, une température de $+ 100^{\circ}$ sans changer de composition. Un peu au-dessous de cette température, il se décompose : il passe de l'acide cyanhydrique à la distillation, et il reste du cyanure ferreux. A une température élevée brusquement, on obtient aussitôt du cyanure ammonique et un résidu de carbure de fer. Exposé à l'air, il absorbe de l'eau, commence à exhaler une odeur d'acide cyanhydrique, et à bleuir par suite du bleu de Prusse qui se forme, parce que l'hydrogène de l'acide cyanhydrique s'oxyde pour donner naissance à de l'eau, tandis que le cyanogène s'unit à une partie du cyanure ferreux, pour passer à l'état de cyanure ferrique. Il ne reste à la fin que du bleu de Prusse.

Le cyanure ferroso-hydrique a une saveur acide, et rougit le papier de tournesol. Il est très-soluble dans l'eau, et se conserve très-bien en solution aqueuse à l'abri du contact de l'air. Mais peu à peu il se précipite du cyanure ferreux, et la liqueur renferme de l'acide cyanhydrique libre. Par l'ébullition dans une cornue, il se dégage de l'acide cyanhydrique, entraîné par les vapeurs d'eau, pendant qu'il se dépose du cyanure ferreux. En évaporant une solution concentrée à une douce chaleur dans une capsule plate, on peut l'obtenir en petits cristaux incolores de forme prismatique. Ces cristaux contiennent, dit-on, 1 atome ou 8,4 pour cent d'eau chimiquement combinée. Par l'évaporation dans le vide, il reste sans indice de cristallisation, et ressemble à une terre blan-

che. Il se dissout en bien plus grande quantité dans l'alcool; et en évaporant cette solution dans le vide, on l'obtient en cristaux compactes, jaunâtres, mamelonnés. Sa solution aqueuse a une saveur semblable à celle du vinaigre, et ne passe pas pour vénéneuse. Elle décompose les carbonates avec effervescence, en formant avec eux des cyanures doubles. Le cyanure ferroso-hydrique se combine avec l'acide sulfurique, ainsi que nous l'avons dit plus haut des cyanures doubles en général, sans qu'il y ait dégagement d'acide cyanhydrique; et si la solution dans l'acide sulfurique attire peu à peu l'humidité de l'air, la combinaison avec l'acide se séparera sous forme de poudre. Elle se dissout ensuite dans l'eau qu'on y ajoute.

Le cyanure ferroso-hydrique se compose de :

	Équivalents.	Centièmes.
Acide cyanhydrique.. 2		50,48
Cyanure ferreux.... 1		49,52

Poids atomique, = 1356,60. On ne s'est pas accordé sur la manière dont il faut considérer la composition de ce corps. *Porret* le considérait comme un acide dans lequel le fer entrerait comme un élément, et il le décrivait sous le nom anglais de *ferruretted chyzic acid* (*c*, *hy* et *az*, dans le mot *chyzic*, étant les initiales de carbone, hydrogène, azote). *Gay-Lussac* le regardait comme un hydracide dont le radical serait formé de fer, de carbone et de nitrogène, et qu'il appela *cyanoferre*; d'où il forma les noms d'*acide cyanoferrique* et de *cyanoferrates*. *Liebig*, et plusieurs autres, partagent cette manière de voir.

La saveur et les propriétés acides que possède le cyanure ferroso-hydrique à un plus haut degré que l'acide cyanhydrique libre, semblent venir à l'appui de cette dernière opinion. Mais si nous considérons que les mêmes sels qu'on obtient en saturant cet acide par les bases, se produisent aussi par l'union directe du cyanure ferreux avec les cyanures de potassium, de baryum, de calcium, etc., la question n'est plus douteuse; on voit, en effet, que l'affinité marquée du cyanure ferreux pour d'autres cyanures augmente considérablement le caractère électro-négatif de l'acide cyanhydrique à l'égard des bases, c'est-à-dire que le composé acquiert par là des propriétés acides plus décidées qu'il n'aurait sans cela. Ce composé est du même genre que les sursels que l'acide fluorhydrique forme, soit avec les fluorures potassique, sodique, am-

monique, soit avec les fluorides de plusieurs métaux, par exemple les acides hydrofluotantalique, hydrofluosilicique, hydrofluotitanique.

2. *Cyanure ferroso-potassique* (prussiate de potasse, sel de sang lixiviel), $2K\text{ Cy} + Fe\text{ Cy}$. Cette combinaison se prépare en grand. Sa fabrication se rattache ordinairement à celle du sel ammoniac. On carbonise des matières animales exemptes d'os, par exemple, du sang desséché, du vieux cuir, des ongles, de la corne, de la chair desséchée d'animaux morts, etc., dans les cylindres de fonte habituellement destinés à la préparation du sel ammoniac. On obtient ainsi un liquide ammoniacal, qui passe à la distillation, et dont on retire ensuite du sel ammoniac; il reste un charbon très-nitrogéné, qu'on emploie pour la préparation du cyanure potassique. On mêle 65 parties de ce charbon très-intimement avec 2 parties de limaille de fer; puis on fait fondre 75 parties de potasse dans une chaudière de fer, et on chauffe assez fortement pour que la masse ne se solidifie pas, lorsqu'on y ajoute le mélange charbonneux par petites portions. Après que la potasse a été suffisamment chauffée, on y introduit le mélange charbonneux, et on l'agite avec un crochet de fer attendant au vase de fusion. La masse se boursoufle et déborde, si l'on ne s'y oppose pas par une nouvelle addition de charbon et par une agitation continue; on répète ainsi l'opération jusqu'à ce que tout soit ajouté au mélange. Les gaz qui se dégagent, mêlés de beaucoup de potassium, s'allument et brûlent avec une forte flamme. Vers la fin, la masse ne se boursoufle plus et forme un liquide épais. Après que le dégagement de gaz a cessé, on introduit la masse, avec une écuelle de fer, dans un autre vase de fer, pour la laisser refroidir, et on remplit de nouveau la chaudière. Chaque opération dure environ 6 heures. La masse est brisée en morceaux de la grosseur du poing; on les dissout dans l'eau qui a servi d'eau de lavage dans l'opération précédente, et dont la température ne doit pas dépasser $+95^{\circ}$; on abandonne la solution au repos pour la laisser se clarifier, on soutire la partie liquide, on l'évapore à une température qui ne doit pas dépasser $+95^{\circ}$, pour l'amener au poids spécifique de 1,27, et on la verse pour la faire cristalliser. Au bout de quelques jours, on décante l'eau mère, on l'évapore pour l'amener à une densité de 1,49, et, après qu'elle a déposé ses cris-

taux, on l'emploie, avec une plus grande quantité de potasse, pour une nouvelle opération.

Par la fusion, le charbon réduit la potasse à l'état de potassium, qui se combine avec tout le cyanogène qu'on peut retirer du charbon nitrogéné. Le fer qu'on y ajoute n'occasionne pas cependant la formation du cyanure ferreux, car celui-ci ne pourrait exister à cette température; mais cette formation a lieu lorsqu'on dissout la masse solidifiée dans l'eau: une partie du cyanogène uni au potassium se combine avec le fer, pendant que, suivant *Liebig*, le potassium s'oxyde pour former de la potasse aux dépens de l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène, ou aux dépens de l'air; il se produit ainsi du cyanure ferroso-potassique et de l'hydrate potassique. Si l'on ne mêle pas le charbon avec du fer, mais qu'on ajoute, pendant le traitement de la masse calcinée, de l'oxyde ferrique pulvérisé, celui-ci cédera, sans dégagement gazeux, son oxygène à une partie de potassium, et prendra du cyanogène en remplacement. Par l'addition du sulfure de fer, il se produit un échange analogue: on obtient du sulfure potassique en solution. On a remarqué que les vaisseaux de fer où se fait la combustion se corrodent et se détruisent à la fin; mais ceci doit tenir à une autre cause qu'à l'union du fer avec le cyanogène.

Le sel, qu'on obtient d'abord cristallisé, est redissous dans l'eau et soumis à une nouvelle cristallisation. Il est versé dans le commerce sous forme de beaux cristaux jaunes réguliers; mais ces cristaux sont d'ordinaire tellement souillés de sulfate potassique, qu'on ne doit pas les employer pour des recherches chimiques, à moins de les purifier préalablement. On atteint le plus promptement ce but en dissolvant le sel dans l'eau, et précipitant la solution, avec précaution, par l'acétate ou par le chlorure barytique; puis on sépare le sulfate barytique par le filtre, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation, ou on la précipite par l'alcool, et on lave le précipité par le même liquide.—En petit, on prépare ce sel avec du bleu de Prusse pur, qu'on réduit à cet effet en poudre fine, et qu'on fait bouillir avec du carbonate ou du bicarbonate ou de l'hydrate potassique. Le bleu de Prusse, qui est une combinaison de cyanure ferreux et de cyanure ferrique, est alors décomposé de telle sorte que le fer du cyanure ferrique s'oxyde aux dépens de la potasse, et cède son cyanogène au po-

tassium, tandis que le cyanure ferreux se combine avec le cyanure potassique produit. Pendant que le mélange bout, on y ajoute de petites quantités de bleu de Prusse en poudre fine, jusqu'à ce que la portion mise la dernière ne soit plus altérée après quelques moments d'ébullition. La potasse est alors saturée. En évaporant la dissolution à une douce chaleur, le cyanure ferroso-potassique cristallise en grandes tables rectangulaires d'un jaune citron pur. Il a très-souvent les arêtes tronquées, et forme alors des cristaux à plusieurs faces. Il se compose, en centièmes, de 61,948 parties de cyanure potassique, 25,261 parties de cyanure ferreux, et 12,791 parties ou 3 atomes d'eau. Si la couleur du sel est impure, on le fait effleurir à l'aide de la chaleur, et on le chauffe dans une cornue jusqu'à ce qu'il entre en fusion; les matières colorantes étrangères sont alors détruites. Si le sel contient un excès d'alcali, on peut saturer ce dernier par du vinaigre distillé, et précipiter le cyanure par l'alcool, soit de suite, soit après avoir concentré la liqueur par l'évaporation. Le précipité forme des paillettes brillantes, d'un jaune clair. En conservant ce sel dans un endroit tiède, ou en le plaçant, à la température ordinaire, dans le vide, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, il abandonne son eau de cristallisation sans perdre sa forme ni sa cohérence. A la température où le verre entre en fusion, il commence à se décomposer avec dégagement de gaz nitrogène; mais la décomposition s'opère difficilement et avec lenteur. A une température beaucoup plus élevée, elle marche plus facilement; mais quand même on essaye de brûler le sel en le calcinant dans un creuset, au contact de l'air, il est difficile de le transformer en potasse et en oxyde ferrique; car, dès que le cyanure ferreux est décomposé, le cyanure potassique résiste beaucoup à l'action de la chaleur. Si l'on mêle une dissolution de ce cyanure double avec du chlorure mercurique et qu'on fasse digérer le mélange, le potassium et le fer s'unissent au chlore, tandis que le cyanogène se combine avec le mercure. Si l'on fait digérer du cyanure ferroso-potassique avec de l'oxyde mercurique, les métaux s'oxydent aux dépens de ce dernier, la dissolution contient du cyanure mercurique et de la potasse caustique, et il se précipite de l'oxyde ferrique. Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide sulfurique concentré, dans une cornue munie d'un tube de dégagement, et qu'on chauffe doucement la solution, on obtient un vif dégagement de

gaz oxyde carbonique; ce gaz est, d'après *Fownes*, tout à fait pur, et se produit en quantité si abondante, qu'on a là le moyen le plus commode et le moins coûteux pour préparer ce gaz. Seize grammes de ce sel donnent plus de 300 pouces cubes de gaz oxyde carbonique. Le carbone du cyanogène s'oxyde aux dépens de l'eau de l'acide et du sel pour former de l'oxyde carbonique, le potassium devient potasse, et le fer devient oxyde ferrique, pendant que le nitrogène s'unit à l'hydrogène et à l'eau pour former de l'oxyde ammonique, qui se combine avec l'acide. Si, après que le dégagement du gaz oxyde carbonique commence de cesser, on chauffe un peu plus fortement la cornue, l'oxyde ferreux du sel passera à l'état d'oxyde ferrique aux dépens de l'acide sulfurique; il se développe donc du gaz acide sulfureux, et il se dépose dans le liquide une poudre saline blanche, qui est l'alun d'oxyde ferrique, ou une combinaison du sulfate ferrique, tant avec le sulfate potassique qu'avec le sulfate ammonique. La liqueur contient du sursulfate potassique et du sursulfate ammonique en dissolution.

Le cyanure ferroso-potassique est une marchandise très-souvent employée, par exemple en teinture, pour la préparation du bleu de Prusse, de l'acide cyanhydrique, du cyanure potassique, et pour préparer le cyanure aurique dans la dorure par la voie hydro-électrique.

En versant une dissolution de ce cyanure double dans une dissolution d'un sel ferreux, on obtient un précipité blanc, qu'on a généralement regardé comme du cyanure ferreux, mais dans lequel *Proust* a démontré la présence du potassium, lequel ne peut être enlevé par un acide en excès. Le précipité est donc un cyanure double, contenant, relativement au fer, beaucoup moins de potassium que le précédent. Ce sel se précipite également lorsqu'on distille une solution de cyanure ferroso-potassique avec l'acide sulfurique, pour l'employer à la préparation de l'acide cyanhydrique étendu (tome I, page 775); le cyanure potassique qui s'y trouve ne peut être enlevé par l'ébullition avec l'acide en excès. Dans cette opération, il se précipite d'ordinaire en verdâtre, ou avec une teinte bleue, par suite d'une oxydation commençante. D'après l'analyse d'*Everitt*, il se compose de $K\text{Cy} + 2\text{FeCy}$; il renferme donc le cyanure potassique combiné avec 4 fois plus de cyanure ferreux que dans le sel de sang lixiviel ordinaire. Suivant *Wackenroder*, il est $= 2K\text{Cy} + 3\text{FeCy}$, ce qui ne correspond

qu'à 3 fois plus de cyanure ferreux que dans le sel ordinaire ; mais ce chimiste y trouva en même temps du sulfate potassique, sans en déterminer la quantité. Si on laisse ce précipité en contact avec l'air, il absorbe de l'oxygène, et devient bleu quand la liqueur contenait un excès de cyanure double, ou bleu vert quand le sel de fer s'y trouvait en excès ; il se convertit ainsi en bleu de Prusse, et le potassium qu'il contient se dissout dans la liqueur, en combinaison avec une moins grande quantité de fer, c'est-à-dire, à l'état de cyanure double ordinaire.

Le cyanure ferroso-potassique forme réellement des sels triples en se combinant avec plusieurs autres cyanures doubles de fer et d'autres radicaux ; ils contiennent 1 atome des deux cyanures ; mais, dans la théorie électro-chimique, il faut les considérer comme composés d'un atome des deux sels doubles. Jusqu'ici on n'a combiné le cyanure ferroso-potassique qu'avec des cyanures doubles des radicaux des terres alcalines, du manganèse, du zinc, de l'argent, du cuivre, et avec le cyanure ferroso-ferrique ou le bleu de Prusse ; il sera question de ces sels triples en temps et lieu.

3. *Cyanure ferroso-sodique*, $2 \text{Na Cy} + \text{Fe Cy}$. On prépare ce sel comme le précédent, et ce que j'ai dit en général du sel potassique s'applique aussi au sel sodique. Ce dernier cristallise en prismes étroits à quatre pans et à sommets dièdres. Ce sel, si on le prépare tout d'un coup en quantité plus grande, forme des cristaux plus gros à plusieurs facettes, et qui ne présentent pas d'indices de rainures ; il est jaune, s'effleurit à l'air sec, et tombe en poussière. Ce sel est soluble dans $4 \frac{1}{2}$ parties d'eau froide, et dans beaucoup moins d'eau bouillante ; la dissolution cristallise pendant le refroidissement. Il contient 39 pour cent, ou 12 atomes d'eau de cristallisation.

4. *Cyanure ferroso-ammonique*, $2 \text{NH}^4 \text{Cy} + \text{Fe Cy}$. On obtient ce sel en saturant une solution de cyanure ferroso-hydrique par l'ammoniaque, ou en faisant digérer du bleu de Prusse avec un excès d'ammoniaque caustique, expérience pendant laquelle le cyanure n'est cependant pas totalement décomposé, et laisse, au contraire, une masse brune grisâtre, qui reproduit du bleu de Prusse quand on la traite par un acide. En livrant la dissolution à l'évaporation spontanée, elle dépose peu à peu des cristaux brillants d'un jaune paille, et d'une forme octaédrique régulière. Quelquefois la couleur de ces cristaux est verte, et d'autres fois il

est impossible de faire cristalliser la dissolution ; ce qui dépend, comme on le verra plus loin, de l'impureté du bleu de Prusse qu'on a employé. Je ne connais pas de moyen pour purifier dans ce cas le sel, de manière à ce qu'il cristallise. La méthode la plus sûre, pour obtenir le sel pur, est de précipiter un sel plombique par une dissolution de cyanure ferroso-potassique pur, de bien laver le précipité, et de le décomposer par le carbonate ammonique. Pour éviter l'évaporation, le sel peut être précipité par l'alcool, dans lequel il est insoluble ou peu soluble, de même que les autres cyanures doubles. Quand on évapore à l'air la dissolution de ce sel, le cyanure ammonique se volatilise peu à peu, et le cyanure ferreux se transforme, aux dépens de l'air, en bleu de Prusse, qui se précipite, et dont la couleur est bleue quand le sel était pur, ou verte quand il était impur. Si l'on conserve ce sel pendant longtemps sous forme sèche, ou qu'on le chauffe jusqu'à 40°, il éprouve le même changement et devient bleu ; mais, dans le vide, sa dissolution peut être évaporée sans subir d'altération, car, dans ce cas, le cyanure ferreux ne peut pas s'oxyder. Ce sel contient 1 atome d'eau, et, lorsqu'on le chauffe dans un appareil distillatoire, il donne du cyanure ammonique et de l'eau ; le cyanure ferreux reste, et se décompose à une température plus élevée, ainsi que j'ai dit à l'occasion du carbure de fer.

Le cyanure ferroso-ammonique et le chlorure d'ammonium s'unissent pour former un sel cristallisable. A cet effet, on dissout parties égales de cyanure ferroso-potassique et de sel ammoniac dans trois fois leur poids d'eau ; on fait bouillir quelque temps la solution, on la filtre bouillante, et on la laisse refroidir lentement. Le composé cristallise facilement en gros cristaux jaunes, réguliers, transparents, dont la forme fondamentale est un rhomboèdre aigu. Les cristaux affectent souvent cette forme, mais quelquefois aussi des formes secondaires dérivées. Le sel se compose, d'après *Bunsen*, de 23,99 parties de cyanure ferreux, de 39,92 cyanure ammonique, 24,00 chlorure ammonique, et 12,09 eau, $= \text{NH}^{\text{I}} \text{Cl} + 2\text{NH}^{\text{I}} \text{Cy} + \text{Fe.Cy} + 3\text{H}$. Il est inaltérable à l'air, mais, lorsqu'on le dissout, il se décompose comme si c'était du cyanure ferroso-ammonique pur. Il ne cristallise que dans une eau mère contenant un excès de chlorure ammonique.

5. *Cyanure ferroso-barytique*, $2 \text{Ba Gy} + \text{Fe Gy}$. On peut obtenir ce sel en faisant digérer l'hydrate barytique avec du bleu de

Prusse. On filtre la liqueur bouillante, et on épuise la masse non dissoute par l'ébullition avec l'eau, pour enlever la combinaison peu soluble. Par le refroidissement, la liqueur donne de petits prismes rhomboïdaux jaunes. On en obtient une plus grande quantité par l'évaporation de l'eau mère. Après qu'on a ainsi facilement préparé le cyanure ferroso-hydrique, le meilleur moyen est de dissoudre ce dernier dans l'eau, et de saturer la solution par le carbonate barytique ou l'eau de baryte. La plus grande partie du sel se dépose à l'état cristallin; mais, par la dissolution dans l'eau bouillante et le refroidissement lent, on peut l'obtenir cristallisé en prismes rectangulaires à quatre pans, dont deux côtés sont plus larges, et à sommet obliquement tronqué par un de ces côtés. Ce sel exige, pour sa dissolution, 100 parties d'eau bouillante et 1920 parties d'eau froide. Exposé à une température de $+40^{\circ}$, le cyanure ferroso-barytique s'effleurit et devient blanc, sans tomber en poussière; il perd, dans ce cas, 16,56 pour cent d'eau, et cette perte n'augmente pas, quand même on chauffe le sel assez fortement. Il retient ainsi $1 \frac{1}{2}$ pour cent d'eau, qui n'est mise à nu que quand on décompose le sel; celui-ci contient, d'après cela, 18 pour cent d'eau. La portion d'eau que retient le sel effleurit serait suffisante pour transformer la moitié du fer en chlorocyanate ferreux, ce qui fait, par conséquent, 1 atome d'eau sur 2 atomes de sel. La quantité totale d'eau est de 6 atomes pour 1 atome de sel double. Ce sel est également soluble dans l'acide sulfurique concentré.

On obtient la combinaison du cyanure ferroso-potassique avec le cyanure ferroso-barytique ($2 \text{K Gy} + \text{Fe Gy} + (2 \text{Ba Gy} + \text{Fe Gy}) + 6 \text{H}$), en mêlant ensemble les dissolutions concentrées et chaudes des deux sels. Le sel qui se cristallise par le refroidissement fut pendant longtemps regardé comme le cyanure ferroso-barytique; sa véritable composition a été découverte tant par Mosander que par Duflos. Il forme des cristaux réguliers d'un jaune citrin, et doués d'un grand éclat. D'après Mosander, il exige, pour se dissoudre, 36,38 parties d'eau à 14° , et seulement 11,85 parties à 100° . Sa proportion d'eau s'élève à 11,19 pour cent.

6. Cyanure ferroso-strontique, $2 \text{Sr Gy} + \text{Fe Gy}$. Il se prépare en traitant le bleu de Prusse par l'hydrate strontique. On l'obtient le mieux pur en saturant une solution de cyanure ferroso-hydrique par

du carbonate strontique, et l'évaporant jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont, d'après *Bette*, des prismes rhombes, jaunes pâles, à arêtes et à sommet tronqués; ils sont ordinairement à six pans, dont deux côtés sont si larges qu'ils forment des tables. Le sel contient 15 atomes ou 41,05 pour cent d'eau; il s'effleurit à l'air en perdant 8 atomes d'eau. A la chaleur du bain-marie, il en perd encore 6 atomes, et n'en retient que 1 atome. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide, et dans moins de 1 partie d'eau bouillante.

7. *Cyanure ferroso-calciqne*, $2 \text{ Ca Cy} + \text{Fe Cy}$. On l'obtient en saturant du cyanure ferroso-hydrique par du carbonate ammonique, ou en faisant bouillir le bleu de Prusse avec de l'hydrate calcique et de l'eau. La chaux ne décompose pas complètement le bleu de Prusse, elle laisse celui-ci à l'état d'oxyde jaune clair, qui donne beaucoup de bleu de Prusse quand on le traite par les acides, quoiqu'un excès d'hydrate calcique ne lui enlève plus de cyano-gène. Ce cyanure double se dissout très-aisément dans l'eau. Évaporée jusqu'à la consistance de sirop peu épais, et livrée à elle-même dans un endroit chaud, la dissolution donne de gros cristaux d'un jaune pâle, qui affectent la forme de prismes quadrilatères obliques. A la température de $+40^{\circ}$, ces cristaux s'effleurissent en conservant leur forme, et perdent 39,61 pour cent d'eau; mais, de même que les cristaux du sel barytique, ils retiennent 1 atome d'eau pour 2 de sel; la totalité d'eau s'élève à 41,33 pour cent, quantité qui forme 12 atomes. Il est difficile de concevoir la cause pour laquelle quelques cyanures doubles retiennent si fortement cette petite portion d'eau.

La combinaison du *cyanure ferroso-potassique* avec le *cyanure ferroso-calciqne* ($2 \text{ K Cy} + \text{Fe Cy}$) + ($2 \text{ Ca Cy} + \text{Fe Cy}$), se précipite lorsqu'on ajoute le sel potassique à la dissolution concentrée d'un sel calcique. La combinaison continue assez longtemps à se former. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, qui ne renferme point d'eau combinée, et exige, pour se dissoudre, 795 parties d'eau à $+15$ degrés, et seulement 144,7 parties à $+100$ degrés. La dissolution dans l'eau bouillante est jaune, et ne dépose rien par le refroidissement; au bout de quelque temps, elle devient verdâtre, après quoi elle est précipitée par l'oxalate ammonique, qui ne la troublait pas auparavant. Une ablution prolongée opère également la décomposition du sel; il

se produit des degrés supérieurs de cyanuration et de l'oxyde ferrique, qui colore le sel d'une teinte rougeâtre à la surface. Ce sel se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, mais il est précipité par une addition d'acide concentré. La dissolution dans cet acide dépose une combinaison d'hydrate potassique et de chaux. En saturant de l'acide nitrique d'une densité de 1,2 au moyen de ce sel, on obtient une dissolution transparente brun foncé, qui prend une belle couleur rouge brun par la dilution; cette dissolution se forme sans qu'aucun gaz se dégage; l'ammoniaque caustique n'en précipite rien, mais le cyanure ferroso-potassique y produit sur-le-champ un précipité bleu. La composition de cette liqueur brune n'est pas encore connue.

Suivant l'assertion de *Campbell*, ce sel triple, allumé en un point, continue à brûler comme de l'amadou, en se convertissant en cyanate potassique et en cyanate calcique, mêlé d'oxyde ferrique. Le sel nouvellement formé est soluble dans l'alcool, et la solution, exposée à la lumière directe du soleil, devient rouge, et laisse, par l'évaporation, un sel rouge, si la température ne dépasse pas $+ 45^{\circ}$. En chauffant la solution au-dessus de $+ 50^{\circ}$, la couleur disparaît, mais pour reparaître par l'influence de la lumière directe du soleil.

8. *Cyanure ferroso-magnésique*, $2\text{MyCy} + \text{FeCy}$. Pour obtenir ce sel, on fait bouillir du bleu de Prusse avec de la magnésie et de l'eau, ou l'on sature du cyanure ferroso-hydrique par du sous-carbonate magnésique. La dissolution est jaune, et, d'après *Hagen*, elle donne, quand on l'évapore, de petits cristaux déliquescents ayant la forme de tables. Suivant *Bette*, le sel préparé d'après la dernière méthode forme de petits cristaux circulaires légèrement jaunâtres, groupés en étoiles, et contenant 10 atomes, ou 40,6 pour cent d'eau. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide. Il est détruit par la calcination, mais le résidu conserve la forme des cristaux.

Lorsqu'on dissout un sel double de magnésie et d'oxyde ammonique dans l'eau, qu'on mêle la solution avec de l'ammoniaque caustique, et qu'on y ajoute ensuite une solution de cyanure ferroso-potassique ou calcique, il se produit, au bout de quelque temps, un précipité lourd, blanc, grenu, qui ne se manifeste quelquefois qu'autant que la solution a été chauffée jusqu'à l'ébullition. Dans le premier cas, c'est le sel double potassique et

magnésique, mêlé avec celui d'ammonium et de magnésium, tous deux en combinaison avec l'ammoniaque. Dans le dernier cas, le potassium a été remplacé par le calcium. *Bunsen*, qui a découvert ces combinaisons, trouva des résultats analytiques si variables suivant les différents modes de préparation, que ces produits ne paraissaient être que des mélanges de cyanures doubles en combinaison avec l'ammoniaque.

Une combinaison de *cyanure ferroso-potassique* avec le *cyanure ferroso-magnésique* ($2 \text{K Cy} + \text{Fe Cy}$) + ($2 \text{Mg Cy} + \text{Fe Cy}$), se précipite lorsqu'on mêle ensemble les dissolutions concentrées du sel potassique et d'un sel magnésique. Il se produit peu à peu un précipité blanc, grenu, qui donne, par la dessiccation, une poudre légère, soluble dans 1575 parties d'eau à +15 degrés, et dans 238 parties d'eau à +100 degrés. La dissolution dans l'eau bouillante est jaune, ne se trouble pas en refroidissant, et ne tarde pas à devenir verdâtre à l'air. Pendant qu'on lave le sel, l'air le décompose; il se produit un cyanure plus riche en cyanogène, et la partie non dissoute se couvre d'oxyde ferrique, qui la colore en rouge à la surface. Il ne contient pas d'eau combinée. Une petite quantité de ce sel triple adhère opiniâtrément au cyanure ferroso-potassique du commerce, qu'on peut purifier au moyen de la cristallisation.

9. Les cyanures doubles, provenant de la combinaison du cyanure ferreux avec les *cyanures des radicaux des terres*, sont peu connus. Le *glucyum* forme une combinaison soluble, qu'on obtient par la digestion du sulfate glucyque neutre avec un excès de cyanure ferroso-plombique. La dissolution se dessèche en un vernis transparent, qui bleuit par un commencement de décomposition. Si l'on répète cette expérience avec du sulfate *aluminique*, on obtient une combinaison insoluble, et la liqueur ne contient, pour ainsi dire, que de l'eau. Cependant le cyanure ferroso-potassique ne trouble pas les dissolutions d'alumine. Le cyanure ferreux acide (cyanure ferroso-hydrique) dissout l'alumine; mais, pendant l'évaporation, la plus grande partie de la dissolution se décompose. L'acétate yttrique n'est pas précipité par le cyanure ferroso-potassique, mais ce dernier forme, dans la dissolution du chlorure yttrique, un précipité blanc, qui est du *cyanure ferroso-yttrique*. Les sels *zirconiques* ne sont point troublés par le cyanure ferroso-potassique, mais celui-ci précipite les sels *thoriques* neutres,

sous forme d'une poudre blanche qui se dissout dans les acides.

10. On obtient une combinaison de *cyanure ferroso-potassique* avec le *cyanure ferroso-manganique* ($2 \text{K Cy} + \text{Fe Cy}$) + ($2 \text{Mn Cy} + \text{Fe Cy}$), en versant goutte à goutte la dissolution d'un sel manganéux dans celle du cyanure ferroso-potassique. Elle forme un précipité gris blanc, qui, pendant le lavage, tourne au bleu, par suite d'un commencement de décomposition. Quand on lave le précipité sur le filtre, après que la dissolution saline a passé, il se suspend dans l'eau de lavage; celle-ci passe trouble, et la liqueur ne se clarifie pas. Après la dessiccation, la combinaison est d'un bleu gris. Lorsqu'on verse le cyanure ferroso-potassique goutte à goutte dans un sel manganéux dissous, il se forme un précipité couleur de fleur de pêcher, qui contient également une portion de ce sel, et dans lequel *Mosander* a trouvé jusqu'à 3 pour cent de potassium; de sorte que le cyanure ferroso-manganique est encore inconnu à l'état de pureté. Le précipité, couleur de fleur de pêcher, est soluble dans les acides.

Le cyanure ferreux forme, avec les autres métaux, des cyanures doubles, dont on ne connaît que la couleur et le degré de solubilité. Il ne forme des cyanures doubles qu'avec les métaux dont les oxydes sont des bases salifiables, rarement avec ceux qui forment des acides sans donner naissance à une base; quand, au contraire, le métal acidifiable forme un oxyde salifiable, la composition du cyanure correspond à celle de cet oxyde. Pareillement il ne produit point de cyanures doubles avec les métaux qui se trouvent sur la limite entre ces deux classes de métaux, tels que l'or, le platine, le rhodium et l'iridium. Pour obtenir ces cyanures, on mêle la dissolution neutre du sel métallique avec une dissolution de cyanure ferroso-potassique; le potassium s'oxyde, et réduit le métal auquel il enlève l'acide, en lui cédant le cyanogène. Le cyanure double qui se forme est insoluble dans l'eau; quelques-uns de ces cyanures ne se dissolvent même pas dans un excès d'acide, tandis que d'autres sont dissous par les acides étendus. Les alcalis les décomposent; ils dissolvent le cyanogène et le fer, et laissent le métal à l'état oxydé. Je communiquerai ce qu'on en sait à l'histoire des cyanures de chaque métal.

Modification verte des cyanures doubles. Si le mélange d'alcali et de matières animales qui sert à la fabrication du bleu de Prusse n'a pas été suffisamment calciné, on obtient un bleu de

Prusse qui, employé à la préparation du cyanure ferroso-potassique, donne une dissolution verdâtre qui ne fournit point de cristaux. Le bleu de Prusse du commerce contient en outre de l'alumine, et on recommande d'enlever cette terre au moyen de l'acide chlorhydrique; mais cela n'est pas nécessaire quand on emploie le carbonate potassique pour la préparation du cyanure. Cette dissolution verdâtre forme, pendant la dessiccation, des paillettes vertes, qui deviennent d'un gris foncé quand on les laisse vingt-quatre heures à l'air; elles se dissolvent en vert dans l'eau, en déposant une poudre verte. J'ai analysé cette combinaison, mais elle m'a donné la même quantité d'oxyde ferrique et de potasse que le sel ordinaire. La meilleure manière de la faire cristalliser est de la sécher parfaitement, et de la chauffer ensuite jusqu'à ce qu'elle entre en fusion; mais on perd ainsi une partie du sel, qui est décomposée par l'eau des corps étrangers. En dissolvant la masse fondue, on obtient beaucoup de carbure de fer, et il se dissout dans la liqueur une certaine quantité de cyanure potassique non ferruré. L'hydrate ferrique qui reste, quand on a traité par la potasse cette espèce de bleu de Prusse, devient plus foncé au contact de l'air, et à la fin tout à fait brun.

L'hydrate barytique a plus de tendance que toute autre base à produire cette combinaison verte. Après la cristallisation du sel pur, elle reste dans la liqueur; elle se dissout aussi dans l'alcool. La dissolution, lentement évaporée à l'air, dépose de petits cristaux incolores de nitrate barytique, et perd la couleur verte; mais elle reparaît quand on verse de l'alcool sur le sel desséché, et qu'on expose le mélange pendant quelque temps aux rayons du soleil. Cette combinaison verte donne, comme le sel potassique vert, du bleu de Prusse avec les sels ferriques. La chaux ne produit pas cette modification verte, et il est probable que celle-ci reste dans le soussel jaune que la chaux laisse et qu'elle ne peut décomposer. L'ammoniaque, au contraire, donne une quantité considérable de sel ainsi modifié; quelquefois on n'en obtient pas d'autre. Le sel affecte alors une autre forme cristalline: quand la liqueur a atteint la consistance sirupeuse, la masse se prend en un amas d'aiguilles cristallines vertes. Si l'on verse de l'alcool dans la dissolution de ce sel, il se précipite en vert, et il se rassemble au-dessous de l'alcool un sirop vert et épais. En faisant cristalliser ce sel à plusieurs reprises, il se décompose peu à peu

avec dépôt d'une poudre verte ; mais la partie non décomposée est de même nature. Un excès d'ammoniaque le rend brun ; mais il reprend la couleur verte quand l'excès d'ammoniaque s'est volatilisé. L'acide acétique n'altère pas sa couleur. Le cyanure ferroso-ammonique pur est lui-même transformé dans cette modification verte par des évaporations réitérées, et on obtient quelquefois des cristaux opaques, de forme octaédrique, et d'un vert foncé. La substance verte, qui se précipite pendant ces opérations, est du bleu de Prusse dans un état modifié, correspondant à celui des cristaux, et différent de la modification que produit le chlorure cyaneux avec les sels de fer. Les acides qu'on met en contact avec cette substance la ramènent au bleu. Elle est décomposée très-lentement par la potasse, qui la transforme en une masse couleur de rouille, tirant sur le vert. Quand on la calcine, elle répand une forte odeur d'huile empyreumatique, et donne, comme le bleu de Prusse pur, beaucoup de carbonate ammonique. La modification de ces sels a très-peu attiré l'attention des chimistes, quoiqu'elle la mérite à un haut degré. On a constaté avec certitude qu'il existe un cyanure de fer vert, qu'on peut aussi produire par un procédé différent de celui qui vient d'être employé. On peut conclure de là que ces combinaisons renferment un semblable cyanure de fer vert, et qu'elles sont des modifications isomériques des cyanures doubles ordinaires ; mais on ignore encore les circonstances précises dans lesquelles cette modification verte peut prendre naissance.

Cyanure ferrique, Fe Gy³. Jusqu'à présent ce composé n'a été obtenu que sous forme de solution, ou à l'état de sel double. On l'obtient en versant dans une dissolution de cyanure ferrico-potassique une dissolution de fluorure silico-ferrique, jusqu'à ce que tout le potassium soit précipité à l'état de fluorure silico-potassique. Le cyanure ferrique se présente sous forme d'un liquide brun jaunâtre foncé, dont la saveur est purement astringente, et qui se concentre peu à peu quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée, mais devient bleu par la dessiccation, et se transforme presque en entier en cyanure ferroso-ferrique.

Le cyanure ferrique rouge ou jaune orange constitue la modification ordinaire de cette combinaison, telle qu'on la rencontre dans les sels doubles formés avec les cyanures des métaux alcalins.

Le cyanure ferrique peut être également obtenu sous la modification verte ; il est alors insoluble dans l'eau. Il a été découvert par *Posselt*. On l'obtient en faisant bouillir longtemps une solution de cyanure ferrico-hydrique : il se dégage de l'acide cyanhydrique avec les vapeurs d'eau, et le cyanure ferrique se précipite, sous forme d'une poudre légère d'un vert foncé, tellement fine qu'elle traverse facilement le papier pendant la filtration. On laisse la liqueur se clarifier peu à peu avant de la filtrer ; on lave et on dessèche ensuite le précipité. Sa couleur est d'un beau vert foncé. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et se compose, d'après l'analyse de *Posselt*, de $\text{Fe Cy}^3 + 3\text{H}$. Il contient 16,8 pour cent d'eau. Il peut être chauffé de $+230^\circ$ à $+240^\circ$, avant qu'il commence à perdre du cyanogène ; mais, au delà de cette température, il se dégage du cyanogène, pendant que le sel se change en cyanure ferroso-ferrique (bleu de Prusse).

Cyanure ferrico-hydrique (cyanure ferrique acide, acide prussique rouge ferrifère), $3\text{H Cy} + \text{Fe Cy}^3$. Le cyanure ferrique, ainsi qu'il vient d'être dit, produit des sels doubles avec d'autres cyanures, dans un rapport tel que la proportion de cyanogène est la même dans les deux sels simples. Lorsqu'on décompose le cyanure qu'on y a ajouté, par un acide plus puissant, il s'établit, par l'oxydation de la base, et par son union avec d'autres corps halogènes, un échange de gaz hydrogène qui se combine avec le cyanogène pour donner naissance à de l'acide cyanhydrique ; celui-ci se porte ensuite sur le cyanure ferrique, pour rester en dissolution dans la liqueur. On a plusieurs méthodes pour préparer le cyanure ferrico-hydrique. On dissout le cyanure ferrico-potassique dans l'eau, et on précipite cette solution par l'acide hydrofluosilicique, ou bien l'on dissout 1 atome de cyanure ferrico-potassique dans une solution de 2 atomes d'acide tartrique : il se produit ainsi, aux dépens du potassium contenu dans le sel, du bitartrate potassique peu soluble, et le cyanure ferrico-hydrique reste en dissolution dans l'eau. On peut, dans les deux cas, employer un peu de cyanure ferrico-potassique en excès, qu'on précipite en traitant la solution par l'alcool. On évapore ensuite, dans le vide sur l'acide sulfurique, la solution filtrée et mêlée d'alcool, et on la garantit convenablement contre l'influence de la lumière. Le moyen le plus facile cependant pour l'obtenir, consiste à décomposer par le sulfide hydrique le cyanure ferrico-plombique délayé dans

l'eau, à séparer le sulfure plombique par le filtre, et à évaporer la solution rouge jaune dans l'appareil dessiccateur : le cyanure ferrico-hydrique se dépose en cristaux d'un rouge jaune. Il a une saveur acide, suivie d'un arrière-goût astringent ; il est très-soluble dans l'eau ; la solution concentrée est brune ; celle qui est très-étendue est jaune. Il se dissout aussi dans l'alcool, mais cette solution est sensible à la lumière : le cyanogène de la combinaison se détruit en partie, de manière qu'il se précipite du cyanure ferroso-ferrique, tandis que la liqueur prend une odeur d'acide cyanhydrique. Le cyanure ferroso-ferrique, ainsi séparé, présente un aspect cristallin grenu. Lorsqu'on évapore doucement la solution aqueuse jusqu'à siccité, il reste une poudre brune qui se gonfle dans l'eau qu'on y verse, en faisant entendre une légère décrépitation, mais qui ne s'y dissout que d'une manière insignifiante.

Le cyanure ferroso-ferrique se compose de :

Équivalents.

Acide cyanhydrique. 3 36,671

Cyanure ferrique. 1 63,329

Poids atomique, = 2779,53. A l'exemple du cyanure ferroso-hydrique, sa solution décompose les carbonates, en expulsant l'acide carbonique et formant un sel double avec la base. Par le mélange d'une solution de cyanure ferrico-hydrique avec la solution d'un sel métallique neutre, il se précipite un sel double, pendant que l'acide du sel devient libre dans la liqueur. Avec les sels ferreux, il se produit du cyanure ferroso-ferrique bleu ; les sels ferriques ne sont pas ainsi précipités.

Sels doubles de cyanure ferrique. Cette deuxième classe de ferro-cyanures a été découverte tout récemment par *Léopold Gmelin*. Nous désignerons ces sels par des noms analogues à ceux que nous avons donnés aux sels de la classe précédente ; ainsi nous dirons : Cyanure ferrico-potassique, cyanure ferrico-barytique. 1 atome de cyanure ferrique s'y trouve uni à 3 atomes de cyanure ferreux. On ne connaît qu'un petit nombre de ces combinaisons.

Cyanure ferrico-potassique, $3K\text{Cy} + \text{Fe}\text{Cy}^3$. Pour le préparer, on procède comme il suit : On dissout du cyanure ferroso-potassique dans l'eau, et on fait passer un courant de chlore à travers la dissolution, jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus les sels ferriques. Il ne faut pas beaucoup de chlore pour arriver à ce point, et, à la lueur d'une bougie, il est très-facile de voir quand l'opé-

ration est terminée, parce que la liqueur, qui paraît d'abord verdâtre, devient alors rouge. Cependant ce changement de couleur ne s'opère que quand la liqueur est étendue jusqu'à un certain point; et dès que la dissolution est plus concentrée, elle cesse d'être transparente. Il faut alors se tenir à l'essai avec les sels ferriques (qui doivent être exempts de sels ferreux), et, dès qu'il ne se forme plus de précipité bleu, on arrête l'opération. Pendant que le courant de chlore arrive dans la liqueur, il faut continuellement remuer celle-ci, parce que le sel ferrique formé serait détruit dans les parties de la liqueur qui contiendraient un excès de chlore. La liqueur filtrée est évaporée dans un vase à parois verticales, jusqu'à ce qu'on voie paraître des cristaux pendant l'évaporation. Le sel cristallise d'abord en aiguilles, douées d'un éclat presque métallique et d'une couleur jaune tirant sur le rouge. En dissolvant ces cristaux et les faisant cristalliser une seconde fois, on obtient le sel sous forme de beaux cristaux rouge rubis et transparents, qui sont quelquefois assez volumineux, et dont la forme est compliquée.

Dans la préparation de ce sel, il est toujours difficile d'atteindre le degré exact de saturation par le chlore; ce degré s'établit au moment où le quart du potassium s'est changé en chlorure potassique, car 2 atomes de cyanure ferroso-potassique donnent naissance à un atome de chlorure et à 1 atome de cyanure ferrico-potassiques. Si l'on dépasse le point de saturation, il se produit du cyanure ferrique vert, qui se sépare pendant qu'il se forme dans la liqueur une plus grande quantité de chlorure et d'hypochlorite potassiques. En séparant le précipité vert par le filtre, on éprouve une perte en cyanure ferrique: le premier dépôt aciculaire qui se forme en est d'ordinaire tapissé. C'est pourquoi *Posselt* propose d'évaporer la liqueur sans filtration préalable jusqu'à ce qu'elle puisse cristalliser par le refroidissement, de la chauffer ensuite à l'ébullition, et d'y ajouter de l'hydrate potassique par petites portions jusqu'à ce que le cyanure ferrique vert soit redissous; enfin de la filtrer, et de l'abandonner à la cristallisation. L'hydrate potassique forme, avec une partie du cyanure ferrique, de l'oxyde ferrique et du cyanure potassique, qui s'unit à autre portion du produit. Un excès d'hydrate potassique donnerait naissance à du cyanure ferroso-potassique. Peut-être vaut-il mieux d'y ajouter, au lieu d'hydrate potassique, du cyanure potassique; car le cy-

nure ferrique se dissout par là sans altération. D'après les expériences de *Kramer*, on obtient le même sel en faisant digérer du bleu de Prusse avec de l'hypochlorite potassique, et, suivant *Rodgers*, en dissolvant 3 atomes de sulfate potassique et 1 atome de sulfate ferrique, ou bien 1 atome d'alun d'oxyde ferrique et 2 atomes de sulfate potassique dans l'eau ; on précipite ensuite l'acide sulfurique des sulfates par le cyanure barytique ou strontique, on sépare le précipité par le filtre, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation. Mais ces méthodes de préparation ne paraissent guère préférables à celle proposée par *Gmelin*.

Les cristaux de cyanure ferrico-potassique ne renferment point d'eau. Si on chauffe ce sel à la flamme d'une bougie, il brûle avec vivacité, et lance en pétillant des étincelles de fer. Chauffé dans un appareil distillatoire, il se transforme en cyanure ferroso-potassique, donne du gaz cyanogène et du gaz nitrogène, et, quand on dissout la masse fondue, il reste un peu de carbure de fer. Une partie de ce sel se dissout dans 3,8 parties d'eau froide. La dissolution est jaune ; l'alcool en précipite le sel sous forme d'une masse brune rougeâtre, qui se compose de très-petits cristaux. Néanmoins ce sel n'est pas entièrement insoluble dans l'alcool. La dissolution aqueuse de ce sel est le meilleur réactif qu'on puisse employer pour reconnaître la présence de l'oxyde ferreux ; car une liqueur qui contient la plus petite dose d'un sel ferreux devient verte quand on y ajoute du cyanure ferrico-potassique ; et, lorsque la quantité du sel ferreux est un peu plus forte, il se précipite du bleu de Prusse. Les dissolutions d'oxyde ferrique, au contraire, ne sont ni précipitées ni altérées par ce sel. Le cyanure ferrico-potassique pulvérulent, traité par l'acide sulfurique concentré, se colore en jaune pâle : il se dissout en partie dans l'acide avec une coloration jaune. Au bout de quelque temps, la masse devient visqueuse et d'un blanc bleuâtre. Par l'application de la chaleur, elle donne du gaz oxyde carbonique, et présente d'ailleurs le même phénomène que celui qui a été indiqué à l'article cyanure ferroso-potassique.

Cyanure ferrico-potassique combiné avec l'iode potassique, $KI + 3K Cy + Fe Cy^3$. On l'obtient, suivant *Preuss*, en mêlant une solution chaude et concentrée de cyanure ferroso-potassique avec de l'iode ; celui-ci se dissout abondamment, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue d'un gris olive ; pendant le refroidissement,

le sel triple se dépose en cristaux jaunes déliés, d'un éclat soyeux, et l'eau mère devient brune. Après que celle-ci a été décantée, on presse les cristaux entre des doubles de papier brouillard, et on les dessèche dans le vide.

Cyanure ferrico-sodique, $3\text{Na Cy} + \text{Fe Cy}^3$. On l'obtient, d'après *Bette*, à peu près de la même manière que le sel potassique. Mais, comme ce sel est soluble dans l'alcool, il n'est pas nécessaire de décomposer la totalité du cyanure par le chlore; on en laisse donc une partie non décomposée, on concentre la liqueur par l'évaporation, et on la mêle avec de l'alcool fort, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de cyanure, qui est ensuite séparé par le filtre. Le liquide filtré, qui est vert jaune par réflexion et rouge par réfraction, est abandonné à l'évaporation spontanée pour le faire cristalliser. On laisse ensuite les cristaux s'égoutter, on les dissout dans très-peu d'eau, on mêle la solution de nouveau avec de l'alcool, on la filtre, et on la laisse s'évaporer spontanément. Le sel pur cristallise en prismes rouges rubis, à arêtes latérales obtuses, et à sommet droit tronqué. Les cristaux renferment 2 atomes ou 6 pour cent d'eau, et sont déliquescents à l'air humide. Ils sont insolubles dans l'alcool; cependant on peut étendre, de beaucoup d'alcool fort, une solution très-concentrée, sans que le sel se précipite. Il se comporte avec l'acide sulfurique comme le sel potassique.

Cyanure ferrico-ammonique, $3\text{Am Cy} + \text{Fe Cy}^3$. On l'obtient à l'aide du cyanure ferroso-ammonique, de la même manière que le sel précédent. Il cristallise en belles tables rhomboïdales d'un rouge rubis, sur lesquelles se déposent à la fin de petits cubes jaunes de sel ammoniac, si l'on pousse l'évaporation trop loin. On les enlève mécaniquement. Le sel renferme, suivant *Bette*, 6 atomes, ou 16,813 pour cent d'eau; il en perd une très-petite quantité à $+ 100^\circ$, en même temps qu'il subit une décomposition partielle. Il ne s'altère pas à l'air, et sa solution aqueuse se conserve assez bien; en général, il est beaucoup plus stable que le cyanure ferroso-ammonique, dans la solution duquel il se forme peu à peu, de manière à pouvoir en être séparé par l'alcool.

Cyanure ferrico-barytique, $3\text{Ba Cy} + \text{Fe Cy}^3$. On l'obtient le mieux en saturant le cyanure ferrico-hydrique par le carbonate barytique; mais on ne l'a pas encore obtenu sous forme solide.

Cyanure ferrico-potassique et barytique ($3\text{K Cy} + \text{Fe Cy}^3$) +

($3\text{Ba Gy} + \text{Fe Gy}^3$). On l'obtient, suivant *Bette*, en traitant le cyanure triple par le chlore, jusqu'à ce que la liqueur en contracte l'odeur; puis on chasse l'excès de chlore par la chaleur, on ajoute un peu d'alcool, qui précipite du bleu de Prusse, on filtre la solution, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée: il cristallise un sel noir, mêlé d'aiguilles rouges jaunes de cyanure ferrico-potassique, et qu'on enlève soigneusement. On dissout ensuite le sel noir dans un peu d'eau, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Il cristallise en lamelles qui, comme les cristaux de mica, se groupent en prismes courts hexagonaux; ces cristaux sont formés par des lamelles minces partant, sous forme de rayons, d'un centre commun, le sommet étant légèrement incliné vers le centre. Ils sont noirs et opaques; les lamelles disjointes, vues contre la flamme d'une bougie, sont d'un rouge foncé. Le sel contient 18 atomes, ou 12,17 pour cent d'eau. La poudre est d'un jaune brun, semblable à la poudre d'aloès. Il est inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, et on le précipite d'une solution concentrée par l'alcool qu'on y ajoute. Il se ramollit par la chaleur, et s'agglomère sans fondre; il commence alors à se décomposer.

Cyanure ferrico-calcique, $3\text{Ca Gy} + \text{Fe Gy}^3$. On le prépare de la même manière que le sel sodique; il cristallise en aiguilles rouges fines, contenant 10 atomes ou 24,7 pour cent d'eau de cristallisation. Les cristaux se conservent à l'air sec, et donnent une poudre jaune orange, très-déliquescente. Le sel se dissout facilement dans l'eau, d'où il peut être ensuite précipité par l'alcool.

Cyanure ferrico-magnésique, $3\text{Mg Gy} + \text{Fe Gy}^3$. On le prépare d'une manière analogue; mais, au lieu de cristalliser, il se dessèche en une masse saline rouge brune, qui se redissout dans l'eau sans résidu. Il contient, suivant *Bette*, 38,59 pour cent d'eau, correspondant à $17 \frac{1}{2}$ atomes, ou peut-être plus exactement à 16 ou 18. Soumis à l'action de la chaleur, il donne d'abord un peu d'acide cyanhydrique, puis il s'allume et brûle comme de l'amadou.

Cyanure ferrico-manganique, $3\text{Mn Gy} + \text{Fe Gy}^3$. En traitant les sels manganoux par le cyanure ferrico-potassique, il se précipite sous forme de flocons gris brun.

Cyanure ferroso-ferrique (bleu de Prusse), $2\text{Fe Gy}^3 + 3\text{Fe Gy}$. Ce composé forme le corps bleu insoluble qu'on connaît vulgairement sous le nom de *bleu de Prusse* (bleu de Berlin), parce qu'on le découvrit à Berlin, et qu'on l'y vendit pour la première fois

comme une matière colorante de nature inconnue. Il a été découvert par hasard, en 1710, par un fabricant nommé Diesbach. Ayant voulu précipiter par le carbonate potassique une dissolution mixte de cochenille, d'alun et de sulfate de fer, il obtint un précipité bleu. Le carbonate potassique employé avait été fourni par *Dippel*, qui s'en était servi pour faire des essais sur la préparation de l'huile qui, d'après lui, a reçu le nom d'*huile animale de Dippel*. Cependant la manière de fabriquer le bleu de Prusse ne fut publiée qu'en 1724, par *Woodward*, à Londres. Aujourd'hui on le prépare en grand pour l'employer comme couleur. A cet effet, on mêle du sang desséché, des poils, de la corne, et d'autres matières animales, avec de la potasse, on calcine le mélange dans un creuset de fer, jusqu'à ce que le feu flamboyant ait disparu ; alors on retire la masse du feu, on la couvre bien, et on la laisse refroidir. On verse ensuite dessus de l'eau, qui dissout de la potasse non altérée et une portion assez considérable de cyanure de potassium. Cette dissolution est versée dans une dissolution de sulfate de fer, à laquelle on a ajouté de l'alun ; on obtient ainsi un précipité bleu, dont l'intensité dépend du plus ou moins grand excès d'alcali dans la lessive, de la proportion d'alun, et du degré d'oxydation du fer. On ajoute de l'alun pour saturer l'alcali libre, qui précipite alors de l'alumine ; mais ce précipité est loin de nuire à la beauté de la couleur, comme le ferait l'excès d'oxyde ferrique qui serait précipité, et qui rendrait la couleur verdâtre. A la vérité, cette addition d'alun peut être regardée comme une falsification, et c'est à la présence de l'alumine qu'il faut attribuer les différences qu'on remarque dans la nuance du bleu de Prusse du commerce. Les fabricants qui tiennent à produire un bleu de Prusse de la meilleure qualité n'emploient point d'alun ; ils dissolvent dans l'acide sulfurique l'excès d'oxyde ferrique qui s'est précipité en même temps que le bleu de Prusse, et obtiennent, par ce moyen, un produit plus pur, quoique moins abondant.

Pour obtenir le plus beau bleu de Prusse, il faut, d'après *Raymond*, employer du nitrate ferrique ; il assure que la nuance est alors si riche, que les frais qu'entraîne cette manière d'opérer se trouvent bien compensés par la beauté du produit.

On a encore plusieurs autres procédés pour obtenir un beau bleu de Prusse. *Liebig* recommande de faire dissoudre 11 parties de vitriol de fer dans l'eau, de diviser la solution en 2 parties

égales, et de mêler l'une des deux moitiés d'abord avec 2 parties d'acide muriatique, puis avec une quantité suffisante d'hypochlorite calcique dissous, pour convertir tout l'oxyde ferreux en oxyde ferrique; après quoi on mêle les deux moitiés ensemble, et on précipite le bleu de Prusse, en ajoutant à la liqueur une dissolution de 10 parties de cyanure ferroso-potassique dans l'eau. En traitant le précipité ordinaire successivement par un hypochlorite et un acide, on obtient, en général, le bleu de Prusse avec une nuance beaucoup plus pure et plus belle. Veut-on l'employer pour peindre à la gouache, il faut le mêler, avant qu'il soit sec, avec un peu d'eau de gomme, qui permet de le délayer dans l'eau, sans qu'il soit nécessaire de l'atténuer préalablement à l'aide d'une pulvérisation pénible.

En raison de la grande tendance des cyanures de fer à former des sels triples, on n'obtient jamais ainsi le cyanure ferroso-ferrique exempt de cyanure ferroso-potassique, avec lequel il constitue une combinaison chimique, ainsi que je l'exposerai plus bas. Mais, comme on ne prépare le bleu de Prusse que comme matière colorante pour l'application technique, la présence du cyanure ferroso-potassique y est sans préjudice.

Pour obtenir le cyanure ferroso-ferrique le plus sûrement à l'état de pureté chimique, on précipite la solution de chlorure ferrique ou de tout autre sel ferrique par le cyanure ferroso-hydrique: l'acide cyanhydrique échange son hydrogène contre l'oxygène de l'oxyde ferrique, pour donner naissance à du cyanure ferrique, qui se précipite en combinaison avec le cyanure ferreux: l'acide chlorhydrique, ou l'acide du sel ferrique employé, devient libre dans la liqueur. 2 atomes de chlorure ferrique et 3 atomes de cyanure ferroso-hydrique produisent, par l'échange de leurs éléments, 2 équivalents d'acide chlorhydrique et 1 atome de cyanure ferroso-ferrique. Le précipité ainsi obtenu est lavé pour le débarrasser de l'eau mère, et desséché. On peut aussi dissoudre le bleu de Prusse du commerce dans l'acide sulfurique concentré, puis verser goutte à goutte cette solution dans l'eau: le cyanure ferroso-ferrique se précipite, pendant que les mélanges étrangers restent dissous dans l'excès d'acide. Par suite de la décomposition du cyanure ferroso-potassique, il se précipite aussi un peu de cyanure ferreux, qui, pendant le lavage, ne tarde pas à se changer en bleu de Prusse, en même temps qu'il se produit un peu d'oxyde

ferrique. On enlève ensuite cet oxyde par l'acide chlorhydrique, de même qu'on enlève l'acide et le chlorure ferrique par le lavage à l'eau.

Le cyanure ferroso-ferrique n'a pas de tendance à revêtir une forme cristalline. Le seul indice de cristallisation qu'on en ait jusqu'ici observé, c'est le précipité qui se forme par l'évaporation de la solution alcoolique du cyanure ferroso-hydrique. Il présente ordinairement des flocons volumineux, d'une couleur bleue tellement foncée qu'ils paraissent noirs. Le cyanure ferroso-ferrique occupe beaucoup d'espace sur le filtre; c'est pourquoi il est difficile à laver, et il faut souvent continuer le lavage pendant plusieurs jours de suite. Par la dessiccation, il se contracte extraordinairement, et s'attache ensuite si solidement au papier à filtre, qu'on ne peut l'en détacher sans enlever en même temps une couche de ce papier. Il vaut donc mieux le détacher du papier quand il n'est qu'à demi-desséché, et achever la dessiccation dans un vase de porcelaine. Après la dessiccation, il présente l'aspect de morceaux compactes, presque noirs, qui, broyés avec l'ongle, donnent une teinte rouge brun; leur poudre est bleu foncé. Selon toute probabilité, il renferme, comme l'argile, de l'eau chimiquement combinée, ainsi que de l'eau hygroscopique enlevée à l'air; mais son eau n'a jamais été l'objet d'analyses exactes. Il supporte $+200^{\circ}$ sans se décomposer; mais, par la distillation sèche, il donne de l'eau, du cyanure ammoniacal, beaucoup de carbonate ammoniacal, accompagné jusqu'à la fin d'humidité; et, à une certaine température, il se manifeste dans le résidu noir un vif phénomène de lumière. La poudre noire qui reste est un carbure de fer, $\equiv \text{FeC}^3$. Chauffé dans un vase ouvert, il brûle lentement, en laissant de l'oxyde ferrique pour résidu. Le bleu de Prusse qu'on rencontre dans le commerce, et qui renferme en même temps du cyanure potassique, laisse, par la même opération, du cyanate potassique, dont la cendre donne avec l'eau une solution alcaline. Le cyanure ferroso-ferrique, bien divisé, étant mêlé avec l'eau et traité jusqu'à saturation par le gaz chlore, se colore en beau vert foncé, et l'eau se charge, outre le chlore libre, d'une portion de chlorure ferrique. La masse verte conserve sa couleur, après que l'eau mère en a été égouttée; mais, par le lavage, elle redevient bleue. Après avoir été pressée, elle conserve sa couleur; mais, par la dessiccation, elle redevient bleue, mais sans l'application de la chaleur. On n'a pas encore déterminé par des expé-

riences la cause de ce changement de couleurs. Le cyanure ferroso-ferrique est tout à fait insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; c'est pourquoi il est facile de décéler, avec quelques gouttes d'une solution de cyanure ferroso-potassique, les moindres traces d'un sel ferrique, et avec le cyanure ferrico-potassique, les moindres traces d'un sel ferreux dans une dissolution. Si le sel ne s'y trouve qu'en quantité excessivement petite, la liqueur devient, au bout de quelque temps, d'un bleu clair, et ce n'est qu'après quelques jours que le cyanure ferroso-ferrique se précipite. Sous forme sèche, il est, au contraire, attaqué par les acides concentrés. Il forme, avec l'acide sulfurique qu'on y ajoute, une masse blanche poisseuse, qui se dissout dans une plus grande quantité d'acide sulfurique. L'eau l'en précipite sans altération. L'acide nitrique le détruit à une douce chaleur: l'acide se décompose, et en oxyde les éléments. On n'a pas examiné ses produits de décomposition. L'acide chlorhydrique fort, fumant, détruit le cyanure ferroso-potassique: il se dissout du chlorure ferrique, et il reste du cyanure ferroso-hydrique blanc. Du cyanure ferroso-ferrique humide, qu'on délaye avec de l'eau dans un flacon, et sur lequel on fait arriver jusqu'à saturation du sulfide hydrique, se change, au bout de quelque temps, après que le flacon a été bouché, en cyanure ferreux, mêlé de soufre précipité, et l'eau contient de l'acide cyanhydrique libre en dissolution. Si, au lieu de sulfide hydrique, on y introduit de la limaille de fer, qu'on agite bien le mélange, et qu'on expose le vase à une douce chaleur, il se produit du cyanure ferreux. De la limaille de zinc et d'étain produit la même réaction, seulement le cyanure de zinc ou d'étain ainsi formé reste en combinaison avec le cyanure ferreux.

Les alcalis et les terres alcalines, à l'état de carbonates ou d'hydrates, le décomposent par la digestion: il se sépare de l'oxyde ferrique, et le cyanure ferreux se dissout à l'état de cyanure double. Si on lave le bleu de Prusse longtemps avec l'eau de puits, qui contient ordinairement du bicarbonate calcique en dissolution, il ne reste à la fin, d'après les expériences de *Gay-Lussac*, que de l'oxyde ferrique, et l'eau de lavage renferme alors du cyanure ferroso-calcique en dissolution. L'oxyde mercurique le décompose par l'ébullition dans l'eau: il se produit une solution de cyanure mercurique, et il reste une masse brune, non dissoute, qui, par une ébullition prolongée avec l'oxyde mercurique, ne

donne plus de cyanogène, mais qui, par le traitement avec l'acide chlorhydrique, devient immédiatement bleue, et laisse du cyanure ferroso-potassique non dissous. On n'a pas encore examiné la nature de cette combinaison brune.

Bien que le cyanure ferroso-ferrique soit, dans les circonstances ordinaires, parfaitement insoluble dans l'eau, on peut cependant, dans certaines circonstances, l'obtenir soluble dans ce liquide; la solution bleue est appliquée dans l'industrie comme matière colorante et comme encre bleue. D'après *Stephen et Nash*, on obtient une semblable dissolution de la manière suivante : On épuise le bleu de Prusse du commerce par l'acide chlorhydrique, pour en éliminer l'alumine et d'autres mélanges étrangers, on le débarrasse ensuite complètement d'acide chlorhydrique par le lavage, et on le broie avec de l'acide oxalique cristallisé, représentant le sixième du poids du bleu de Prusse employé; on délaye ensuite la masse avec un peu d'eau, et on filtre. Ce qui reste sur le filtre se dissout ordinairement dans l'eau qu'on y verse. Ce qui passe est un liquide bleu foncé, qui peut être étendu avec tant d'eau, que cette quantité représente quarante à cinquante fois le poids du bleu de Prusse employé; on obtient ainsi une encre bleue foncée, dont on peut aussi se servir pour bleuir le linge. Si l'on fait usage d'une trop grande quantité d'acide oxalique, il passe par le filtre une liqueur acide incolore, et, après qu'elle est passée, ce qui reste sur le filtre se dissout dans l'eau pure qu'on y verse. On ignore encore si l'acide oxalique sert ici de dissolvant, et s'il rend le cyanure ferroso-ferrique soluble par une autre voie : l'acide oxalique dissous dans la liqueur ne contribue pas alors à la dissolution. On n'a pas essayé de précipiter la solution par l'alcool ou par une solution de sel ammoniac, pour s'assurer si, après la filtration de la liqueur et le lavage à l'alcool ou à l'eau chargée de sel ammoniac, la partie qui reste sur le filtre conserve sa solubilité, ce qui est probable, d'après ce que je dirai du bleu de Prusse soluble, sous une autre modification.

Cyanure ferroso-ferrique vert, $\text{Fe Cy} + \text{Fe Cy}^3 + 4\text{H}$. On l'obtient, suivant *Pelouze*, en faisant arriver du chlore dans une dissolution de cyanure ferroso-potassique, jusqu'à ce que la totalité du cyanure potassique dans la liqueur se soit changée en chlorure potassique. La liqueur exhale alors une odeur de chlore, de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Chauffée ensuite jusqu'à l'ébullition, elle donne un précipité vert qu'on recueille sur

un filtre ; puis on le lave avec un peu d'eau, on le traite rapidement par l'acide chlorhydrique, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur acide, qu'on laisse tomber dans de l'eau pure, ne produise plus de coloration bleue. La partie qui reste insoluble est le cyanure ferroso-ferrique vert, qu'on débarrasse suffisamment de l'acide par le lavage, et on le dessèche dans le vide. On peut le conserver bien sec, dans un flacon fermé et garanti de l'influence de la lumière. A l'air et à la lumière, il devient insensiblement bleu. Traité par l'hydrate potassique, il se décompose, laissant un résidu d'oxyde ferrique. La solution renferme alors un mélange de cyanure ferroso-potassique et de cyanure ferrico-potassique, qu'on peut séparer par l'alcool. Bien qu'il résiste assez bien à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout cependant un peu à l'ébullition, avec dégagement d'acide cyanhydrique, et la solution contient alors un mélange de chlorure ferreux et de chlorure ferrique.

Le précipité qu'on obtient d'abord en faisant bouillir une solution de cyanure ferroso-potassique saturée de chlore, paraît être une combinaison du cyanure ferroso-ferrique vert avec l'oxyde ferrique, ce dernier pouvant être enlevé par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique. Si on ne le traite pas par l'acide chlorhydrique, il ne tarde pas à bleuir à l'air. A $+180^{\circ}$, il perd de l'eau et du cyanogène, et devient d'un bleu violet magnifique.

Combinaisons de cyanure ferroso-potassique avec le cyanure ferroso-ferrique. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de cyanure ferroso-potassique dans la solution d'un sel ferrique, avec la précaution de ne pas précipiter la totalité du sel ferrique, le précipité qu'on obtient ainsi n'est pas exempt de cyanure ferroso-potassique ; on ne l'en débarrasse pas non plus en le faisant digérer avec une nouvelle quantité d'oxyde ferrique, bien que la proportion de potassium soit par là diminuée. Lorsqu'on recueille le précipité sur un filtre, il passe d'abord un liquide coloré en jaune par le sel ferrique, puis, à mesure que le lavage continue, un liquide incolore contenant des traces de sel de fer ; en poussant plus loin le lavage, le liquide qui passe a une teinte jaune ; mais la partie colorante qui s'y trouve est du cyanure ferrico-potassique. Il y a ici un effet non-seulement de l'eau, mais encore de l'air. Par l'action de ce dernier, le cyanure ferroso-potassique, combiné avec le cyanure ferroso-ferrique, absorbe de l'oxygène : le

fer se change par là en partie en oxyde ferrique, restant sur le filtre avec le cyanure ferroso-ferrique, et en partie en cyanure ferrique, qui se combine avec le cyanure potassique, et se dissout dans l'eau à mesure qu'il se forme. C'est de cette manière que le potassium peut être peu à peu éliminé par un lavage prolongé; si l'eau de lavage est redevenue incolore et ne donne plus de précipité bleu avec les sels ferreux, c'est un indice que tout le potassium a été enlevé par le lavage, et il reste sur le filtre une combinaison de cyanure ferroso-ferrique avec l'oxyde; ce dernier peut être enlevé par l'acide chlorhydrique. Mais cette méthode de préparation du cyanure ferroso-ferrique est si longue, qu'on ne saurait la considérer comme bonne dans la pratique.

Lorsqu'au lieu de verser le cyanure double dans le sel ferrique, on ajoute le sel ferrique à la dissolution du cyanure double, il se forme un bleu de Prusse qui, à peine débarrassé de la liqueur adhérente par le lavage, commence à se dissoudre avec une couleur bleue, de sorte que le liquide qui traverse le filtre paraît limpide et d'un beau bleu foncé. De cette manière, il peut se dissoudre une certaine quantité de précipité, tandis qu'il reste, à la fin, du bleu de Prusse insoluble. Le corps dissous peut s'obtenir, par l'évaporation, sous la forme d'une masse solide, bleue foncée et fendillée, qui peut se redissoudre dans l'eau. En l'analysant, on a trouvé qu'il contient à peu près 1 atome des deux sels doubles, $= (2K\text{Cy} + \text{FeCy}) + (2\text{FeCy}^3 + 3\text{FeCy})$; mais il est impossible d'obtenir ce sel à l'état de pureté parfaite. Sa solution dans l'eau est précipitée par les sels, les acides et l'alcool, mais le précipité est redissous par l'eau pure. Lorsqu'on fait évaporer la dissolution à l'air libre, il se forme une certaine quantité de cyanure ferrico-potassique, du bleu de Prusse se dépose, et la liqueur devient verdâtre. Lorsque, après avoir redissous la masse, et l'avoir séparée, par la filtration, du bleu de Prusse qui s'est formé, on mêle la liqueur avec la quantité d'alcool à 0,86 strictement nécessaire pour précipiter le bleu, le cyanure ferrico-potassique reste dissous, et on peut laver le précipité bleu avec de l'alcool. L'eau le dissout de nouveau sans résidu; mais sa composition est changée, et il contient 2 atomes de cyanure ferroso-potassique et 3 atomes de cyanure ferroso-ferrique, $2(2K\text{Cy} + \text{FeCy}) + 3(2\text{FeCy}^3 + 3\text{FeCy})$.

Ce qui reste, après qu'on a extrait la partie soluble du bleu de

Prusse, est la même combinaison qui se mêle au cyanure ferroso-ferrique lorsqu'on le précipite par un sel ferrique ajouté en excès. Ce corps est la cause de la présence du potassium dans le bleu de Prusse. Il est insoluble dans l'eau; mais l'air atmosphérique contenu dans l'eau le transforme peu à peu en cyanure ferrico-potassique, qui se dissout, et en bleu de Prusse chargé d'oxyde, qui reste. Il est composé d'un atome de cyanure ferroso-potassique et 2 atomes de cyanure ferroso-ferrique ($2K\text{Cy} + \text{FeCy}$) + $2(2\text{FeCy}^3 + 3\text{FeCy})$. Par conséquent, ces sels doubles ne forment pas moins de 3 combinaisons, dans lesquelles 1 atome de sel potassique est combiné avec 1, $1\frac{1}{2}$ et 2 atomes de cyanure ferroso-ferrique, et dont les deux premières sont solubles dans l'eau. En versant goutte à goutte du cyanure ferrico-potassique dans la solution d'un sel ferreux, on obtient également un précipité bleu, et celui-ci est aussi un sel double ou sel triple, formé, comme la combinaison précédente, de 1 atome de cyanure ferroso-potassique et de 2 atomes de cyanure ferroso-ferrique.

Lorsqu'on lave avec de l'eau le précipité blanc obtenu par le mélange d'un sel ferreux avec une solution de cyanure ferroso-potassique, et qui paraît être $= K\text{Cy} + 2\text{FeCy}$, et qu'on l'expose humide à l'air, on voit qu'il devient bleu, et en même temps soluble dans l'eau. Ce changement est dû à ce qu'il se forme de l'oxyde ferrique aux dépens de l'oxygène de l'air: chaque atome de cyanure ferroso-ferrique provenant du cyanure donne naissance à 1 atome d'oxyde ferrique, qui y reste cependant chimiquement combiné, en même temps qu'il se dissout dans l'eau. En évaporant doucement jusqu'à siccité la solution bleue ainsi produite, en la précipitant par l'alcool ou par du sel ammoniac qu'on y fait dissoudre, on obtient un précipité qui, après avoir été égoutté sur le filtre, se redissout, dans tous les cas, dans l'eau pure, sans laisser de l'oxyde ferrique. En faisant arriver du sulfure hydrique dans la solution bleue, on obtient un précipité noir de cyanure ferreux, mêlé ou combiné avec du sulfure ferrique Fe .

Cyanure ferroso-ferrique et oxyde nitrique. Lorsqu'on mêle un sel ferreux saturé d'oxyde nitrique avec du cyanure ferroso-potassique, il se forme, d'après *Péligot*, un précipité floconneux, rouge brun, qui contient une combinaison d'oxyde nitrique avec le cyanure insoluble. Il devient bleu en absorbant l'oxygène de l'air.

Le bleu de Prusse est employé pour peindre soit à l'aquarelle, soit à l'huile; il se distingue par l'intensité et la stabilité de sa couleur. On a commencé à s'en servir pour teindre en bleu la soie, qu'on trempe à cet effet dans une dissolution de sulfate ferrique mêlé avec du bitartrate potassique, puis dans une dissolution de cyanure ferroso-potassique. Plus tard encore, on a fait connaître un procédé pour teindre les laines au moyen du bleu de Prusse. On l'a employé depuis longtemps pour donner au papier la nuance bleue qu'on produit ordinairement à l'aide du smalt; mais le papier ainsi préparé prend une teinte verdâtre et un aspect désagréable. On prépare une combinaison d'amidon et de bleu de Prusse d'un bleu moyen très-beau; elle est très-estimée: l'amidon, comme une étoffe, est imprégné d'un mordant de sel ferrique, et se teint, après un bon lavage, dans une solution de cyanure ferroso-potassique. Quand on la fait bouillir dans l'eau, l'amidon se dissout, et la masse devient verte et semblable à de la colle d'amidon. L'amidon peut être enlevé par la digestion avec de l'acide sulfurique étendu, sans que la couleur bleue soit détruite.

Rhodanures de fer. a. Rhodanure (sulfocyanure) ferreux, $\text{Fe} + \text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. L'acide rhodanhydrique dissout le fer, et forme avec lui une dissolution qui ressemble à celle de tout autre sel ferreux; elle est d'un vert bleuâtre pâle, rougit à l'air, dépose une ocre jaune, et a la même saveur qu'une dissolution de sulfate ferreux. A l'air, ce sel s'oxyde de suite, et sa dissolution ne peut être évaporée que dans le vide. On n'a pas encore essayé d'obtenir cette combinaison sous forme solide. Elle se produit aussi quand on mêle le cyanure ferroso-potassique avec du soufre, qu'on chauffe doucement le mélange jusqu'à ce que la masse commence à fondre, et qu'on la traite par l'eau, qui dissout un mélange de rhodanure potassique avec le rhodanure ferreux.

b. Rhodanure (sulfocyanure) ferrique, $\text{Fe} + 3\text{C}^2\text{N}^2\text{S}^2$. L'acide rhodanhydrique et l'oxyde ferrique se décomposent mutuellement avec tant de facilité, que lorsqu'on filtre l'acide à travers le papier, celui-ci est souvent coloré en rouge par des traces d'oxyde ferrique qui s'y trouvent. Cette combinaison est rouge, et d'une nuance si intense que les traces les plus faibles de ce sel suffisent pour produire une couleur rouge très-sensible. Cet acide est donc un des réactifs les plus délicats pour reconnaître les moindres traces d'oxyde ferrique mêlé d'un sel ferreux; il faut cependant

avoir soin d'observer si la réaction se manifeste sur-le-champ ; car la solution rougit peu à peu sous l'influence de l'air. Le meilleur moyen pour préparer ce sel est de verser un acide rhodanhydrique sur de l'hydrate ferrique qui vient d'être précipité, et d'évaporer la dissolution, qui donne une masse rouge, déliquescence. Ce sel se dissout aussi dans l'alcool. La solution, tant aqueuse qu'alcoolique, absorbe, pendant l'évaporation à l'air, de l'oxygène : il se produit un soussel ferrique, et il reste, dans la liqueur, du rhodanure et du sulfate ferreux. Un acide plus fort, mis en excès, fait passer la couleur du rouge au jaune ; le chlorure aurique produit le même effet. D'après *de Grothuss*, une dissolution de ce sel devient incolore et limpide comme de l'eau quand elle est frappée par les rayons solaires, de manière que ceux-ci pénètrent dans la liqueur à travers le verre ; elle conserve, au contraire, sa couleur, ou elle se colore de nouveau, quand les rayons arrivent indirectement de l'air dans la liqueur. Ainsi, une dissolution étendue jusqu'à un certain point, et qui a été exposée dans un vase cylindrique aux rayons directs du soleil, se décolore totalement depuis le matin jusqu'à onze heures ; quand ensuite les rayons commencent à frapper la surface du liquide exposé au contact de l'air, la dissolution reprend peu à peu sa couleur, et cet effet est à son maximum entre une heure et deux. *Grothuss* ne dit pas quel effet produit le soleil vers le soir. Il a trouvé que les rayons verts sont ceux qui décolorent le plus promptement cette dissolution, et il conclut de ces expériences et de quelques autres que les rayons colorés détruisent particulièrement les couleurs qui leur servent de complément. On n'a pas examiné le changement chimique qui s'y est opéré. D'après les expériences de *Meitzendorff*, il est probable qu'une partie du rhodan se décompose, et qu'il se produit, dans la solution, du rhodanure ferreux, qui passe partiellement, aux dépens de l'air, à l'état de rhodanure ferrique ; mais la continuation de ce changement de couleur se termine par la destruction du rhodanure ferreux.

Chloroxyanure de fer. On l'obtient en mêlant un sel de fer avec du chlorure cyané, et précipitant ensuite le sel par un alcali. Il se forme un précipité vert que l'acide sulfureux transforme en bleu de Prusse, et qui ne tarde pas à se décomposer quand il est abandonné à lui-même.

Mellanure ferreux, $\text{Fe C}^6 \text{N}^8$. C'est un précipité d'un bleu grisâtre.

Mellanure ferrique, $\text{Fe} + 3\text{C}^6 \text{N}^8$. Précipité jaune foncé.

B. Oxysets de fer.

a. Sels à base d'oxyde ferreux.

Sulfate ferreux (vitriol de fer, couperose), Fe S^2 . On l'obtient à l'état de pureté en dissolvant le fer dans l'acide sulfurique étendu, filtrant la dissolution bouillante et la mettant cristalliser. Le sel ainsi préparé forme des prismes rhomboïdaux, transparents, d'un vert bleuâtre, qui s'effleurissent à l'air sec, et deviennent d'abord blancs à la surface, puis jaunes. Exposés à l'action de la chaleur, ils subissent la fusion aqueuse et se réduisent en une poudre blanche, qui se dissout très-lentement dans l'eau, quoiqu'elle ne consiste qu'en sulfate ferreux. Il contient 7 atomes ou 45,55 pour cent d'eau, dont il perd 6 atomes à 100° ; le seul atome qui reste n'est expulsé qu'à une chaleur plus forte. Cette circonstance fit naître pendant quelque temps l'opinion que le sel ne renferme que 6 atomes d'eau de cristallisation. D'après *Mitscherlich*, une dissolution de ce sel saturée au point de l'ébullition, et abandonnée au repos à la température de $+80^\circ$, donne des cristaux de sulfate ferreux, qui diffèrent des précédents par leur forme et par la quantité d'eau qu'ils contiennent. Si l'on prend des cristaux un peu volumineux du sel cristallisé à la manière ordinaire, et qu'on les fasse bouillir dans l'alcool pendant quelque temps (afin de les tenir à la température de 80°), ils conservent les contours de leur forme, mais abandonnent une portion de leur eau. En les cassant ensuite, on trouve qu'ils sont pleins de cavités tapissées de cristaux qui affectent la même forme que ceux qui ont cristallisé d'une solution aqueuse à $+80^\circ$. Quand on fait évaporer, par la chaleur, une dissolution de sulfate ferreux, qui contienne un excès d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une partie du sel se dépose sous la forme d'une croûte, le sel qui se sépare contient, d'après *Kühn*, 26,7 pour cent ou 3 atomes d'eau.

A la chaleur rouge, le sulfate ferreux se décompose; il se transforme d'abord en sulfate ferrique, et laisse, quand tout l'acide

est chassé, de l'oxyde ferrique rouge qu'on appelle *colcothar*.— D'après *Brandes* et *Firnhaber*, 1 partie de sulfate ferreux exige, pour se dissoudre, les quantités d'eau suivantes, aux températures indiquées au-dessus de chaque quantité :

10°,	15°,	24°,	43°,	46°,	60°,	84°,	90°,	100°.
1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,30.

La dissolution de sulfate ferreux a une très-légère teinte bleue verte; plus étendue, elle est incolore. A l'air, sa surface se recouvre d'une pellicule jaune, dont se déposent peu à peu des parcelles. L'oxyde ferreux se suroxyde aux dépens de l'air, pendant qu'il se forme un soussel jaune insoluble. 4 atomes de sel ferreux donnent ainsi naissance à 1 atome de sulfate ferrique neutre, qui reste en dissolution, et à 1 atome de soussel, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}$, qui forme un précipité jaune.

L'acide sulfurique ne paraît former, avec l'oxyde ferreux, ni des sels basiques ni des sels acides; car le précipité blanc qu'on obtient, en versant de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution saturée de sulfate ferreux, n'est autre chose què du sel neutre sous forme cristalline, contenant 1 atome d'eau; et les précipités blancs ou verts grisâtres, qui se forment quand on précipite le sel par la potasse caustique, consistent en hydrate ferreux, attendu qu'ils deviennent noirs par l'ébullition. Le sulfate ferreux est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré; la liqueur prend une légère couleur rose et se trouble à l'air, si l'acide en renferme une plus grande quantité.

En grand, on prépare ce sel à l'aide du sulfure de fer. Comme ce dernier contient une quantité de soufre plus grande que celle nécessaire pour fournir l'acide sulfurique que l'oxyde ferreux peut saturer, il faut commencer par chasser cet excès. A cet effet, on a recours au grillage, qui s'exécute en mettant le sulfure de fer en tas, au-dessous desquels on allume du feu. Le but de cette opération est de brûler seulement le soufre en excès; mais, comme on ne pourrait arriver à ce résultat qu'en faisant des dépenses beaucoup plus grandes, on pousse la décomposition plus loin, en sorte qu'une grande quantité de fer passe à l'état d'oxyde rouge. Le sulfure de fer grillé est placé sur un sol incliné, dont la terre a été bien tassée, et duquel on fait partir des rigoles qui conduisent l'eau de pluie dans des réservoirs particuliers. Les pyrites grillées

restent pendant longtemps exposées à l'action de l'air et de l'eau, souvent pendant plusieurs années ; peu à peu il se forme du sulfate ferreux, qui est entraîné par l'eau de pluie, et se réunit en une dissolution que l'on concentre en la versant à plusieurs reprises sur le tas de sulfure de fer, et que l'on évapore ensuite dans des vases de plomb, jusqu'au point de cristallisation. Le résidu de la pyrite, qui ne s'est pas transformé en sulfate, consiste principalement en oxyde ferrique rouge, et sert comme matière colorante.

On a vu, dans le tome II, page 685, qu'en arrêtant la décomposition de la pyrite à l'époque où le sulfure ferreux et le persulfure de fer s'y trouvent mêlés dans une certaine proportion, la masse se transforme très-rapidement en sulfate, et beaucoup plus promptement que quand le grillage est poussé plus loin : jusqu'à présent on a peu tenu compte de ce fait, qui pourra cependant devenir très-important pour la fabrication du vitriol de fer ; mais, dans les opérations en grand, il sera sans doute très-difficile de saisir ce point.

A Fahlun, on se procure le vitriol de fer en dirigeant sur du fer l'eau des mines, qui contient, outre le sulfate ferreux, beaucoup de sulfate cuivrique ; le cuivre est précipité, et du fer se dissout à sa place. L'eau ferrugineuse des mines est concentrée par la graduation (voyez l'article *Chlorure sodique*), jusqu'à ce que la dissolution soit assez forte pour être évaporée par la chaleur.

Le vitriol de fer préparé en grand est loin d'être pur ; il contient différents sels terreux et métalliques, parmi lesquels on rencontre le plus souvent ceux de zinc, de cuivre, de manganèse, d'alumine et de magnésie ; quelquefois on y trouve aussi du sulfate calcique. Pour le débarrasser du cuivre, il suffit de mettre du fer dans la dissolution ; mais il est d'autant plus difficile de le dépouiller des autres sels étrangers, qu'il cristallise en même temps que la plupart d'entre eux, et se dissout presque aussi facilement que ces sels. Ces derniers se mêlent donc avec le vitriol pendant qu'il cristallise, et modifient de différentes manières l'action qu'il est destiné à produire dans diverses circonstances. Dans le commerce on trouve ordinairement deux espèces principales de vitriol ; l'une est d'un *vert-pré*, et en gros cristaux, dont la surface se couvre moins facilement de taches ocreuses ; l'autre, d'un *vert bleuâtre*, est ordinairement mêlée avec de la poudre de sel effleuré, contenant souvent de l'ocre. La première espèce renferme de

l'oxyde ferreux et de l'oxyde ferrique; la seconde consiste en sulfate ferreux, qui tend à se convertir en sel ferroso-ferrique, s'effleurit et s'oxyde à la surface. Le sulfate vert du commerce est ordinairement plus pur que le sel bleuâtre; et quand on a besoin d'un sel exempt d'oxyde ferrique, il est aisé de le transformer en sel ferreux par l'ébullition avec du fer; le même moyen peut être employé pour rendre cristallisable la lessive de vitriol trop oxydée.

Sulfate ferreux et d'oxyde nitrique, $2\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{N}}$. Lorsqu'on fait arriver du gaz oxyde nitrique, exempt d'acide nitreux, jusqu'à saturation dans une solution concentrée de sulfate ferreux, et qu'on mêle la liqueur brune ainsi obtenue avec de l'alcool anhydre et privé d'air par l'ébullition, jusqu'à ce que le précipité commence à ne plus se redissoudre, on obtient, en exposant le mélange au froid dans un flacon bien rempli et bien fermé, une combinaison en petits cristaux bruns, qu'on peut retirer et laver à l'alcool exempt d'air. Ces cristaux absorbent peu à peu à l'air de l'oxygène et de l'eau, et tombent, par déliquescence, en un sirop brun de sulfate et nitrate ferriques. En précipitant immédiatement toute la masse saline par l'alcool, on obtient une masse brune qui contient beaucoup moins d'eau chimiquement combinée, et se conserve bien plus longtemps intacte à l'air. *Humphry Davy*, qui a découvert cette combinaison, a proposé de l'employer comme moyen eudiométrique, parce qu'elle absorbe l'oxygène de l'air, avec production d'acide nitreux et d'acide nitrique; mais cette application est incertaine, en ce que le sel ferreux ne tarde pas à réduire l'acide formé à l'état de gaz nitrogène. Ainsi donc, après que le maximum de l'absorption s'est établi, le gaz, qui recouvre la surface du liquide, commence à augmenter de nouveau de volume par le gaz nitrogène qui se dégage; et comme l'absorption de l'oxygène et le dégagement du gaz nitrogène peuvent à la fin avoir lieu simultanément, la méthode indiquée n'offre pas de résultats assez précis.

Sulfate ferroso-potassique, $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Fe}\ddot{\text{S}}$. On le prépare en mêlant les deux sels, et évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Ce sel contient 6 atomes d'eau. Il est à peine coloré par le sulfate ferreux qui entre dans sa composition. Sa forme cristalline est la même que celle des sulfates correspondants à base de ma-

gnésie, d'oxydes manganoux, zincique, cobaltique et niccolique.

Sulfate ferroso-ammonique, $\text{NH}_4\ddot{\text{S}} + \text{Fe}\ddot{\text{S}}$. On le prépare comme le précédent, auquel il ressemble sous le rapport de la forme cristalline. Il contient 6 atomes d'eau comme le précédent

Sulfite ferreux, $\text{Fe}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient le plus facilement en dissolvant de la limaille de fer dans de l'eau saturée d'acide sulfureux; pour avoir une solution plus concentrée, on y fait arriver une plus grande quantité de gaz acide sulfureux. Il se produit ainsi, comme nous le dirons plus bas, des atomes égaux de sulfite et de dithionite ferreux. On décante la liqueur, et on l'évapore dans le vide sur l'acide sulfurique. Le sulfite cristallise à mesure que l'excès d'acide sulfureux s'évapore; les cristaux sont de petites aiguilles verdâtres, qui renferment, suivant *Fordos* et *Gélis*, 3 atomes d'eau de cristallisation. Si on ne veut pas l'avoir cristallisé, on peut le précipiter par de l'alcool privé d'air par l'ébullition: on l'obtient ainsi sous forme d'une poudre blanche. On le lave ensuite dans l'alcool exempt d'air, on le presse et on le dessèche dans le vide. On peut le conserver dans un flacon sec et bien bouché. Il s'oxyde peu à peu à l'air, surtout humide. Il est très-peu soluble dans l'eau pure, mais il se dissout en assez grande abondance dans de l'eau saturée d'acide sulfureux.

Dithionate (hyposulfate) *ferreux*, $\text{Fe}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient, d'après *Heeren*, en décomposant l'hyposulfate barytique par le sulfate ferreux. En évaporant la dissolution, le sel cristallise en prismes très-solubles dans l'eau, qui ont la même couleur que le vitriol de fer, et s'oxydent à l'air, mais sans s'effleurir ni tomber en déliquescence. Ils contiennent 29,54 pour 100, ou 5 atomes d'eau de cristallisation. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Dithionite (hyposulfite) *ferreux*, $\text{Fe}\ddot{\text{S}}$. Ce sel prend naissance quand on fait digérer avec du soufre une dissolution de sulfite. On l'obtient cependant le plus souvent en précipitant une solution de dithionite strontique, exactement par une solution de sulfate ferreux, filtrant la liqueur et l'évaporant jusqu'à cristallisation: le sel cristallise en petites aiguilles verdâtres, entre lesquelles se dépose une poudre jaune d'ocre, formée aux dépens de l'air. On l'obtient aussi en dissolvant le fer métallique dans de l'acide

sulfureux liquide. La dissolution s'effectue, dans ce cas, sans aucun dégagement de gaz, aux dépens de l'oxygène de l'acide sulfureux. 2 atomes de fer et 3 atomes d'acide sulfureux donnent naissance à 1 atome de sulfite et 1 atome de dithionite ferreux. 1 atome d'acide sulfureux se décompose : son oxygène forme de l'oxyde ferreux avec 2 atomes de fer, et son soufre s'unit à 1 atome d'acide sulfureux pour produire de l'acide dithioneux. L'union du soufre avec 1 atome de sulfite ferreux ne s'effectue souvent pas immédiatement, mais il se forme du sulfite ferreux et du sulfure de fer, tant que l'acide sulfureux y est en grand excès ; cependant, peu à peu, il se produit de l'acide dithioneux autant que le soufre y suffit, et le résultat final est toujours 1 atome de chaque sel. *Koene* dit avoir constaté qu'une lame de fer, conservée plusieurs mois dans un flacon fermé contenant de l'acide sulfureux, s'est couverte d'une couche de sulfure de fer, pendant que la liqueur renfermait en grande partie du sulfite ferreux. Ce partage s'effectue immédiatement, si l'on emploie de la limaille de fer et de l'eau saturée d'acide sulfureux. On évapore la liqueur dans le vide sur l'acide sulfurique : le sulfite se dépose à mesure que l'excès d'acide sulfureux se volatilise. On décante la solution concentrée, et on continue à l'évaporer, soit pour la faire cristalliser, soit pour la réduire en une masse saline sèche. Le sel est soluble dans l'alcool privé d'air par l'ébullition. La solution aqueuse s'oxyde peu à peu dans un flacon mal fermé, et dépose, suivant *Koene*, des cristaux de sulfite ferreux.

Tétrathionate ferreux, FeS^4O^5 . On l'obtient, suivant *Fordos* et *Gélis*, en versant goutte à goutte une solution de dithionite ferreux dans une solution de chlorure ferrique, jusqu'à ce que celle-ci ait pris la couleur d'un sel ferreux dissous. La liqueur contient alors du chlorure ferreux mêlé de tétrathionate ferreux. 1 atome de chlorure ferrique prend au dithionite 1 atome de fer, pour former 3 atomes de chlorure ferreux : l'oxygène auquel le fer était uni s'ajoute à 2 atomes d'acide dithioneux, et $\text{FeCl}^3 + 2\text{FeS}^2$ donnent naissance à $3\text{FeCl}^2 + \text{FeS}^4\text{O}^5$. Le sel ne supporte pas l'évaporation sans se décomposer, et il ne peut être précipité par l'alcool. On l'obtient aussi, mais mêlé de chlorure sodique, en versant goutte à goutte du dithionite sodique dans une solution de chlorure ferrique.

Nitrate ferreux, $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$. On l'obtient en dissolvant du sulfure fer-

reux dans de l'acide nitrique froid et étendu. A la fin on peut même chauffer doucement la liqueur, pour saturer complètement l'acide. Il se dégage du gaz sulfure hydrique, et l'on obtient une dissolution bleu vert, qui, par l'évaporation dans le vide, donne des cristaux vert pâle et très-solubles dans l'eau. Lorsque ce sel contient un excès d'acide, sa dissolution est facilement décomposée par la chaleur. Le sel neutre dissous ne se décompose qu'à une température voisine de 100 degrés en gaz oxyde nitrique, qui se dégage en sous-nitrate ferrique, qui se précipite en abondance. Si l'on verse de l'acide nitrique étendu et exempt d'acide chlorhydrique sur de la limaille de fer, et qu'on remue celle-ci, elle se dissout sans qu'il se développe aucun gaz. L'eau et l'acide se décomposent de manière à produire de l'ammoniaque, et il se dissout avec 4 atomes de nitrate ferrique, 1 atome d'un sel double, formé d'un atome de sulfate ferreux et d'un atome de nitrate ammoniac. Ce dernier sel ne se forme pas lorsqu'on emploie le sulfure ferreux, le soufre se combinant alors avec l'hydrogène, qui devient libre.

Phosphates ferreux. a. Phosphate neutre, $\text{Fe}^2\ddot{\text{P}}$. On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide phosphorique un peu concentré : il se dégage du gaz hydrogène, et le sel qui se forme d'abord se dissout dans la liqueur acide. Peu à peu celle-ci s'en sature, et le sel se dépose sur les parois du verre, sous forme d'une masse blanche, amorphe, ou d'un gris blanchâtre. Quand on mêle une solution de phosphate sodique, privée d'air par l'ébullition, avec une solution de sulfate ferreux exempt de sel ferrique, il se produit un précipité blanc, caséux, qui se redissout par l'agitation, ce qui continue jusqu'après l'addition d'une certaine quantité de phosphate sodique ; puis le précipité ne change que d'aspect par l'agitation : il a l'air d'être diminué, et devient demi-transparent. Si on filtre la liqueur avant que tout l'oxyde ferreux n'en soit précipité, on obtient sur le filtre une masse blanche, qui est le sel ferreux neutre combiné avec de l'eau. Mais cette masse s'altère très-prompement à l'air et prend une teinte grise bleuâtre, qui ne devient pas plus foncée par le lavage ; et, après la dessiccation, elle devient d'un blanc bleuâtre. La liqueur filtrée, contenant en dissolution du phosphate ferreux, produit, au contact de l'air, un trouble blanc, qui commence à se former à la surface et se pro-

pager de là dans les couches plus profondes, tant qu'il reste du phosphate ferreux en dissolution. Sur une plus grande masse, elle tire sur le gris bleu, mais devient presque blanche par le lavage et la dessiccation. C'est une combinaison de sel ferreux neutre avec un soussel, et, par la formation de ce dernier, elle a perdu sa solubilité dans la liqueur. Traitée encore humide par de la potasse caustique, elle devient rouge brun; mais, laissée avec la potasse caustique dans un vase fermé, elle devient, au bout de quelque temps, noire, et se trouve alors être de l'oxyde ferroso-potassique. La première couleur rouge brun est due à ce que l'oxyde ferrique se sépare d'abord en plus forte proportion. Ceci démontre que les deux tiers de l'oxyde ferreux du sel sont passés à l'état d'oxyde ferrique. Le composé n'a pas été analysé; mais ce doit être du sel ferreux neutre en combinaison avec un soussel, dans le rapport de $\text{Fe}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 2\text{Fe}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$.

b. *Sousphosphate*, $\text{Fe}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution de sousphosphate sodique, $\text{Na}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$, dans la solution d'un sel ferreux. Il se forme d'abord un précipité blanc caséux, qui, après quelque temps de repos, devient demi-transparent, et la masse prend un aspect gélatineux. Recueilli sur un filtre, il commence instantanément à bleuir ou à verdier, par suite d'une oxydation plus élevée; et, avant même qu'il ait été entièrement lavé, il est complètement pénétré de la couleur bleue ou verte, qu'il conserve par la dessiccation. Il se trouve alors converti en un soussel double d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, sur lequel nous reviendrons à l'article *Phosphate ferrique*.

En versant goutte à goutte une solution de sulfate ferreux dans une solution de phosphate sodique cristallisé, on observe exactement la même réaction que présentent, dans des circonstances semblables, les sels de chaux. Le précipité est un composé de ce sel neutre et de soussel ferreux; s'il est produit (ce qui n'a pas été expérimenté) dans le même rapport que le sel calcique correspondant, sa composition sera exprimée par $\text{Fe}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 2\text{Fe}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Il s'altère, au contact de l'air, presque aussi rapidement que le soussel pur, mais il ne devient pas tout à fait d'un vert aussi foncé.

On rencontre quelquefois, dans le règne minéral, des couches ou gîtes d'une terre blanche qui, dès qu'elle est mise à nu et en

contact avec l'air, devient très-promptement verte, ou d'un bleu sale dans toute sa substance : elle se change alors en ce qu'on appelle *minerai de fer bleu*. On a toute raison de considérer ce corps blanc comme un sousphosphate ferreux naturel, $= \dot{\text{Fe}}^3 \ddot{\text{P}}$.

Phosphate ferroso-nitrique. Lorsqu'on précipite, par le phosphate sodique, une dissolution ferreuse saturée d'oxyde nitrique, il se forme, d'après *Péligot*, un précipité brun, composé de 2 atomes de phosphate ferreux et d'un équivalent d'oxyde nitrique, $= 2 \dot{\text{Fe}}^3 \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{N}}$. A l'air libre, il absorbe de l'oxygène et devient blanc, après quoi il contient une combinaison de phosphate et de nitrate ferriques.

Phosphate ferroso-ammonique, $\dot{\text{Fe}}^3 \ddot{\text{P}} + \text{N H}^3$. On l'obtient, d'après *Otto*, en mêlant la solution d'un sel ferreux exempt d'oxyde ferrique avec une solution de phosphate sodique privée d'air par l'ébullition; on en remplit presque complètement un flacon, puis on y ajoute de l'ammoniaque caustique; on le ferme, et on l'agite bien. L'ammoniaque et le phosphate sodique doivent être en excès; et si l'on craint la présence de l'oxyde ferrique, on pourra y ajouter un peu de sulfite sodique. Le précipité, qui est d'abord floconneux, se change bientôt en paillettes cristallines, qui tombent au fond, et ressemblent alors au sel magnésien correspondant. On lave bien le précipité avec de l'eau bouillie, et on le dessèche dans le vide. Il est difficile d'obtenir ce sel parfaitement blanc, parce qu'il s'oxyde un peu, et prend ainsi une teinte verdâtre. Il renferme 12 atomes ou 14,523 pour cent d'eau. L'ammoniaque y est de 9,24 pour cent.

Phosphate manganoso-ferreux, $\dot{\text{Mn}}^3 \ddot{\text{P}} + \dot{\text{Fe}}^3 \ddot{\text{P}}$. Il forme un minéral compacte d'un brun noir, non cristallin, le *triplite*. Il se rencontre dans plusieurs localités, avec des proportions variables des deux sels qui le constituent. Sa couleur foncée prouve qu'une partie de l'oxyde ferreux a passé à l'état d'oxyde ferrique. Dans le *triphyllin*, les deux sels se trouvent combinés avec une petite quantité de phosphate lithique, $\dot{\text{L}}^3 \ddot{\text{P}}$. Dans quelques autres espèces, ils sont combinés avec une petite portion de fluorures métalliques.

Phosphite ferreux, $\dot{\text{Fe}}^3 \ddot{\text{P}}$. Il est presque insoluble dans l'eau,

et se précipite sous forme d'une poudre blanche; à l'air, il ne tarde pas à s'oxyder et à se transformer en soussel ferrique. Soumis à la distillation, il se décompose, avec production d'un phénomène de lumière et dégagement de gaz hydrogène pur.

Hypophosphite ferreux, Fe^{P} . Il s'obtient en dissolvant le fer dans l'acide hypophosphoreux. Par l'évaporation dans le vide, il donne une masse saline, cristalline et verdâtre.

Perchlorate ferreux, Fe^{Cl} . On l'obtient en dissolvant du fer dans de l'acide perchlorique étendu. Il cristallise en aiguilles longues, incolores, dont la surface jaunit peu à peu à l'air. La dissolution s'oxyde à l'air, comme les autres sels ferreux, et dépose un soussel ferrique.

Chlorate ferreux, Fe^{Cl} . On l'obtient sous forme de dissolution, en précipitant le chlorate barytique exactement par le sulfate ferreux. La solution est incolore; mais elle ne supporte pas l'application de la chaleur: elle se troublerait en déposant un soussel ferrique. La liqueur se colore par là en rouge brun; elle contient alors un mélange de chlorure et de chlorate ferriques.

Bromate ferreux, Fe^{B} . On l'obtient en dissolvant, jusqu'à refus, le carbonate ferreux dans l'acide bromique, et évaporant la solution dans le vide. Il cristallise en octaèdres réguliers, et ressemble au bromate magnésique; mais il se décompose d'une manière extrêmement facile, en laissant déposer un soussel ferrique.

Iodate ferreux, Fe^{I} . On l'obtient en versant goutte à goutte la dissolution d'un sel ferreux dans celle de l'iodate potassique ou sodique. Il forme un précipité rouge de chair qui, d'après *Geiger* et *Walter*, est légèrement soluble dans l'eau, mais très-soluble dans le sulfate ferreux dissous. Voilà pourquoi, lorsqu'on verse l'iodate alcalin goutte à goutte dans la dissolution d'un sel ferreux, il ne se forme pas de précipité avant que le sel non décomposé soit saturé d'iodate ferreux. Quand on fait chauffer la dissolution dans le sel ferreux en excès, l'acide iodique est décomposé, de l'iode devient libre, et il se précipite un soussel ferrique.

Carbonate ferreux, Fe^{C} . Il se dissout en petite quantité dans l'eau. On l'obtient soit en versant de l'eau chargée d'acide carbonique sur de la limaille de fer, soit en décomposant des sels fer-

reux par un carbonate alcalin. La portion qui ne reste pas en dissolution se précipite sous forme d'une poudre volumineuse et d'un blanc verdâtre. Le meilleur moyen pour le laver consiste à introduire ce précipité dans un flacon fermé, et à y verser et en retirer alternativement de l'eau complètement privée d'air par l'ébullition, et refroidie dans un vase bien bouché; on le porte ensuite sur un filtre, on le presse, et on le dessèche, dans le vide, sur l'acide sulfurique. Mais il est difficile de l'obtenir sans une teinte verte ou jaune. On l'emploie souvent comme médicament; et quand on le prépare en grand, on a l'habitude de le laver et le presser, pour le dessécher dans une vessie humide, où on le tasse; on le conserve ensuite dans des flacons remplis de gaz acide carbonique.

Ce sel se décompose à l'air, et se transforme en hydrate ferrique. On trouve dans le règne minéral du carbonate ferreux cristallisé en rhomboïdes, qui ressemblent à ceux du carbonate calcique (*fer spathique*). Il est rarement blanc, mais ordinairement ou jaunâtre ou noir, et contient assez souvent des carbonates de chaux, de manganèse et de magnésie. Le *sphérosidérite* est une variété de forme globulaire, et d'une texture fine rayonnée. La plupart des eaux minérales ferrugineuses renferment du carbonate ferreux dissous dans un excès d'acide carbonique.

Oxalate ferreux, $\text{Fe}^{\text{C}}\ddot{\text{O}}$. On l'obtient en dissolvant le fer dans l'acide oxalique; il forme un sel acide et un sel neutre. Le premier cristallise en prismes verts, qui s'effleurissent à l'air sec; le second se précipite de la dissolution à mesure que l'acide oxalique se trouve saturé par le fer, qui s'y dissout.

Rhodiate ferreux. C'est un sel brun, soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Croconate ferreux, $\text{Fe}^{\text{C}^5}\text{O}^4$. C'est un sel jaune, cristallisable, et soluble dans l'eau.

Borate ferreux, Fe^{B} . Il est insoluble, et s'obtient en précipitant le sulfate ferreux par le borax; mais, pendant le lavage, une grande partie de l'acide est dissoute, et l'acide borique possède, en général, très-peu d'affinité pour les oxydes de fer.

Silicate ferreux. On en connaît deux combinaisons. *a. Silicate triferreux*, $\text{Fe}^{\text{S}}\ddot{\text{Si}}$. Il se forme pendant l'affinage du fer et pendant la fusion du cuivre noir, et assez souvent on l'obtient sous forme de cristaux gris, doués de l'éclat métallique. Il est très-fusible; les

acides le décomposent en dissolvant l'oxyde, et laissant de l'acide silicique gélatineux.

b. Silicate sesquiferreux, Fe^3Si^2 . On le trouve quelquefois dans les bulles de la lave, et on lui a donné le nom de *chlorophaéite*. Au moment où l'on ouvre les bulles, il est blanc ou grisâtre; mais il ne tarde pas à s'oxyder dans l'air, absorbe de l'humidité, noircit, se gonfle, et tombe en morceaux. Cette combinaison noire et hydratée est un sel double formé d'un atome de silicate ferreux neutre et d'un atome de sous-bisilicate ferrique, $= \text{FeSi} + \text{Fe}^2\text{Si}$. On le trouve aussi tout formé dans la nature, par exemple, près de Riddarhytta, Gillinge, etc., et il contient 6 atomes d'eau combinée. Les minéralogistes l'appellent *hisingrite*. Le silicate sesquiferreux se forme quelquefois dans les hauts fourneaux; il est très-difficile à fondre, et cristallise en lames verdâtres, quelquefois transparentes. Les acides le décomposent: il entre comme une des principales parties constituantes dans les pyroxènes verts foncés, surtout dans la hedenbergite de Tunaberg, dans plusieurs espèces de grenat, et dans quelques autres minéraux.

Sous-silicate sesquibasique ferreux et manganeux. On le rencontre, quoique très-rarement, dans les mines de fer de Nordmarken; il a reçu le nom de *pyrosmalithe*, parce qu'il contient une petite portion de chlorure ferrique basique, qui dégage de l'acide chlorhydrique quand on le calcine. Il est d'un vert grisâtre, et affecte la forme de prismes hexagones.

Lorsqu'on introduit un cristal de sulfate ferreux dans la liqueur des cailloux, préparée en faisant fondre 1 partie de quartz pulvérisé avec 2 parties de carbonate potassique et dissolvant la masse dans l'eau (ce qui donne un mélange de silicate et de carbonate potassique), on voit partir du cristal une végétation d'un gris blanc, qui a reçu le nom d'*arbre de Mars*. Ces arborescences se produisent par suite de l'action du gaz acide carbonique qui se dégage pendant la précipitation; de manière que le précipité entoure le gaz, qui se développe sous forme d'un tube fermé au bout, et croissant sans cesse à partir de la base. La masse qui constitue ces arborescences a été analysée par *Mulder*. Elle est insoluble dans l'eau, et se suroxyde dès qu'elle subit le contact de l'air, de telle façon qu'à la fin tout l'oxyde ferreux s'y trouve converti en oxyde ferrique. On l'a trouvée composée de $\text{K}\text{C} + \text{Fe}^2\text{Si}$. C'est donc un sel double de carbonate potassique et de sous-silicate fer-

reux. Après l'oxydation à l'air, le silicate ferreux se trouve changé en $\ddot{\text{Fe}}^3 \ddot{\text{Si}}$.

Aluminate ferreux, $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Al}}$. Il forme un minéral semblable au spinel, le *pléonaste*, qu'on rencontre en octaèdres noirs, brillants. Il renferme toujours une plus ou moins grande quantité d'aluminate magnésique.

Acétate ferreux, $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Ac}}$. On l'obtient en dissolvant le sulfure de fer dans l'acide acétique. Il cristallise en petits prismes verts, qui se décomposent facilement à l'air.

Tartrate ferreux, $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Tr}}$. Pour l'obtenir, on se sert d'un flacon muni d'un tube de dégagement, où l'on fait dissoudre de la limaille de fer dans une solution d'acide tartrique : le sel se précipite dès que l'acide a atteint un certain degré de concentration. Il est peu soluble dans l'eau, et forme un sel blanc pulvérulent. On l'obtient sous forme de cristaux feuilletés, en versant une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution chaude de sulfate ferreux ; le tartrate cristallise pendant le refroidissement. Il contient, d'après *Bucholz*, 13 pour 100 d'eau de cristallisation, se dissout dans 426 parties d'eau froide, et dans 402 d'eau bouillante. D'après *Dulk*, le tartrate ferreux est exempt d'eau, et exige environ 1200 parties d'eau à +15 degrés pour se dissoudre. On ne l'obtient qu'en mêlant ensemble les dissolutions concentrées de l'acide tartrique et du sulfate ferreux.

Tartrate ferroso-potassique, $\ddot{\text{K}} \ddot{\text{Tr}} + \ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{Tr}}$. On le prépare en faisant bouillir du bitartrate potassique avec la moitié de son poids de limaille de fer, et avec la quantité d'eau nécessaire pour réduire le tout en bouillie. Le fer s'oxyde avec dégagement de gaz hydrogène, et l'on obtient un sel blanc, pulvérulent, très-peu soluble dans l'eau, qui noircit à l'air, en se transformant en sel ferrique. On décante la masse saline, épaisse, de dessus le fer non dissous, et on l'évapore jusqu'à consistance de pâte ; cette dernière sert à faire des boules connues sous le nom de *boules de Nancy* ou de *tartre martial*. Pour s'en servir en médecine, on enveloppe une de ces boules dans du linge, et on la suspend dans une bouteille remplie d'eau de fontaine. L'air atmosphérique contenu dans l'eau transforme une partie du sel ferreux peu soluble en sel ferrique très-soluble, et l'eau devient ainsi légèrement ferrugineuse, et propre à être bue en place d'une eau minérale fer-

rugineuse. — Le tartrate ferroso-potassique n'est précipité ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins.

Succinate ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{S}}\text{c}$. Il est peu soluble, et se précipite sous forme d'une poudre verte grisâtre, qui absorbe l'oxygène de l'air. Il se dissout en partie dans un excès d'acide succinique.

Séléniate ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{S}}\text{e}$. On l'obtient en dissolvant le fer dans l'acide sélénique étendu; du gaz hydrogène se dégage; et en évaporant la liqueur il cristallise un sel qui ressemble, sous tous les rapports, au sulfate ferreux, et possède, par conséquent, la même forme, la même couleur, et le même nombre d'atomes d'eau.

Sélénite ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{S}}\text{e}$. Pour obtenir ce sel, il suffit de verser la dissolution d'un sel ferreux dans la dissolution d'un sélénite neutre; le sélénite ferreux se précipite en blanc, mais il ne tarde pas à absorber l'oxygène de l'air et à devenir gris, et à la fin jaune. Si l'on verse dessus de l'acide chlorhydrique, il s'y dissout; mais l'hydrogène de cet acide s'oxyde aux dépens de l'acide sélénieux; de sorte qu'il se précipite du sélénium, et qu'on trouve dans la liqueur un mélange de chlorure ferrique et d'acide sélénieux. Le fer ne se dissout pas dans l'acide sélénieux; il se couvre en peu de temps d'une pellicule cuivreuse de sélénium, et dès lors toute action cesse.

Tellurate ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{T}}\text{e}$. Précipité blanc, qui tourne presque sur-le-champ au vert gris, et finit par devenir couleur de rouille.

Tellurite ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{T}}\text{e}$. Précipité floconneux et jaune gris.

Arséniate ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{A}}\text{s}$. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche qui brunit par l'action de l'air, et finit par devenir d'un vert sale. Pendant que ce changement s'opère, l'oxyde ferreux passe à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, et le sel se convertit en sel double, semblable au phosphate correspondant. Si l'on chauffe le sel neutre dans un appareil distillatoire, il prend une couleur grise foncée, et donne un sublimé d'acide arsénieux, tandis que l'oxyde ferreux s'oxyde aux dépens de l'acide arsénique, et passe ainsi à un plus haut degré d'oxydation. L'arséniate ferreux se dissout en petite quantité dans l'ammoniaque caustique; à l'air, la dissolution devient verte, mais il ne forme pas, comme le phosphate correspondant, une combinaison ammoniacale insoluble dans l'eau.

Arsénite ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\ddot{\text{A}}\text{s}$. C'est un précipité blanc qui se dissout

aussi dans l'ammoniaque caustique. Il s'oxyde très-rapidement par le lavage, et devient jaune d'ocre. Dans cet état, il donne, par la distillation sèche, d'abord de l'eau, puis il fond et donne de l'acide arsénieux, en laissant un résidu fondu, couleur de rouille.

Chromate ferreux. Ce sel ne peut être produit, parce que l'oxyde ferreux a plus d'affinité pour l'oxygène que l'acide chromique, et réduit cet acide immédiatement à l'état d'oxyde chromique.

L'oxyde chromique et l'oxyde ferreux forment ensemble un composé, Fe Cr , qu'on trouve dans la nature, mêlé avec du Mg Al , et que les minéralogistes appellent *fer chromé*. Il se présente presque toujours sous forme de masses noires, compactes et pesantes; cependant on le rencontre quelquefois à l'état de cristaux octaédriques, comme l'oxyde ferroso-ferrique (Magneteisenstein), et les minéraux analogues au spinelle, qui sont tous composés d'après la même formule.

Vanadates ferreux. a. *Vanadate neutre*, Fe V . Ce sel est un précipité d'un brun grisâtre foncé, qui ressemble si peu aux vanadates, qu'on est conduit à conjecturer qu'il s'est formé un sousvanadite ferrique. Aussi l'acide chlorhydrique le dissout-il avec une couleur verte. b. Le *bivanadate* se précipite en vert foncé, et change bientôt de couleur; le liquide devient vert, et le précipité prend une couleur grisâtre, et, au bout de vingt-quatre heures, un aspect cristallin.

Molybdate ferreux, Fe Mo . Il est insoluble dans l'eau, et, d'après *Scheele*, sa couleur est brune.

Tungstate ferreux, Fe W . Il est insoluble.

Tungstate ferroso-manganeux, $\text{Mn W} + 3 \text{Fe W}$. On rencontre ce sel double dans le règne minéral, sous forme de gros cristaux brillants, noirs et pesants. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *wolfram*. Le nombre relatif des atomes, dans les deux bases, varie suivant les provenances. Si l'on mêle ce sel à l'état de poudre fine avec de l'acide chlorhydrique concentré, celui-ci dissout une partie des bases et laisse un sursel, que l'acide ne décompose plus. *Schaffgotsch* a essayé de démontrer que ce minéral renferme, non pas du tungstate, mais du tungstite ferreux; mais ceci a été contredit par *Ebelmen*, qui, par l'analyse de ce composé, ne trouva pas la diminution de poids qui se présente en analysant le minéral par la calcination avec la potasse, et qui avait fait ad-

mettre une absorption d'oxygène. *Margueritte* y admet des oxydes d'après la formule $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{W}}\ddot{\text{e}}$; mais on ne connaît pas un pareil degré d'oxydation du tungstène.

L'*antimoniante*, l'*antimonite* et le *tellurate ferreux* sont des précipités blancs qui jaunissent à l'air.

Titanate ferreux, $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{T}}\ddot{\text{i}}$. On le trouve dans le règne minéral, soit en masses compactes noires, soit en grains dans le sable des rivières et dans les roches volcaniques (*iserine*, *nigrine*). On le trouve aussi à l'état cristallisé, quoique rarement; sa forme cristalline est la même que celle de l'oxyde ferrique. Aussi cet oxyde s'y trouve-t-il souvent mêlé en quantité variable. *Mosander* a fait voir que la possibilité de ce mélange isomorphe tient à ce que la composition atomique des deux corps est la même, l'un et l'autre contenant 3 atomes d'oxygène et 2 atomes de radical; car comme le fer et le titane sont isomorphes, 1 atome de titane dans le premier remplace 1 atome de fer dans le dernier.

Tantalate ferroso-manganeux, $\ddot{\text{Mn}}\ddot{\text{T}}\ddot{\text{a}} + \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{T}}\ddot{\text{a}}$. Ce composé est très-rare dans la nature; les minéralogistes lui ont donné le nom de *tantalite*. Il est noir, pesant, et quelquefois cristallisé. Plus rare encore est la combinaison de l'oxyde tantalique avec les oxydes ferreux et manganeux. On l'a trouvée avec le tantalite près de *Kimito*, en Finlande; elle diffère de ce dernier en ce que sa densité est plus grande, et s'élève de 7, 6 jusqu'à 7, 9, tandis que celui du tantalite ne s'élève jamais jusqu'à 7, 0, et en ce que sa poudre est d'un brun cannelle, tandis que celle du tantalite est d'un brun café. Aucun acide n'attaque ces composés par la voie humide, et le carbonate potassique est sans action sur eux par la voie sèche. Le meilleur moyen, pour les décomposer, est de les réduire en poudre fine, et de les fondre avec du bisulfate potassique, ainsi que je l'ai dit en parlant de la préparation de l'acide tantalique.

b. Sels à base d'oxyde ferrique.

Sulfates ferriques. a. Sulfate neutre, $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$. D'après l'indication de *Meyen*, ce sel se trouve dans la nature; savoir, au Chili, dans le district de *Copiapo*, province de *Coquimbo*. Il y forme une couche très-puissante. Tantôt il forme une masse à grain fin, tantôt il est cristallisé en prismes à 6 pans, à sommets hexaèdres et droits. Il est inco-

lore, et contient, d'après *H. Rose*, 29,98 pour cent ou 9 atomes d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, après l'évaporation de laquelle il donne des cristaux d'une autre forme, et peut-être avec une proportion d'eau différente. Ce minéral renferme des quantités insignifiantes de sulfate calcaïque, magnésique et aluminique, et probablement aussi de l'ammoniaque, *Rose* ayant trouvé un léger excès d'acide sulfurique, et l'oxyde ferrique étant partout accompagné de traces d'ammoniaque, dans la nature. On prépare artificiellement le sulfate neutre, en mêlant le sel ferreux avec moitié autant d'acide sulfurique qu'il en contient, faisant bouillir le mélange et y ajoutant de petites portions d'acide nitrique, jusqu'à ce que la dernière portion ajoutée ne donne plus lieu à un dégagement de gaz. On obtient le même sel en versant de l'acide sulfurique concentré sur de l'oxyde ferrique rouge (colcothar) et remuant bien le mélange qui s'échauffe, et que l'on chauffe ensuite un peu, pour chasser l'excès d'acide. Ce sel se dissout en rouge dans l'eau, et laisse, après l'évaporation, une masse saline jaune clair, déliquescence. Dans cet état, il contient ordinairement un excès d'acide, parce que l'acide n'a pas été complètement saturé par l'oxyde; on le chauffe donc doucement, de manière à chasser tout l'acide libre à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge. Il reste alors une poudre blanche, qui est le sel neutre, et qui se dissout souvent avec tout autant de lenteur que l'alun calciné, en sorte qu'il faut la faire digérer longtemps avec l'eau, pour qu'elle s'y dissolve totalement. La dissolution est orange, et donne, après l'évaporation, un sirop jaune rougeâtre qui est soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré ne le dissout pas. Le précipité blanc qui se dépose dans les fabriques d'acide sulfurique, pendant la concentration de l'acide, a été regardé, pendant longtemps, comme du sulfate de plomb; mais, d'après *Bussy* et *Lecanu*, il consiste presque entièrement en sulfate ferrique neutre. Le gaz sulfure hydrique le transforme en sel ferreux, en déposant du soufre. En faisant digérer sa dissolution avec de la limaille de fer, le sel ne se transforme qu'en partie en sel ferreux, avec dégagement de gaz hydrogène et précipitation d'un sous-sel ferrique. Le sel anhydre est plus propre qu'aucun autre sel à la préparation de l'acide sulfurique anhydre, par la distillation sèche.

Une solution de sulfate ferrique, surtout si elle contient un peu d'acide libre, dissout la plupart des métaux, par suite de la ré-

duction du sel ferrique à l'état de sel ferreux. La digestion peut avoir lieu à froid, ou à la température de l'ébullition. Tous les métaux sont ainsi dissous, depuis l'argent jusqu'à ceux qui ont une plus grande tendance à se combiner avec l'oxygène.

b. Sulfate sesquiferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}^2 = \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}^3 + \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$. On l'obtient, d'après *Maus*, quand on fait digérer pendant longtemps de l'hydrate ferrique avec une dissolution concentrée du sel neutre. Il forme une dissolution rouge foncé d'une saveur purement astringente, qui se transforme, par la dessiccation, en une masse saline gommeuse. Quand on le fait bouillir, ou qu'on l'étend de beaucoup d'eau, il se décompose, du sel neutre reste dans la liqueur, et il se précipite un sel basique.— D'après *H. Rose*, ce sel accompagne le sulfate naturel susmentionné. Il se présente sous la forme de croûtes globulaires composées de plusieurs centres, d'où partent des fibres peu cohérentes et d'une longueur de 2 à 3 lignes. Ce sel est d'un vert jaunâtre sale, et il a un éclat soyeux. *Rose* l'a trouvé composé $= 2(\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}^2 + \ddot{\text{H}}^{15}) + \ddot{\text{F}}\ddot{\text{H}}$.

Rose a trouvé, en même temps que le sel précédent, un autre soussel, qui revêt le sel neutre naturel sous la forme de croûtes surmontées de petites tables hexagones, minces, translucides, d'une couleur jaune et d'un grand éclat nacré, et composées de 2 atomes d'oxyde ferrique, 5 atomes d'acide sulfurique et 18 atomes d'eau, $= \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}^2\ddot{\text{S}}^5 + 18\ddot{\text{H}}$. Ce sel peut également n'être qu'un mélange du sel neutre avec une petite quantité d'un sel basique, d'où dépendent sa couleur et son opacité.

c. Sulfate biferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}^3 + 2\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$. D'après *Soubeiran*, on l'obtient en dissolvant, dans l'eau, le soussulfate potassique ferrique dont il sera question plus loin, et en faisant chauffer la dissolution. Il se produit un précipité floconneux, rouge jaune, composé, selon *Soubeiran*, de 55,5 p. d'oxyde ferrique, 25,5 p. d'acide sulfurique et 19 p. d'eau, proportions qui se rapprochent de la formule $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{H}}$.

d. Sulfate quintiferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}^2\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}^3 + 5\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$. C'est le sel couleur de rouille qui se précipite lorsqu'une dissolution de sulfate ferreux s'oxyde à l'air. L'oxygène de l'eau qu'il contient est à celui de l'oxyde comme 1 : 2, et équivaut à 3 ou 9 atomes, selon la manière dont on écrit la formule. On obtient le même soussel en précipitant d'une manière incomplète le sulfate ferrique dissous

au moyen d'un alcali; mais alors il est rouge, floconneux et demi-gélatineux.

e. Sulfate octoferrique, $\ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}^3 + 8\ddot{\text{Fe}}$. Il se produit, d'après *Scheerer*, en étendant de beaucoup d'eau et faisant bouillir une solution neutre de sulfate ferrique. Plus la solution aqueuse est étendue, moins la température à laquelle le sel commence à se précipiter est élevée; la quantité qu'on en obtient avec un poids déterminé de sel neutre, est dans le même rapport. Si l'on dissout 1 partie de sel dans 100 parties d'eau, la solution se troublera à $+76^\circ$; dans 200 parties d'eau, à $+56^\circ$; dans 400 parties, à $+47^\circ$; dans 800 parties, à $+40^\circ$; dans 1000 parties, à $+38^\circ$, et dans 10,000 parties, à $+14^\circ$. Une partie de sel dissous dans 200 parties d'eau laisse déposer, par l'ébullition, la moitié de l'oxyde ferrique; dans 400 parties, les $\frac{3}{4}$; dans 800 parties, les $\frac{7}{8}$; dans 1000 parties, les $\frac{9}{10}$ ou à peu près.—Le précipité renferme de l'eau chimiquement combinée, correspondant à la formule $2\ddot{\text{Fe}}^3\text{S} + 9\text{H}$ ou 3 atomes sur 2 atomes d'oxyde ferrique. Il ressemble, par son aspect, à l'oxyde ferrique, a une couleur rouge, et devient jaune d'ocre par la dessiccation. A une température plus élevée, il perd son eau et devient brun. On obtient le même soussel en mêlant une solution de sulfate ferreux avec une solution de chlorate potassique. A froid, le sel se précipite à l'état hydraté et rouge; par l'ébullition, il se précipite en jaune, anhydre, et sous une modification très-peu soluble dans les acides.

On a encore décrit d'autres soussels avec un plus grand excès d'oxyde ferrique. 1° *Anthon* a indiqué un sel $= \ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{S}} = \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}^3 + 11\ddot{\text{Fe}}$. On l'obtient en précipitant le soussulfate ferrique soluble par de l'acétate barytique. Dans le commencement, il ne se précipite que du sulfate barytique, mais à la fin il se précipite, en outre, une poudre brune, volumineuse, assez légère pour pouvoir être séparée du sulfate barytique par suspension et lévigation. *Anthon* la trouve composée, en centièmes, de 88,64 d'oxyde ferrique et 11,36 d'acide sulfurique. 2° *Scheerer* découvrit, dans le schiste alumineux près de Modum en Norwége, une masse amorphe d'un brun foncé, ayant pour composition: $2\ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{S}} + 21\text{H} = \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}^3\text{H}^3 + 20\ddot{\text{Fe}}\text{H}^3$.

Sulfate ferrico-potassique (alun de fer), $\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}^3$. On obtient ce sel double, en ajoutant au mélange de sulfate ferrique et de sul-

fate potassique un peu d'acide sulfurique libre, et l'abandonnant à l'évaporation spontanée. Mais, suivant *Heintz*, ce sel s'obtient le mieux en triturant intimement ensemble 6 parties de vitriol de fer cristallisé et 2 parties de nitre, traitant le mélange exactement avec 2 $\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique concentré, et réchauffant doucement jusqu'à ce que toute trace d'acide nitrique ait disparu; on dissout ensuite la masse dans 3 à 4 parties d'eau à $+80^{\circ}$, on filtre la solution et on la fait cristalliser à une température qui s'abaisse très-lentement à 0° , pour obtenir le sel en gros octaèdres; ceux-ci deviennent encore plus gros, si, après une concentration suffisante, on y verse l'eau mère décantée. Le sel, ainsi préparé, a une légère teinte violette qui, selon *Heintz*, est due à une trace d'acide ferrique; cet acide provient du mode de préparation employé, car par d'autres méthodes on obtient un sel incolore. L'alun de fer ressemble, par sa forme, sa couleur et sa saveur, tellement à l'alun commun, qu'on ne saurait l'en distinguer par ses caractères extérieurs; il contient, en outre, le même nombre d'atomes de base, d'acide et d'eau; mais on le reconnaît immédiatement en ce que les alcalis en précipitent de l'oxyde ferrique, et non pas de l'alumine. C'est cet alun ferrique qui cristallise en même temps avec l'alun ordinaire, dont il constitue le plus mauvais mélange. Le sel préparé avec le nitre ne supporte pas même la chaleur de la main, sans devenir brun et humide. A une température intermédiaire entre $+80^{\circ}$ et $+100^{\circ}$, les éléments du composé se séparent de manière que 2 atomes du sel double se changent en 1 atome de sel qui va être décrit, en 1 atome de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^{\cdot\cdot}$ et 1 atome d'acide sulfurique libre, hydraté, dont l'évaporation, qui commence à la température indiquée, se fait sentir par son odeur. En redissolvant ensuite le sel dans l'eau et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, on n'obtient qu'une très-petite quantité de cristaux octaédriques. C'est par la même raison que se décompose le sel, lorsqu'on en chauffe la solution au-dessus de $+80^{\circ}$. Cependant on peut le reconstituer par l'addition de l'acide sulfurique libre et l'évaporation spontanée. L'acide sulfurique libre contribue principalement à en maintenir les éléments. Lorsqu'on traite une solution de ce sel par beaucoup d'acide sulfurique et qu'on l'évapore ensuite au bain-marie, il n'y a pas de décomposition; et quand l'acide a atteint un certain degré, il se précipite une poudre blanche qui contient ce sel avec 3 atomes

d'eau; après une concentration encore plus forte, on obtient une masse pâteuse, formée par une poudre blanche avec de l'acide concentré. Après l'avoir laissée refroidir et s'égoutter sur une brique sèche, il reste de l'alun de fer pulvérulent, qui ne renferme que 1 atome d'eau. On a commencé, à Berlin, à préparer l'alun de fer en grand pour les besoins de la teinture.

Sulfate potassique et sulfate sesquiferrique, $2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2$. Si l'on ajoute de la potasse caustique, par petites portions, à une dissolution concentrée de sulfate ferrique, et qu'on s'arrête dès que le précipité cesse de se redissoudre, il se sépare, d'après *Maus*, peu à peu de petits cristaux d'un sel brun jaunâtre. Si l'on dissout ce sel, à l'aide de la chaleur, dans une dissolution de sulfate ferrique, il cristallise, pendant l'évaporation spontanée, en prismes hexagones, courts. Les cristaux s'effleurissent à une douce chaleur, sans perdre leur forme ni leur éclat. Ce sel contient 6 atomes ou 14,4 d'eau. On obtient très-souvent ce sel, quand on cherche à produire de l'alun à base d'oxyde ferrique au moyen du sulfate ferrique préparé en faisant chauffer l'oxyde avec de l'acide sulfurique concentré; dans ce cas, il est impossible de prévenir la formation de ce sel par une addition d'acide sulfurique libre, et il arrive souvent qu'il ne se produit aucune trace d'alun à base d'oxyde ferrique.

Sous-sel double de sous-sesquisulfate ferrique et de sulfate potassique dans d'autres proportions. Lorsqu'on verse goutte à goutte du carbonate potassique dans une dissolution de sulfate ferrique, en arrêtant l'affusion au moment où le précipité qui se forme commence à ne plus se redissoudre, et qu'on mêle alors la liqueur claire avec de l'alcool, il se précipite, d'après l'indication de *Soubeyran*, une poudre saline, rouge jaune, et soluble dans l'eau, qui se colore en rouge foncé. Si on laisse reposer cette liqueur pendant quelque temps, ou qu'on la fasse chauffer, elle dépose le sous-sel $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$. Le sel précipité par l'alcool est $= 2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + 20\overset{\cdot}{\text{H}}$.

Rammelsberg a trouvé que la masse jaune d'ocre insoluble dans l'eau, qu'on rencontre dans le lignite de Kaloforuk en Bohême, est un sel double encore plus basique, correspondant à la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 9\overset{\cdot}{\text{H}}$.

Scheerer a trouvé dans le schiste alumineux de Modum un sel double avec le sulfate sodique, tout à fait semblable. Ce sel est jaune clair, semblable à une stalactite, et formé de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 9\overset{\cdot}{\text{H}}$.

Sulfate ferrico-ammonique, $\text{NH}_4\text{S} + \text{FeS}^3$. On l'obtient en dissolvant les sulfates ferrique et ammonique dans l'eau, y ajoutant de l'acide sulfurique libre, et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée : le sel cristallise en octaèdres incolores, réguliers, contenant 24 atomes d'eau, et qu'on ne saurait distinguer, par le simple aspect, de l'alun ordinaire. Il est, par rapport au sel potassique, ce que l'alun ammoniacal est à l'alun potassique. La composition de ce sel est tellement analogue à celle du sel aluminique correspondant, que, si l'on remplace le fer par de l'aluminium, on obtient des sels aluminiques avec la proportion ordinaire d'eau.

Sulfate ammonique et sulfate sesquiferrique, $2\text{NH}_4\text{S} + \text{FeS}^3$. Ce sel, découvert par *Maus*, s'obtient comme le sel potassique, en substituant l'ammoniaque à la potasse. Il ressemble au sel potassique tant par sa forme cristalline que par ses autres propriétés. Il contient 6 atomes ou 16,75 d'eau.

L'acide sulfurique forme aussi un soussel avec l'ammoniaque et l'oxyde ferrique. Je l'ai obtenu en dissolvant du fer dans un mélange d'acide sulfurique étendu et d'un peu d'acide nitrique, et laissant exposée à l'air la dissolution neutralisée, qui déposa de l'ocre; cette ocre ressemble, par son aspect, au soussel simple, mais elle en diffère en ce qu'elle n'est pas décomposée par la potasse caustique, et en ce qu'elle se dissout si difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré, qu'on dirait qu'elle y est insoluble. A la distillation, il donne d'abord de l'eau et de l'ammoniaque, puis de l'acide sulfureux. On conçoit de suite que l'ammoniaque contenu dans ce sel provient de la décomposition simultanée de l'eau et de l'acide nitrique.

Sulfate ferroso-ferrique, $\text{FeS} + \text{FeS}^3$. Ce sel prend naissance quand le sulfate ferreux neutre reste exposé à l'air, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'ocre; on obtient ainsi une dissolution d'un rouge foncé jaunâtre, qui ne cristallise pas après l'évaporation, mais forme une masse sirupeuse brun foncé, dans laquelle la potasse produit un précipité dont la couleur noire ne tire ni sur le vert ni sur le rouge; cette propriété caractérise les sels ferroso-ferriques. Si l'on fait digérer ce précipité, en vases clos, avec un excès du sel, l'oxyde ferreux se dissout, et il se forme du sous-sulfate ferrique jaune et insoluble.

Abich a produit un autre sel de ce genre avec les oxydes ferreux et ferrique en combinaison avec l'acide sulfurique, et il l'a

soumis à l'analyse. On le prépare de la manière suivante : On dissout 16 parties de sulfate ferreux cristallisé dans de l'eau, de manière à former une solution étendue; on la mêle avec son poids d'acide sulfurique concentré, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, et on y ajoute 1 partie d'acide nitrique ordinaire et une solution concentrée de 5 à 6 parties d'alun. On évapore ensuite la solution au bain marie, à une température qui ne doit pas dépasser $+70^{\circ}$. Pendant l'évaporation, il se sépare une poudre cristalline d'un brun foncé, qui, après que l'eau mère en a été bien égouttée, se dissout, à une douce chaleur, dans l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique. On évapore ensuite lentement la liqueur : il se forme en partie au fond, en partie à la surface, des cristaux noirs, qui se réunissent en une croûte, et tombent peu à peu au fond. Ces cristaux appartiennent au système régulier, et constituent une combinaison de l'octaèdre avec l'hexaèdre. Par un lavage à l'alcool très-concentré, on le débarrasse de l'eau, et on le dessèche rapidement. Il a, à proprement parler, une couleur verte foncée, qui se rapproche de la couleur noire. Les faces cristallines ont presque l'éclat du diamant. On peut le conserver à l'air sec, par exemple dans un flacon sec bien bouché. Mais, à l'air ordinaire, il attire l'humidité : il acquiert un aspect mat, dû à de petits cristaux de $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, qui recouvrent sa surface. Il se compose de $3\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 2\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, et les cristaux renferment 2 atomes de sel en combinaison avec 9 atomes ou 15,94 pour cent d'eau. L'expérience donne 14,16 pour cent; et comme 1 centième d'eau peut être considéré comme provenant de l'eau mère emprisonnée dans les cristaux, on peut admettre que 1 atome de sel renferme 4 atomes d'eau. *Abich* fait observer que ce sel ne s'obtient à moins qu'une petite quantité d'oxyde ferrique ne soit remplacée par l'alumine; d'après son analyse, de 2,2 d'alumine pour 17,65 d'oxyde ferrique, en centièmes. C'est pourquoi on y ajoute de l'alun. Par une évaporation trop rapide du sel dans l'eau acide, on empêche la formation de ces cristaux, et le sel se sépare en paillettes brillantes, qui renferment une proportion moindre d'eau. On peut éviter cela si, pendant la dissolution du sel précipité dans l'eau acide, on ajoute du sulfate cuivrique représentant le dixième du poids du vitriol de fer employé; cependant, rien de ce sel ne pénètre ensuite dans les cristaux.

Suivant *Barreswill*, on obtient ce même sel à l'état bleu foncé,

en enlevant les quatre septièmes d'une solution saturée de sulfate ferreux, et les changeant en sulfate ferrique par le mélange avec les acides sulfurique et nitrique à la température de l'ébullition ; on réunit ensuite ce sel avec les trois septièmes restants, et on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique concentré, par petites portions et à des intervalles assez longs pour que la liqueur ne s'échauffe pas ; on continue ainsi d'ajouter l'acide jusqu'à ce que le sel de fer ait été complètement précipité. Le précipité qu'il forme est bleu, presque comme du bleu de Prusse, et on peut le dépouiller de l'humidité sur une brique sèche. Dans cet état, il ne se dissout cependant pas dans l'eau pure sans perdre sa couleur bleue. Dans ce sel, ainsi que dans celui obtenu par *Abich*, les oxydes ferreux et ferrique sont entre eux comme les cyanures ferreux et ferrique dans le bleu de Prusse.

Suivant *Poumarède*, en traitant atomes égaux de sulfates ferreux et ferrique secs avec 5 à 6 fois leur poids d'eau, on obtient un mélange qui s'échauffe d'environ 25 degrés ; les sels se dissolvent, et la solution laisse, par le refroidissement, déposer un sel en longs prismes minces, d'un vert pâle, formés de $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 6\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}} + 10\text{H}$. Si, au lieu du sel ferreux, on emploie du sulfate cuivrique ou zincique, on obtient des sels dans lesquels l'atome de sel ferreux est remplacé par 1 atome d'un de ces sels ; mais la forme des cristaux, le nombre des atomes d'eau sont les mêmes.

Dans la mine de cuivre de Fahlun, on a trouvé un sel rouge en grosses stalactites ; il était composé de petits cristaux transparents, et mêlé de sulfate magnésique. En analysant ce sel, j'ai trouvé qu'il était à base d'oxyde ferroso-ferrique ; l'acide sulfurique n'y était pas en quantité suffisante pour produire un sel neutre, et contenait seulement deux fois autant d'oxygène que la base composée ; malgré cela, ce sel était soluble dans l'eau. Il contenait une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxygène était triple de celui de la base, $= \text{Fe}^3\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}} + 36\text{H}$.

Sulfite ferrique, $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}$. On l'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans l'acide sulfureux. On ne peut pas l'obtenir sous forme solide. L'alcool précipite de la solution un soussel jaune brun, $= \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}$, et qui contient de l'eau, qu'on en peut enlever ; car, tant à chaud que dans le vide, l'eau entraîne de l'acide sulfureux. A l'air libre, il s'oxyde, pour se changer en sulfate ferrique soluble.

Lorsqu'on fait bouillir la solution de sulfite ferrique, il se précipite une ocre insoluble jaune paille, qui est, d'après *Koene*, $\ddot{\text{F}}\text{e}^{\text{S}}\ddot{\text{S}} + 7\ddot{\text{H}}$, et ne s'altère pas à l'air.

Soussulfite ferrico-potassique, $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{S}}^{\text{S}}$. On l'obtient, d'après le même chimiste, en mêlant une solution acide de sulfite ferrique avec une solution étendue d'hydrate potassique : le sel se précipite. Il est très-peu soluble dans l'eau.

Dithionate (hyposulfate) ferrique, $\ddot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{S}}^{\text{S}^{\text{S}}}$. Il se dissout en rouge dans l'eau. L'acide hyposulfurique, mis en digestion avec de l'hydrate ferrique, n'est pas neutralisé, quelque grand que soit l'excès d'hydrate qu'on emploie; l'hydrate ferrique se transforme en sel basique, composé, d'après *Heeren*, de 66,99 parties d'oxyde, 8,25 d'acide, et 21,76 d'eau, ce qui correspond à peu près à $\ddot{\text{F}}\text{e}^{\text{S}}\ddot{\text{S}} + 15\ddot{\text{H}}$.

Nitrate ferrique, $\ddot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{N}}^{\text{S}}$. On le prépare en dissolvant le fer à chaud dans l'acide nitrique. Il forme une masse saline d'un rouge brun, qui se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool, et attire l'humidité de l'air. A une température élevée, il se décompose, et forme un sel basique, qui est entièrement détruit par une chaleur plus forte, et laisse alors de l'oxyde ferrique. *Vauquelin* ayant laissé de l'acide nitrique en contact avec de la battiture de fer, trouva, au bout de plusieurs mois, des cristaux incolores, qui affectaient la forme de prismes rectangulaires à quatre pans; ils se résolvaient à l'air en un liquide rouge brun, et la potasse les précipitait en rouge.

On obtient du *sousnitrate ferrique* en précipitant incomplètement, par la potasse, une dissolution de nitrate ferrique, ou en faisant bouillir une dissolution neutre et étendue de ce sel, ou en faisant digérer le nitrate ferrique avec plus de fer qu'il n'en peut dissoudre. Il est gélatineux, et partiellement soluble dans l'eau pure; en sorte qu'il ne peut être lavé sur le filtre, et il donne une dissolution rouge très-difficile à filtrer. L'acide nitrique paraît encore former un soussel avec plus grand excès de base, ou ce que nous appelons un sel surbasique; mais il n'a pas été bien examiné. Lorsqu'on précipite une dissolution de nitrate ferrique par un excès de carbonate potassique, le précipité se redissout, et l'on obtient une liqueur rouge, que l'on appelle ordinairement *teinture ulcaline martiale de Stahl*.

Phosphate ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3$. Ce sel est encore peu connu. Le précipité blanc qu'on obtient en traitant les sels ferriques par le phosphate sodique, a été regardé comme du phosphate ferrique; mais *Rammelsberg* a démontré que c'était un soussel. Suivant *Winckler*, une solution saturée de ce soussel dans l'acide phosphorique, et abandonnée au repos dans un flacon fermé, a déposé, au bout d'un an, une masse de cristaux cubiques, transparents, durs, et doués d'une légère teinte rouge rose, que ce chimiste attribue à un faible mélange de manganèse. Soumis à l'analyse, ces cristaux ont été trouvés composés de $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + 8\text{H}$. Par la chaleur; ils perdaient de l'eau, devenaient opaques et d'un blanc sale. Le sel était insipide, insoluble dans l'eau, mais soluble tant dans l'acide chlorhydrique que dans l'ammoniaque caustique, avec une coloration jaune brun.

a. Sousphosphate ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$. On l'obtient en versant un phosphate dans la dissolution d'un sel ferrique. Le précipité est une poudre blanche, insoluble, qui ne s'altère pas à l'air, et qui perd une partie de son eau et devient brune quand on la calcine. Il contient 19,21 pour cent d'eau, correspondant à la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 4\text{H}$, ou 12 atomes d'après la seconde formule. Les alcalis le décomposent jusqu'à un certain degré, en laissant un résidu rouge rose. Il se dissout dans l'ammoniaque contenant du phosphate ammonique, pour former, avec l'acide phosphorique de celui-ci, le phosphate neutre soluble dans l'ammoniaque. Il se dissout aussi dans le carbonate ammonique. Il est complètement décomposé par la fusion avec le carbonate potassique. Il se dissout facilement dans les acides. Chauffé au chalumeau sur du charbon, il fond et se convertit en un globule gris cendré; et quand on l'introduit dans un creuset brasqué, et qu'on l'expose, couvert de flux, à une température plus élevée, le charbon le réduit à l'état de phosphure de fer. Quelquefois on trouve ce sel dans les mines de fer, qui sont alors de mauvaise qualité, parce que, dans le haut fourneau, le phosphate se réduit aisément à l'état de phosphure, qui se combine avec la fonte, et donne du fer en barres cassant à froid. D'après les essais de *C. D. af Uhr*, on peut obtenir du fer en barres d'assez bonne qualité, même avec une mine contenant du

phosphate calcique, si l'on exécute l'extraction du fer avec beaucoup de soin, et qu'on assortisse bien les minerais qu'on soumet à l'opération; mais quand la mine contient aussi du phosphate ferrique, il est impossible d'en tirer de bon fer. Ce sel n'entre pas dans la composition de la mine, mais dans celle de la gangue. On peut donc, en petit, débarrasser le minerai de ce sel, et en séparer la mine de fer au moyen de l'aimant. Si l'on fait ensuite digérer pendant quelques jours la gangue, réduite en poudre fine, avec de l'acide nitrique pur préalablement étendu de 30 à 40 fois son poids d'eau, en tenant le mélange à la température de $+20^{\circ}$, et qu'on évapore la dissolution jusqu'à siccité, ou jusqu'à ce que tout l'acide libre soit chassé, on obtient un résidu blanc, gélatineux, d'où l'eau extrait les nitrates terreux; en laissant le phosphate ferrique sous forme d'une poudre blanche. Ordinairement ce dernier contient un peu d'acide silicique, dont on peut le débarrasser en le dissolvant dans l'acide nitrique.

b. Phosphate sesquiferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}^3\ddot{\text{P}}^3 = 2\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}^2\ddot{\text{P}}^3 + 5\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$. On l'obtient, suivant *Rammelsberg*, en dissolvant le sel précédent dans l'acide chlorhydrique, et précipitant la solution par l'ammoniaque caustique. C'est un précipité jaune de rouille, contenant, d'après la première formule, 16, et, d'après la dernière, 48 atomes d'eau.

c. Phosphate quadriferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}^2\ddot{\text{P}}^3 = \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}^2\ddot{\text{P}}^3 + 4\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$. Il se rencontre naturellement dans l'île de France, et près de Berneau en France. Le sel provenant de la première localité renferme 12 atomes d'eau, et celui de la dernière en contient 24 atomes, calculés d'après la première formule. Il forme une masse résineuse, brune, amorphe, qui, d'ordinaire, se réduit en morceaux quand on la laisse dans l'eau.

d. Phosphate hyperferrique. On l'obtient en traitant l'un des sels précédents par l'hydrate potassique; on n'enlève pas ainsi la totalité de l'acide phosphorique. Il retient, suivant *Rammelsberg*, 15 atomes d'oxyde ferrique pour chaque atome d'acide phosphorique.

Phosphate ferrique bleu. En parlant du sulfate ferroso-ferrique, j'ai indiqué les circonstances dans lesquelles les sels de fer peuvent prendre une couleur bleue, due à une base constituée par $3\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ 2\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}$, c'est-à-dire que les deux oxydes y contiennent la même quantité d'oxygène. *Barreswill* a montré qu'en traitant le sulfate

bleu par le phosphate sodique, on obtient un sel bleu qui n'est pas décomposé par l'eau. D'après ce que nous avons vu pour les précipités obtenus au moyen du phosphate sodique; c'est probablement là une combinaison du sel neutre avec le sel bleu basique. Le sousphosphate ferreux s'oxyde très-rapidement, ainsi que nous l'avons vu; il devient tantôt bleu, tantôt vert foncé, sans qu'on puisse actuellement alléguer la véritable raison de ce changement de couleur. D'après *Rammelsberg*, le phosphate, préparé artificiellement, est composé de $2\text{Fe}^{\text{III}}\text{P} + \text{Fe}^{\text{III}}\text{P}^2 + 16\text{H}$; et celui qui existe naturellement cristallisé, le *vivianite*, est formé de cette même combinaison bleue et de 4 atomes de sousphosphate ferreux, ou de $4\text{Fe}^{\text{II}}\text{P} + (2\text{Fe}^{\text{III}}\text{P} + \text{Fe}^{\text{III}}\text{P}^2 + 16\text{H})$.

Phosphite ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}^3$. Il se précipite quand on décompose un sel ferrique par un phosphite alcalin; mais la plus grande partie du sel n'est précipitée que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. Il est blanc, pulvérulent, et se décompose dans la distillation sèche, avec dégagement de lumière.

Hypophosphite ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$. Il est blanc, et peu soluble dans un excès d'acide. A froid, l'oxyde ferrique ne se réduit pas à l'état d'oxyde ferreux; mais quand on fait bouillir le mélange, on obtient de l'hypophosphite ferreux, qui se dissout, et du sousphosphate ferrique, qui reste.

Perchlorate ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}^3$. Il n'est, jusqu'à présent, connu qu'à l'état de dissolution. L'hydrate ferrique humide se dissout facilement dans l'acide perchlorique; on a commencé à se servir de cette solution en médecine.

Chlorate ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}^3$. On le prépare en délayant de l'hydrate ferreux dans de l'eau, et faisant passer du chlore à travers le mélange; l'hydrate se dissout, et l'on obtient un liquide rouge jaunâtre, qui n'a pas été examiné.

Bromate ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}^3$. Il forme une espèce de sirop non cristallisable. Par une faible dessiccation, l'acide bromique s'en va par décomposition, en laissant un soussel brun, qui est, d'après *Rammelsberg*, $= \text{Fe}^{\text{III}}\text{Br} + 3\text{OH}$.

Iodate ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{I}^3$. C'est une poudre blanche, qui, d'après *Geiger*, exige 500 parties d'eau pour se dissoudre. Quand on fait

bouillir la dissolution, elle dépose un soussel et devient acide. En mêlant la solution d'un sel ferrique avec une solution d'iodate sodique, on obtient un précipité jaune rouge, qui devient jaune par la dessiccation, et se compose de $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{I}}^3 + 8\text{H}$. Si l'on précipite, au contraire, à la température de l'ébullition, un sel ferreux par l'iodate sodique en excès, et qu'on fasse bouillir le précipité dans la liqueur, on voit l'oxyde ferreux se suroxyder aux dépens de l'acide iodique : il se forme de l'acide iodhydrique, et il se dégage de l'iode. Il se produit ainsi un soussel ferrique, qui, suivant *Ram-melsberg*, se compose de $\ddot{\text{Fe}}^3\ddot{\text{I}}^3 + 12\text{H} = (\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{I}}^3 + 9\text{H}) + 2(\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{I}} + 3\text{H})$.

Carbonate ferrique, $\ddot{\text{Fe}}\text{C}^3$. Ce sel se forme et existe un moment lorsqu'on mêle un sel ferrique neutre avec un carbonate alcalin. Le précipité se produit d'abord sans effervescence; mais bientôt on voit se développer dans les flocons un gaz qui les réduit en poudre. Cependant, ce sel peut subsister à l'état de sel double. Les bicarbonates alcalins dissolvent l'hydrate ferrique, et forment avec lui des dissolutions de couleur jaune de rouille ou rouges, qui n'abandonnent pas l'hydrate ferrique quand on les évapore, et que l'on ne peut dépouiller du fer qu'en y ajoutant de l'alcali caustique, ou en chauffant la combinaison jusqu'au rouge. Le fer métallique se dissout avec dégagement de gaz hydrogène, dans les dissolutions concentrées des bicarbonates alcalins; la dissolution jaunit rapidement à l'air.

Oxalate ferrique, $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{C}}^3$. Ce sel se présente sous forme d'une poudre jaune peu soluble, que l'on obtient par la précipitation d'un sel ferrique, à l'aide d'un oxalate. Il se dépose très-lentement, et une portion du sel reste en dissolution dans la liqueur. Un excès d'acide oxalique le rend encore plus soluble, en sorte qu'il cristallise en petits prismes d'un jaune verdâtre. Lorsqu'on expose à la lumière directe du soleil une dissolution acide d'oxalate ferrique, le sel se décompose, d'après l'observation de *Doebereiner*, en dégageant du gaz acide carbonique jusqu'à ce que la totalité du sel se soit transformée en sel ferreux, lequel se dépose peu à peu sous la forme de grains jaunâtres.

Oxalate ferrico-potassique, $3\ddot{\text{K}}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{C}}^3$. On l'obtient en faisant digérer du bioxalate potassique jusqu'à saturation avec de l'eau et de l'hydrate ferrique. La solution est colorée en vert

pomme, et laisse, par une concentration suffisante, déposer des prismes rhomboïdaux vert émeraude. D'après *Graham*, il forme des lamelles d'un vert pomme, contenant 6 atomes ou 11 pour cent d'eau. Il s'effleurit à l'air sec, perd, à $+ 50^{\circ}$, son eau, et devient brun. Il se dissout dans parties égales d'eau bouillante et dans 14,3 parties d'eau froide. Exposée à la lumière du soleil, la solution perd sa couleur : il se précipite un sous-sel, tandis qu'il reste un sel ferreux en dissolution.

Oxalate ferrico-sodique, $3\text{Na}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{C}}^3$. On l'obtient à peu près de la même manière que le sel précédent; il cristallise en cristaux verts, contenant 10 atomes ou 18,77 pour cent d'eau, dont 4 atomes s'en vont à $+ 100^{\circ}$. A $+ 20^{\circ}$, il exige, pour se dissoudre, 2 parties, et à $+ 200^{\circ}$, 0,6 parties d'eau.

Oxalate ferrico-ammonique, $3\text{N}^{\text{H}}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{C}}^3$. Il cristallise en petits octaèdres vert émeraude à base rhombe, qui se dissolvent à $+ 20^{\circ}$ dans 0,9, et à $+ 100^{\circ}$, dans 0,7 parties d'eau.

Mellitate ferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}} + 3\text{C}^{\text{O}}^3$. Il se précipite, par voie de double décomposition, sous forme d'une poudre jaune isabelle, soluble dans les acides.

Rhodicate ferrique. C'est un sel brun, qui se dissout tant dans l'alcool que dans l'eau.

Croconate ferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}} + 3\text{C}^{\text{O}}^4$. C'est un sel cristallisable, jaune orange, qui se dissout dans l'eau.

Borate ferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{B}}^3$. C'est une poudre jaunâtre, insoluble, qui devient brune par la calcination, fond à une haute température, et se vitrifie.

Silicate ferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}\text{i}^3$. Il se rencontre dans le règne minéral, près d'Antonio Pereira au Brésil. Il est incrusté dans du fer magnétique; il est fibreux, et ses fibres figurent en quelque sorte des fleurs, d'où le nom d'*anthosidélite*. Sa couleur est d'un brun d'ocre grisâtre, et transparente en couches minces. Il a un éclat un peu chatoyant; son poids spécifique est 3,0; il est difficile à fondre, et plus dur que le feldspath. Il contient 1 atome ou 3,98 pour cent d'eau. Le silicate ferroso-ferrique constitue un minéral noir, l'*hinsingrite* ou *thaulite*. Le silicate ferrique se rencontre en général souvent comme sel double dans le règne minéral; avec les silicates calcique, magnésique, manganéux et ferreux, il forme

les *grenats*. Avec le silicate sodique, il forme un minéral noir, cristallisé en prismes noirs, l'*achmite*, $= 3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{i}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\overset{\cdot\cdot}{\text{i}}^2$.

Formiate ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{o}}^3$. Il cristallise en petites aiguilles d'un rouge jaunâtre, se dissout facilement dans l'eau et difficilement dans l'alcool.

Acétate ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{c}}^3$. On l'obtient en dissolvant l'hydrate ferrique dans le vinaigre, ou en précipitant le sulfate ferrique par l'acétate plombique. Il forme une dissolution rouge, qui est transformée, par l'évaporation, en une gelée brune, déliquescence. Ce sel abandonne facilement l'oxyde ferrique, et c'est là-dessus qu'est fondé son emploi dans les manufactures de toiles peintes, où on le fabrique souvent à l'aide du vinaigre qu'on obtient par la distillation du bois. Quand la liqueur est presque saturée de fer, on la conserve au contact de l'air, qui fait passer le fer au plus haut degré d'oxydation. L'acétate ferrique se dissout dans l'éther acétique, et cette dissolution, mêlée d'alcool, est employée en médecine.

L'acide acétique forme, avec l'oxyde ferrique, un soussel soluble, qu'on obtient en dissolvant de l'hydrate ferrique récemment précipité jusqu'à saturation complète dans l'acide acétique. On a ainsi une solution rouge foncée, qui renferme, suivant *Bette*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{c}}$, et suivant *Janssen*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{A}}\overset{\cdot\cdot}{\text{c}}$. Dans la préparation de ce sel, qu'on a commencé à employer pour combattre l'empoisonnement par l'arsenic, il arrive souvent que la liqueur se prend, au bout de quelque temps, en gelée. D'après *Janssen*, le corps gélatineux qui se dépose alors est un sel double d'acétate potassique ou sodique et de sousacétate ferrique, analogue au sel double insoluble de sulfate ferrique correspondant, dû à la présence de l'alcali dans l'hydrate ferrique. *Janssen* prescrit, par conséquent, de préparer l'hydrate ferrique en dissolvant du fer jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique, saturant la solution par du gaz chlore, et précipitant ensuite tout d'un coup par le bicarbonate potassique ou sodique, pendant qu'on agite fortement la liqueur. L'excès d'acide carbonique empêche l'alcali de s'unir à l'oxyde ferrique. On lave ensuite bien l'hydrate; saturé après par l'acide acétique, il ne forme plus de produit gélatineux. Lorsqu'on étend la solution par l'eau et qu'on la fait bouillir, il se précipite un sel encore plus basique, sous forme de flocons sem-

blables à l'hydrate ferrique. Un autre soussel est une poudre jaune, insoluble, qui se précipite pendant que le sel ferreux neutre s'oxyde à l'air.

Tartrate ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}^3$. On l'obtient en dissolvant l'acide tartrique dans l'eau, et l'agitant avec l'hydrate ferrique fraîchement lavé et encore humide. Il est assez soluble, et se dessèche en une gelée brune. Il n'est qu'incomplètement précipité par l'alcali caustique, et donne un soussel; mais il ne s'altère nullement s'il contient un excès d'acide suffisant pour former avec l'alcali un sel double. L'oxyde ferrique ne peut donc être précipité de ses dissolutions dans l'acide tartrique que par le cyanure ferroso-potassique et les sulfhydrates. L'hydrate ferrique, avant la dessiccation, se dissout assez facilement dans le tartrate alcalin, et se combine avec l'hydrate ferrique. Ceci explique pourquoi une pareille solution n'est pas précipitée par l'alcali : d'après les expériences de *Werther*, aucune portion d'oxyde ferrique n'est combinée avec l'acide, et ne pourrait par conséquent être déplacée par l'alcali. Le précipité qu'on obtient en mêlant à de l'hydrate potassique l'acide tartrique saturé d'hydrate ferrique, ne constitue que l'excès d'oxyde hydraté, qui s'y trouve en plus grande quantité que le tartrate potassique n'en peut tenir en combinaison.

Tartrate ferrico-potassique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$. On le prépare en dissolvant l'hydrate ferrique dans du bitartrate potassique, à une température qui ne doit pas dépasser $+ 50^\circ$, parce que, au-dessus de cette température, une partie de l'oxyde est réduit à l'état d'oxyde ferreux par l'acide. En évaporant la solution à une très-douce chaleur, et la portant ensuite dans un appareil dessiccateur, on voit le sel double cristalliser en écailles brillantes d'un brun foncé, qui sont rouge rubis par transparence. Le sel ferrique qui s'y trouve contenu renferme 1 atome d'oxyde ferrique sur 1 atome d'acide tartrique, ainsi que le démontre la formule. On ne s'est pas encore assuré si l'on peut produire un sel correspondant à la formule $3\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}^3$; on n'a pas non plus examiné si ces sels peuvent se combiner dans d'autres rapports. Chauffé jusqu'à $+ 130^\circ$, le tartrate ferrico-potassique dégage de l'acide carbonique et de l'eau; le sel contient alors de l'oxyde ferroso-ferrique. En faisant bouillir une solution étendue du sel, il se dégage également du gaz acide carbonique, pendant qu'il se

précipite du tartrate ferreux. D'après les expériences de *Semmola*, il existe deux tartrates potassiques en combinaison avec l'oxyde ferroso-ferrique. L'un s'obtient en dissolvant 1 atome de carbonate ferreux et 1 atome d'hydrate ferrique ensemble dans un excès de bitartrate potassique : il se forme un sel vert, assez peu soluble dans l'eau. L'autre s'obtient en doublant la quantité d'hydrate ferrique. Il se dissout facilement dans l'eau, et se dépose, après l'évaporation, en écailles noires brillantes.—La propriété que possède ce sel double de ne pas être précipité par la potasse, et d'abandonner l'oxyde ferrique plus difficilement que d'autres sels ferriques, est d'une haute importance pour certains genres de teinture; ordinairement on se procure ce sel en mêlant le sulfate de fer avec du tartre, et on sait par expérience que, sans un pareil mélange, on n'obtient pas de teinte homogène.

Tartrate ferroso-ferrique, $\text{Fe}^{\text{Tr}} + \text{Fe}^{\text{Tr}^3}$. On l'obtient en précipitant le sulfate par le tartrate potassique. Il forme, d'après *Bucholz*, une poudre jaune brunâtre, soluble dans 384 parties d'eau froide et dans 320 parties d'eau bouillante. Il contient 2 atomes d'eau combinée.

Succinate ferrique. Le succinate neutre n'a pu être obtenu : il se décompose probablement par l'eau en acide libre et en un soussel. Par le mélange d'une solution de chlorure ferrique avec le succinate potassique neutre, il se produit un précipité rouge gélatineux et difficile à laver; et, après que la liqueur, contenant de l'acide chlorhydrique, a été séparée, il devient encore plus gélatineux, et commence à se dissoudre en petite quantité dans l'eau pure. Cependant, avec une solution de sel ammoniac on peut, par le lavage, enlever l'eau mère, puis le sel ammoniac par l'alcool. Il forme, après la dessiccation, des morceaux vitreux brun foncé, et se compose, d'après *Döpping*, de 1 atome d'oxyde ferrique et 2 atomes d'acide succinique, $= \text{Fe}^{\text{Sc}^2}$. Traité, encore humide, par une solution aqueuse d'acide succinique, il ne se dissout qu'en quantité très-peu considérable. La partie dissoute se précipite par l'évaporation, et à la fin l'acide se dépose coloré en jaune par une petite proportion d'oxyde ferrique. — En traitant le souschlorure ferrique soluble par le succinate potassique, on obtient un précipité rouge foncé, qui ne devient pas gélatineux par le lavage, et ne se dissout pas. C'est un sel encore plus

basique. Par le traitement avec l'ammoniaque caustique, on enlève l'acide succinique, en laissant une combinaison formée, d'après *Döpping*, de Fe^{Sc} . En raison de la facilité avec laquelle l'oxyde ferrique forme, uni à l'acide succinique, des sels insolubles, on emploie le succinate pour séparer l'oxyde ferrique de l'oxyde manganoux, qui donne, avec l'acide succinique, un sel soluble. Mais, dans ce cas, le fer doit être complètement converti en oxyde ferrique; la liqueur ne doit pas contenir d'acide libre, et être préalablement mêlée d'ammoniaque, jusqu'à ce que la solution renferme le sel le plus basique qui puisse y rester dissous. A cet effet, on ajoute l'ammoniaque par petites portions successives: il se forme un précipité qui, au bout de quelque temps, se redissout par une faible digestion; et ce n'est que lorsque la liqueur est devenue rouge foncée qu'on ajoute le succinate alcalin, employé en léger excès. La liqueur est à la fin portée jusqu'à l'ébullition. Le succinate dont on se sert ne doit pas contenir un excès d'alcali. Le précipité de succinate ferrique desséché peut être facilement changé, par la calcination, en oxyde ferrique pur.

Séléniate ferrique, Fe^{Se^3} . Il ressemble au sulfate, tant dans ses combinaisons neutres que dans celles qui contiennent un excès de base.

Sélénite ferrique, Fe^{Se^2} . Obtenu par double décomposition, il se présente sous forme d'une poudre blanche, qui devient jaunâtre en se desséchant. Chauffé, il donne d'abord de l'eau et devient rouge; puis, à une température plus élevée, l'acide sélénieux se dégage, et l'oxyde ferrique reste pur.

Bisélénite ferrique, Fe^{Se^4} . On le prépare en dissolvant du fer dans un mélange d'acide sélénieux et d'acide nitrique, sans cependant saturer l'acide. Pendant le refroidissement, le sel se dépose, sur les parois du vase, en cristaux lamelleux, irréguliers, d'un vert pistache.

Soussélénite ferrique. On l'obtient en traitant un des sels précédents par l'ammoniaque caustique. C'est une poudre jaune, qui passe au travers du filtre pendant qu'on la lave.

Tellurate ferrique, Fe^{Te^3} . Il se présente sous la forme d'un précipité floconneux jaune pâle, soluble dans un excès de sel ferrique, et n'acquérant de la stabilité qu'après la complète décomposition de ce sel. Précipité d'une dissolution rouge foncée de

souschlorure ferrique, il se redissout de même, tant que la liqueur contient encore un certain excès de souschlorure ferrique.

Tellurite ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Te}}^3$. Précipité d'une belle couleur jaune.

Arséniate ferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}^3$. C'est une poudre blanche, insoluble, qui devient rouge quand on la chauffe, et abandonne 17,68 pour cent ou 12 atomes d'eau. Au rouge naissant, il produit un faible dégagement de lumière, après quoi sa couleur est plus pâle et seulement jaunâtre. Ce phénomène mérite de fixer l'attention, car il semble démontrer que le sel passe à une modification où l'acide arsénique pourrait être analogue à l'acide phosphorique. Les acides dissolvent l'arséniate ferrique. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur le sel encore humide, il se dissout tout de suite; mais quand il a été séché, il ne se dissout qu'à l'aide de la digestion. La dissolution est rouge et transparente; livrée à elle-même dans un endroit chaud, elle abandonne l'ammoniaque, qui se volatilise sans que l'arséniate se précipite; la liqueur, qui a perdu son odeur, conserve sa limpidité, et finit par se dessécher en une masse fendillée, transparente, d'un rouge rubis, qui consiste en un soussel double. L'eau la décompose en partie, mais l'ammoniaque la dissout. En distillation sèche, elle donne de l'eau, du gaz ammoniac, et enfin de l'acide arsénieux, et il reste dans la cornue une masse verte.

Arséniate sesquiferrique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$. On l'obtient en oxydant le sel ferreux neutre par l'acide nitrique, et évaporant l'acide ou précipitant la liqueur par l'ammoniaque. Dans ce sel, l'acide est combiné avec une fois et demie autant de base que dans le sel neutre. Il n'est ni dissous ni décomposé par l'ammoniaque, qui ne le dissout même pas quand on le précipite, par un excès de cet alcali, de sa dissolution dans un acide. Si l'on traite ce sel par la potasse caustique, il se forme un soussel qui contient un plus grand excès de base, et qui n'est pas décomposé par l'addition d'une nouvelle quantité de potasse. Ce sel a l'aspect de l'oxyde ferrique précipité par la potasse. Il renferme 7,0 pour cent d'acide arsénique et 13,4 pour cent d'eau, correspondant à la formule $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{As}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3 + 25\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{a}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3$. Si on le chauffe jusqu'au rouge naissant, il devient tout à coup incandescent, et produit ce phénomène de lumière que montrent les oxydes ferrique, chromique, etc. Pour séparer l'acide arsénique ou l'acide phosphorique du fer, il n'existe d'autre moyen

que de dissoudre l'arséniate ou le phosphate, et d'y verser goutte à goutte une dissolution de sulfhydrate potassique, qui précipite le fer à l'état de sulfure, tandis que les acides restent dans la liqueur; ou bien de mêler la liqueur avec de l'acide tartrique, et, après l'avoir sursaturée d'ammoniaque, de la précipiter au moyen d'un sel magnésique, qui sépare de l'arséniate ammonico-magnésique.

On rencontre comme minéral, dans plusieurs localités, un sous-sel ferrique brun, qui porte le nom d'*eisensinter*; il a presque l'aspect d'un précipité aggloméré et desséché sur le filtre. Il se compose de $\ddot{\text{F}}\text{e}^2 \ddot{\text{A}}\text{s} + 12\ddot{\text{H}}$. Dans plusieurs endroits où on le rencontre, il se trouve mêlé de soussulfate ferrique.

Des sousarséniates ferriques forment aussi des minéraux cristallins, par exemple, le *scorodite*, $= \ddot{\text{F}}\text{e} \ddot{\text{A}}\text{s} + 4\ddot{\text{H}}$; ce sont des cristaux verdâtres, transparents, dont les formes se déduisent d'un prisme droit rhomboïdal; son poids spécifique est 3,18. Le *würfelerz*, $\ddot{\text{F}}^3 \ddot{\text{A}}\text{s} + 2\ddot{\text{F}}\text{e}^3 \ddot{\text{A}}\text{s} + 36\ddot{\text{H}}$, cristallisé en cubes opaques d'un vert foncé, d'un poids spécifique de 3,0. Dans le premier, il y a 15,8 pour cent d'eau, et dans le dernier, 19 pour cent.

Sousarsénite ferrique, $\ddot{\text{F}}\text{e}^2 \ddot{\text{A}}\text{s}$. On l'obtient, suivant *Guibourt*, à l'état de précipité, en mêlant une solution de chlorure ferrique par l'arsénite potassique. Le précipité est couleur de rouille, et se dessèche en morceaux compactes, à cassure brillante, contenant 7 atomes ou 20,5 pour cent d'eau. Suivant *Damour*, il se dissout partiellement, et avec une couleur de rouille, dans la potasse caustique. L'acide arsénieux s'en sublime, d'après *Simon*, complètement, en laissant l'oxyde ferrique exempt d'arsenic; si le précipité renferme de l'ammoniaque, il se sublime aussi un peu d'arsenic, de manière à laisser de l'oxyde ferreux. Suivant *Damour*, il fond en se boursouflant, avant d'abandonner de l'acide arsénieux.

Lorsqu'on fait digérer l'hydrate ferrique récemment précipité avec une solution aqueuse d'acide arsénieux, l'hydrate se change en un soussel, et l'acide arsénieux se précipite de la liqueur. Mais, même avec un excès d'acide arsénieux, on ne saurait amener ce soussel à un degré de combinaison fixe. L'insolubilité de ce précipité, combiné avec un grand excès de base, enlève à l'acide arsénieux, en grande partie, son action vénéneuse. C'est pourquoi, dans les empoisonnements par l'acide arsénieux, on administre,

comme contrepoison, l'hydrate ferrique exempt de toute trace d'alcali; car l'arsénite alcalin qui se produirait n'est pas, il est vrai, aussi vénéneux que l'acide arsénieux, mais encore suffirait-il pour tuer. L'hydrate ferrique pur est donc le meilleur contrepoison connu de l'acide arsénieux. On a encore employé comme tel une solution de sousacétate ferrique, et cela, à ce qu'on dit, avec un grand succès.

L'antimoniate ferrique est d'un jaune pâle, et insoluble.

Chromate ferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{r}}^3$. Il est soluble dans l'eau. D'après *Maus*, l'acide chromique ne peut être saturé d'oxyde ferrique par la digestion avec de l'hydrate ferrique, et il se forme, dans ce cas, un surchromate, qui se dessèche en une masse brune, nullement cristalline, et complètement soluble dans l'eau. La dissolution est rouge. Suivant ce chimiste, ce sursel est formé de 25,06 parties d'oxyde ferrique et 74,94 d'acide chromique; cette composition n'est pas éloignée d'une proportion entre l'acide et l'oxyde, d'après laquelle le premier contient quatre fois autant d'oxygène que le second, $= \ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{r}}^4$.

Le *souschromate* se présente sous forme d'une poudre rouge brune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides concentrés.

Vanadates ferriques. *a. Sel neutre*, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{V}}^3$. C'est un précipité léger, d'un jaune de paille; il se dissout en petite quantité dans l'eau, de manière que les premières parties du précipité se redissolvent lorsqu'on remue le liquide. *b. Le bisel* se précipite avec la même couleur, mais en peu de temps il prend une apparence cristalline.

Molybdate ferrique, $\ddot{\text{F}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{M}}\ddot{\text{o}}^3$. Il forme un précipité brun, ou jaune citron foncé, qui est décomposé par la potasse caustique.

Titanate ferrique. D'après les expériences de *Liebig* et *Woehler*, cette combinaison se forme en mêlant du titanure de fer naturel, réduit en poudre fine, avec plusieurs fois son poids de chlorure calcique, faisant fondre le mélange à une chaleur violente qui en dégage du chlorure ferrique, et traitant la masse d'abord par l'eau, qui la dépouille du chlorure ferreux et du chlorure calcique, puis par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout du titanate calcique et du titanure de fer non décomposé. Le titanate ferrique reste sous la forme d'aiguilles cristallines, ayant plus d'une ligne de longueur, très-minces, d'un bleu d'acier foncé, et très-écla-

tantes. On ne connaît pas encore les proportions dans lesquelles l'acide titanique et l'oxyde ferrique y sont combinés. Aucun acide ne l'attaque. Chauffé au rouge dans une atmosphère de gaz oxygène ou de gaz chlore, il reste sans altération. Le bisulfate potassique le dissout à la fusion.

C. Sulfosels de fer.

Le fer forme, avec le soufre, deux bases, dont l'une correspond à l'oxyde ferreux, l'autre à l'oxyde ferrique, et que nous appelons *sulfure ferreux* et *sulfure ferrique*. Nous avons donc ici, comme pour le cérium, un monosulfure et un sesquisulfure. Plusieurs sulfosels ferreux sont solubles dans l'eau; lorsqu'on les sèche quand ils sont sous forme solide, ou qu'on évapore leurs dissolutions, ils se décomposent, et donnent de l'oxyde ferrique d'une part, et de l'autre un sulfosel ferrique, qui n'est plus altéré par l'air.

Sulfocarbonate ferreux, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}$. Il forme une liqueur d'un rouge vineux foncé, qui brunit peu à peu, et paraît noire comme de l'encre, étant vue par réflexion. Un excès du précipitant donne à la liqueur une couleur plus foncée; un excès d'oxysel ferreux précipite la combinaison sous forme d'une poudre toute noire.

Sulfocarbonate ferrique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}$. Il se présente sous forme d'un précipité brun foncé, qui s'agglomère bientôt en grumeaux. Il est tout à fait insoluble dans l'eau, ne s'altère pas par la dessiccation, et donne une poudre couleur de terre d'ombre. Soumis à la distillation, il dégage d'abord, et tant que la température est modérée, du sulfide carbonique; et ensuite, lorsque la chaleur devient plus forte, il donne du soufre, avec un résidu de sulfure ferreux.

Sulfurénate sesquiferrique, $\text{Fe}^{\text{III}} + 3(\text{C}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}\text{S}^{\text{I}})$. Il se précipite quand on mêle un sel ferrique avec un sulfurénate. Le précipité est noir, se décompose au bout de quelques instants, et devient peu à peu blanc; après quoi il ne contient plus de fer, tandis qu'on trouve dans la liqueur du rhodanure ferreux. Selon *Zeise*, la substance blanche est composée de carbone, de nitrogène, de soufre et d'hydrogène. Elle se précipite immédiatement quand on verse un acide dans la liqueur avant d'y ajouter le sel ferrique, et forme des paillettes cristallines, qui ressemblent à celles de l'acide borique. Elle se dissout dans l'alcool, et la dissolution, qui rougit

le papier de tournesol, est précipitée par l'eau. La potasse caustique ne la dissout qu'à l'aide de l'ébullition, et la décompose : du rhodanure et du sulfuréate sont les résultats de la décomposition.

Sulfotellurite triferreux, Fe^3Te . C'est un précipité noir.

Sulfotellurite sesquiferrique, Fe^3Te . Il se précipite sous la forme d'une masse floconneuse, brun foncé, qui s'agglomère bientôt en une masse cohérente. Après la dessiccation, il est très-fusible; chauffé jusqu'au rouge dans un appareil distillatoire, il donne du soufre, et laisse une masse grise, douée de l'éclat métallique.

Sulfarséniate ferreux, Fe^2As . Il forme un précipité brun foncé, qui devient bientôt tout à fait noir. Le précipité se dissout en brun noirâtre dans un excès du précipitant. Par la dessiccation, il se décompose, et prend une couleur de rouille foncée. Dans ce cas, une portion du fer s'oxyde, tandis que l'autre forme, avec le soufre et le sulfure arsénique, du sulfarséniate ferrique. Le précipité du sel basique se comporte absolument comme celui du sel neutre.

Sulfarséniate ferrique, Fe^3As . Il est précipité par le sulfarséniate potassique ou sodique, sous forme d'une masse floconneuse d'un gris sale tirant sur le vert. Au premier instant de la précipitation, il se développe une couleur d'un brun jaunâtre foncé, qui provient de ce que le précipité se redissout dans le précipitant. Cette couleur devient permanente quand on ajoute un excès du précipitant; mais elle disparaît quand on verse un excès de l'oxysel ferrique dans la liqueur. Le précipité se dissout en partie dans un excès du précipitant; la liqueur devient presque noire, et laisse un résidu noir insoluble. Le sulfosel basique se précipite plus lentement, mais il a la même couleur gris d'argile que le sel neutre. L'un et l'autre se dessèchent sans altération, et deviennent d'un gris verdâtre. Ils fondent avec une extrême facilité, et à une température peu élevée; ils fournissent du soufre, et se transforment en un sulfarsénite qui jouit aussi d'une grande fusibilité.

Sulfarsénite ferreux, Fe^2As . Il forme un précipité brun foncé, presque noir, qui se dissout en jaune brun dans un excès du précipitant. Il devient brun grisâtre en se desséchant, et donne, par la trituration, une poudre verdâtre foncée, qui est une combinaison du sel suivant avec l'oxyde ferrique. A la distillation, ce sel

donne de l'acide sulfureux et du sulfure d'arsenic, et laisse du sulfure ferreux exempt d'arsenic.

Sulfarsénite ferrique, $\overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{As}}^5$. Il forme un précipité vert olive; la liqueur est verdâtre. Un excès du précipitant le dissout en noir. Après la dessiccation il est vert, et donne une poudre d'un beau vert jaunâtre. Il fond très-facilement, devient translucide et jaunâtre; la poudre du sel fondu est jaune verdâtre, à peu près comme avant la fusion. Étant distillé, il se décompose à la chaleur rouge, et laisse du sulfure ferreux exempt d'arsenic.

Sulfantimonite ferreux. On le rencontre dans le règne minéral. C'est un produit cristallin d'un éclat métallique, gris foncé, et connu sous le nom de *berthierite*; on le rencontre, dans diverses localités, avec des degrés de saturation différents: $=\overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{Sb}}$, à Anglas en France, et à Braunsdorff dans le voisinage de Freiberg; $=\overset{'''}{\text{Fe}}^2\overset{'''}{\text{Sb}}^2 = 2\overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{Sb}} + \overset{'''}{\text{Fe}}$, à Chazelles en France, et $=\overset{'''}{\text{Fe}}^3\overset{'''}{\text{Sb}}^4$ $2\overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{Sb}} + \overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{Sb}}^2$, à Martouret, également en France.

Sulfomolybdate ferreux, $\overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{Mo}}$. Il se dissout dans l'eau; la dissolution a une belle couleur vineuse, que l'action de l'air rend bientôt brune et presque noire. En préparant le sulfosel potassique à l'aide d'un mélange de sulfure molybdique naturel, de soufre et de carbonate potassique, on obtient, après avoir extrait par la lixiviation la majeure partie du sel, une dissolution plus ou moins foncée, qui, à la fin, n'offre de transparence qu'à la lumière d'une bougie, et paraît alors d'un brun rougeâtre. Cela provient d'un sulfosel de fer qui s'est dissous. Si l'on évapore cette liqueur à une douce chaleur, dans un vase plat, il arrive un moment où le sel potassique chasse le sel de fer de la liqueur, qui se transforme alors en une gelée noire. Une dissolution très-étendue du sulfosel ferreux se décompose très-facilement pendant l'évaporation, et dépose une poudre d'un jaune de rouille pâle; le sel gélatineux se convertit, par la dessiccation, en une poudre semblable.

Sulfomolybdate ferrique, $\overset{'''}{\text{Fe}}\overset{'''}{\text{Mo}}^3$. C'est un précipité brun foncé, qui se dissout en noir dans un excès du précipitant; mais, dans l'espace de vingt-quatre heures, il se dépose pour la plus grande partie de cette dissolution. Il n'est pas altéré par la dessiccation; à l'état sec, il est noir, et donne une poudre brune. Distillé, il donne beaucoup de soufre, et laisse une masse grise, brillante, qui a l'aspect du sulfure molybdique gris ordinaire.

Hypersulfomolybdate ferreux, $\text{Fe}\overset{\text{'''}}{\text{M}}\overset{\text{'''}}{\text{O}}$. Il reste dans la dissolution tant que celle-ci ne contient pas un excès d'oxysel ferreux ; il forme alors un précipité rouge. Le *sulfosel ferrique* se précipite immédiatement ; il est rouge.

Sulfotungstate ferreux, $\text{Fe}\overset{\text{'''}}{\text{W}}$. Il se dissout en jaune foncé dans l'eau.

Sulfotungstate ferrique, $\text{Fe}\overset{\text{'''}}{\text{W}}^3$. Il se précipite en flocons volumineux, d'un brun foncé, qui ne tardent pas à s'agglomérer en une masse d'un brun hépatique ; celle-ci ne s'altère plus.

FIN DU TOME TROISIÈME.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.		Pages.
SELS.....	1	Fulmiates.....	58
I. Sels haloides.....	6	Parabanates.....	62
Sels haloides acides.....	8	Anébanates.....	ib.
Sels haloides basiques.....	9	Euchronates.....	ib.
Sels haloides doubles.....	ib.	Cyanurates.....	ib.
Sels haloides triples.....	10	Séléniates.....	ib.
II. Sels amphides.....	ib.	Sélérites.....	63
1. Oxysels.....	ib.	Tellurates.....	64
2. Sulfosels.....	23	Tellurites.....	65
A. Sels haloides.....	35	Arséniates.....	66
Chlorures.....	ib.	Arsérites.....	67
Bromures.....	36	Chromates.....	ib.
Iodures.....	ib.	Vanadates.....	ib.
Fluorures.....	37	Vanadites.....	68
Borofluorures.....	ib.	Molybdates.....	69
Silicofluorures.....	38	Tungstates.....	ib.
Cyanures.....	ib.	Antimoniates.....	70
Rhodanures.....	ib.	Antimonites.....	ib.
Xanthanures.....	ib.	Tantalates.....	71
Mellanures.....	39	Titanates.....	ib.
B. Oxysels.....	ib.	Stannates.....	ib.
Sulfates.....	41	Bismuthates.....	72
Sels à acides de soufre copulés.....	41	Uranates.....	ib.
Sulfites.....	ib.	Ferrates.....	ib.
Dithionates.....	42	Permanganates.....	ib.
Dithionites.....	43	Manganates.....	73
Trithionates.....	ib.	C. Sulfosels.....	ib.
Nitrates.....	44	Sulphydrates.....	ib.
Nitrites.....	ib.	Sulfophosphates.....	74
Phosphates.....	45	Sulfophosphites.....	75
Phosphites.....	48	Hyposulfophosphites.....	ib.
Hypophosphites.....	49	Sulfocarbonates.....	ib.
Oxyde phosphorique.....	50	Sulfourénates.....	77
Perchlorates.....	ib.	Sulfoséléniates.....	ib.
Chlorates.....	ib.	Sulfotellurates.....	78
Chlorites.....	51	Sulfotellurites.....	ib.
Hypochlorites.....	ib.	Sulfarséniates.....	ib.
Bromates.....	ib.	Sulfarsénites.....	80
Periodates.....	ib.	Hyposulfarsénites.....	ib.
Iodates.....	ib.	Sulfantimoniates.....	81
Carbonates.....	52	Sulfantimonites.....	82
Oxalates.....	ib.	Sulfomolybdates.....	83
Chloroxalates.....	ib.	Hypersulfomolybdates.....	84
Oxamates.....	53	Sulfovanadates.....	ib.
Mésoxalates.....	ib.	Sulfovanadites.....	ib.
Mellitates.....	ib.	Sulfotungstates.....	ib.
Rhodicates.....	ib.	Sulfostannates.....	85
Croconates.....	54	1. Sels de potassium.....	ib.
Borates.....	ib.	A. Sels haloides de potassium.....	86
Silicates.....	55	Chlorure potassique.....	ib.
Formiates.....	56	Chlorure potassique combiné avec le perchlorure iodique.....	87
Acétates.....	ib.	Chlorure potassique combiné avec l'a- cide sulfurique anhydre.....	88
Tartrates.....	57	Chromate de chlorure potassique.....	ib.
Succinates.....	58		
Cyanates.....	ib.		

	Pages.		Pages.
Bromures potassiques. <i>a.</i> Sel neutre...	89	Borates potassiques. <i>a.</i> Sel neutre...	152
<i>b.</i> Bibromure potassique.....	ib.	<i>b.</i> Biorate potassique.....	ib.
<i>c.</i> Tribromure potassique.....	ib.	<i>c.</i> Sexborate potassique.....	153
Iodures potassiques. <i>a.</i> Iodure neutre..	90	Silicate potassique.....	ib.
<i>b.</i> Biiodure de potassium.....	92	Formiate potassique.....	156
<i>c.</i> Triiodure de potassium.....	ib.	Acétates potassiques. <i>a.</i> Acétate neutre.	ib.
Arsénite d'iodure potassique.....	93	<i>b.</i> Biacétate potassique.....	157
Fluorures potassiques. <i>a.</i> Fluorure neutre.	ib.	Sulfate d'oxyde formylique et de potasse.....	ib.
<i>b.</i> Fluorure potassique acide.....	94	Tartrates potassiques. <i>a.</i> Tartrate neutre.	ib.
Fluorure borico-potassique.....	ib.	<i>b.</i> Bitartrate potassique.....	158
Fluorure silico-potassique.....	96	Tartrate borico-potassique.....	159
Fluorure tantalico-potassique.....	97	Succinates potassiques. <i>a.</i> Succinate neutre...	160
Fluorure titanico-potassique.....	ib.	<i>b.</i> Bisuccinate potassique.....	ib.
Cyanure potassique.....	98	Sulfosuccinate potassique.....	ib.
Mellanure potassique.....	101	Sulfosuccinate potassique acide.....	161
Rhodanure potassique.....	103	Cyanate potassique.....	ib.
Xanthanure potassique.....	105	Cyauréinate potassique.....	163
Séléncyane potassique.....	ib.	Cyanurate peu soluble.....	ib.
Telluricyane potassique.....	106	Cyanurate très-soluble.....	ib.
Boronitrate potassique.....	ib.	Séléniates potassiques. <i>a.</i> Séléniate neutre.....	164
Silicio-nitrate potassique.....	108	<i>b.</i> Biséléniate potassique.....	ib.
<i>B.</i> Oxydes de potassium.....	ib.	Sélénités potassiques. <i>a.</i> Sélénite neutre.....	ib.
Sulfate potassique. <i>a.</i> Sulfate neutre..	ib.	<i>b.</i> Bisélénite potassique.....	ib.
<i>b.</i> Bisulfate potassique.....	109	<i>c.</i> Quadrisélénite potassique.....	ib.
Sulfate potassique.....	111	Tellurates potassiques. <i>a.</i> Tellurate neutre.....	ib.
Sulfite potassique.....	ib.	<i>b.</i> Bitellurate potassique.....	165
Sulfite neutre.....	ib.	<i>c.</i> Quadritellurate potassique.....	166
Sulfite acide.....	112	Tellurites potassiques. <i>a.</i> Tellurite neutre.....	168
Sulfite acide anhydre.....	ib.	<i>b.</i> Bitellurite potassique.....	169
Oxytiosulfite potassique.....	ib.	<i>c.</i> Quadritellurite potassique.....	ib.
Hyposulfate potassique.....	ib.	Arséniates potassiques. <i>a.</i> Arséniate neutre.....	170
Dithionite potassique.....	113	<i>b.</i> Biarséniate potassique.....	ib.
Trithionite potassique.....	114	Sousarséniate potassique.....	ib.
Tétrathionate potassique.....	115	Arsénite potassique.....	ib.
Nitrate potassique.....	ib.	Chromates potassiques. <i>a.</i> Chromate neutre.....	171
Nitrite potassique.....	127	<i>b.</i> Bichromate potassique.....	172
Phosphate potassique.....	ib.	<i>c.</i> Trichromate potassique.....	ib.
Sousphosphate potassique.....	128	Composé de bichromate et de sulfate potassique.....	ib.
Phosphite potassique.....	ib.	Vanadates potassiques. <i>a.</i> Sel neutre..	173
Hypophosphite potassique.....	ib.	<i>b.</i> Bivanadate potassique.....	ib.
Oxyde phosphorique potassié.....	129	Vanadite potassique.....	174
Perchlorate potassique.....	ib.	Molybdate potassique.....	ib.
Chlorate potassique.....	130	Composé de molybdate potassique et de molybdo-fluorure de potassium.....	175
Chlorite potassique.....	135	Tungstates potassiques. <i>a.</i> Tungstate neutre.....	ib.
Hypochlorite potassique.....	136	<i>b.</i> Bitungstate potassique.....	176
Bromate potassique.....	137	Composé de tungstate potassique avec le tungsto-fluorure de potassium.....	ib.
Periodate potassique.....	138	Surtungstite potassique.....	ib.
Iodate potassique.....	139	Antimoniate potassique.....	177
Triiodate potassique.....	140	Antimonite potassique.....	178
Biiodate potassique.....	ib.	Tantalate potassique.....	ib.
Carbonates potassiques. <i>a.</i> Carbonate neutre.....	141	Titanate potassique.....	179
<i>b.</i> Bicarbonate potassique.....	146	Stannate potassique.....	ib.
<i>c.</i> Sesquicarbonate potassique.....	148	Plombate potassique.....	180
Oxalates potassiques. <i>a.</i> Oxalate neutre.	ib.	Osmiate potassique.....	181
<i>b.</i> Bioxalate potassique.....	149		
<i>c.</i> Quadroxalate potassique.....	ib.		
Chloroxalate potassique.....	150		
Oxamate potassique.....	ib.		
Mésoxalate potassique.....	ib.		
Mellitates potassiques. <i>a.</i> Mellitate neutre.....	ib.		
<i>b.</i> Bimellitate potassique.....	ib.		
Rhodicate potassique.....	151		
Croconate potassique.....	ib.		

	Pages.		Pages.
Osmite potassique.....	181	Dithionite sodique.....	211
Aluminate potassique.....	ib.	Tri- et tétrathionates sodiques.....	212
Uranate potassique.....	ib.	Nitrate sodique.....	ib.
Ferrate potassique.....	182	Nitrite sodique.....	214
Manganate potassique.....	ib.	Phosphates sodiques. <i>a.</i> Phosphate neutre.....	ib.
Permanganate potassique.....	183	<i>b.</i> ⁴ Phosphate sodique neutre.....	216
Permanganate et perchlorate potassiques.....	184	<i>c.</i> Biphosphate sodique. <i>a.</i> ² Phosphate.....	ib.
<i>C.</i> Sulfosels de potassium.....	185	<i>b.</i> Sousphosphate sodique.....	219
Sulfhydrate potassique.....	ib.	Phosphate potassico-sodique.....	220
Sulfonitrite potassique.....	186	Phosphite sodique.....	ib.
Sulfocarbonate potassique.....	ib.	Hypophosphite sodique.....	ib.
Sulfouréate potassique.....	187	Perchlorate sodique.....	ib.
Sulfotellurite potassique.....	ib.	Chlorate sodique.....	ib.
Sulfarséniates potassiques. <i>a.</i> Sulfarséniate neutre.....	188	Chlorite sodique.....	221
<i>b.</i> Sulfarséniate sesquipotassique.....	ib.	Hypochlorite sodique.....	ib.
<i>c.</i> Bisulfarséniate potassique.....	ib.	Bromate sodique.....	ib.
<i>d.</i> Sulfarséniate potassique sursaturé.....	187	Periodate sodique.....	ib.
Sulfarsénite potassique.....	ib.	Sous-periodate sodique.....	ib.
Hyposulfarsénite potassique.....	189	Iodate sodique.....	222
Sulfantimoniate potassiques. <i>a.</i> Sulfantimoniate neutre.....	190	Iodate sodique combiné avec de l'iodeur sodique.....	223
<i>b.</i> Sulfantimoniate bibasique.....	ib.	Iodate sodique combiné avec du chlorure sodique.....	224
Sulfantimoniate potassique tribasique combiné avec l'antimoniate potassique neutre.....	ib.	Carbonates sodiques. <i>a.</i> Carbonate neutre.....	ib.
Sulfantimonite potassique.....	191	<i>b.</i> Bicarbonate sodique.....	227
Sulfochromate potassique.....	192	<i>c.</i> Sesquicarbonate sodique.....	228
Sulfovanadate potassique.....	ib.	Carbonate sodique combiné avec le carbonate potassique.....	229
Sulfovanadite potassique.....	193	Oxalates sodiques. <i>a.</i> Oxalate neutre.....	ib.
Sulfomolybdate potassique.....	ib.	<i>b.</i> Bi-oxalate sodique.....	ib.
Composé de sulfomolybdate et de nitrate potassiques.....	195	Mellitate sodique.....	ib.
Hyperulfomolybdate potassique.....	ib.	Rhodicatc sodique.....	ib.
Sulfotungstate potassique.....	197	Croconate sodique.....	ib.
Composé de sulfotungstate et d'oxytungstate potassiques.....	ib.	Borates sodiques. <i>a.</i> Borate sodique neutre.....	230
Sulfotantalate potassique.....	198	<i>b.</i> Biorate.....	ib.
Sulfostannate potassique.....	ib.	<i>c.</i> Surborate sodique.....	232
Sulfaurate potassique.....	199	Borate sodique combiné avec le fluorure sodique. <i>a.</i> Sel neutre.....	ib.
Sulfoferrate potassique.....	ib.	<i>b.</i> Sel double.....	233
<i>2.</i> Sels de sodium.....	ib.	Silicate sodique.....	ib.
<i>A.</i> Sels haloides de sodium.....	200	Verre.....	ib.
Chlorure sodique.....	ib.	Verre blanc des vitres.....	234
Sulfate de chlorure sodique.....	203	Cristal.....	ib.
Chromate de chlorure sodique.....	ib.	Flint-glass.....	ib.
Bromure sodique.....	ib.	Verre pour les glaces.....	ib.
Iodure sodique.....	ib.	Verre vert ou à bouteilles.....	ib.
Fluorures sodiques. <i>a.</i> Fluorure neutre.....	204	Verre vert à vitres.....	ib.
<i>b.</i> Fluorure sodique acide.....	205	Verre opaque blanc.....	238
Borate de fluorure sodique.....	ib.	Porcelaine de Réaumur.....	ib.
Fluorure boricosodique.....	ib.	Formiate sodique.....	239
Fluorure silicosodique.....	206	Acétate sodique.....	ib.
Fluorure titanicosodique.....	ib.	Tartrates sodiques. <i>a.</i> Tartrate neutre.....	ib.
Fluorure tantalicosodique.....	ib.	<i>b.</i> Bitartrate sodique.....	ib.
Fluorure molybdicosodique. Fluorure tungsticosodique.....	ib.	Tartrate potassico-sodique.....	240
Cyanure sodique.....	207	Bitartrate sodique et acide borique.....	ib.
Rhodanure sodique.....	ib.	Tartre boraté.....	ib.
Mellanure sodique.....	ib.	Succinates sodiques. <i>a.</i> Succinate neutre.....	241
<i>B.</i> Oxyels de sodium.....	ib.	<i>b.</i> Bisuccinate.....	ib.
Sulfates sodiques. <i>a.</i> Sulfate neutre.....	ib.	Séléniatc sodique.....	ib.
<i>b.</i> Bisulfate sodique.....	209	Sélénitcs sodiques. <i>a.</i> Sélénite neutre.....	ib.
Sulfite sodique.....	210	<i>b.</i> Bisélénite sodique.....	242
Dithionatc sodique.....	211	<i>c.</i> Quadrisélénite sodique.....	ib.
		Tellurates sodiques. <i>a.</i> Tellurate neutre.....	ib.

Pages.		Pages.
243	δ. Bitellurate sodique.	258
<i>ib.</i>	c. Quadritellurate sodique.	<i>ib.</i>
244	Tellurites sodiques. a. Sel neutre.	259
<i>ib.</i>	b. Bitellurite sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	c. Quadritellurate sodique.	<i>ib.</i>
245	Arsénites sodiques. a. Sel neutre.	<i>ib.</i>
246	b. Biarséniate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	c. Sousarséniate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Arséniate potassico-sodique.	260
<i>ib.</i>	Arsénite sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Antimoniate sodique.	<i>ib.</i>
247	Antimonite sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chromates sodiques. a. Chromate neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Dichromate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Vanadates sodiques. a. Sel neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Bivanadate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Molybdate sodique.	261
<i>ib.</i>	Tungstates sodiques. a. Tungstate neutre.	<i>ib.</i>
248	b. Bitungstate.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bitungstate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tantalate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Stannate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Manganate et permanganate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	C. Sulfosels de sodium.	262
<i>ib.</i>	Sulphydrate sodique.	<i>ib.</i>
249	Sulfocarbonate sodique.	263
<i>ib.</i>	Sulfotellurite tri-sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfarséniates sodiques. a. Sulfarséniate neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Sulfarséniate sesquisodique.	<i>ib.</i>
251	c. Bisulfarséniate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfarséniate potassico-sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfarséniate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Hyposulfarsénite sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfantimoniates sodiques. a. Sulfantimoniate neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Sulfantimoniate sodique bibasique.	<i>ib.</i>
252	Sulfantimonite sodique.	268
<i>ib.</i>	Sulfomolybdate sodique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Hypersulfomolybdate sodique.	<i>ib.</i>
253	Sulfotungstate sodique.	269
<i>ib.</i>	3. Sels de lithium.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	A. Sels haloides de lithium.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chlorure lithique.	<i>ib.</i>
254	Fluorures lithiques. a. Fluoruré neutre.	270
<i>ib.</i>	Fluorure borico-lithique.	<i>ib.</i>
255	Fluorure silico-lithique.	271
<i>ib.</i>	B. Oxyels de lithium.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfate lithique.	272
<i>ib.</i>	Sulfate sodico-lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Nitrate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Phosphates lithiques. a. Phosphate neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Surphosphate.	274
<i>ib.</i>	Phosphate sodico-lithique.	275
257	Perchlorate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chlorate lithique.	277
<i>ib.</i>	Bromate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Iodate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Carbonate lithique.	<i>ib.</i>
258	Oxalate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Rhodiate lithique.	278
<i>ib.</i>	Croconate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Borate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Acétate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tartrate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bitartrate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sélenite lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tellurate lithique neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tellurite lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bitellurite lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Quadritellurite lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Antimoniate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chromate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Vanadates lithiques. a. Sel neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Bivanadate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tungstate lithique neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bitungstate.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Permanganate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	C. Sulfosels de lithium.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulphydrate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfocarbonate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfotellurite lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfarséniates lithiques. a. Sulfarséniate neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Sulfarséniate sesquilitique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bisulfarséniate et sursulfarséniate.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfarsénite lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfomolybdate lithique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Hypersulfomolybdate lithique.	262
<i>ib.</i>	4. Sels d'ammonium et d'ammoniaque.	263
<i>ib.</i>	A. Sels haloides d'ammonium.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chlorure ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfate de chlorure ammonique.	266
<i>ib.</i>	Chlorure ammonique avec le chlorure d'iode.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chromate de chlorure ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bromure ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Iodures d'ammonium. a. Iodure ammonique.	267
<i>ib.</i>	b. Biiodure ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure ammonique. a. Fluorure neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Fluorure basique.	268
<i>ib.</i>	c. Fluorure ammonique acide.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure borico-ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure silico-ammonique.	269
<i>ib.</i>	Fluorure titanico-ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure tantalico-ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Oxyfluorure molybdico-ammonique; oxyfluorure tungstico-ammonique.	270
<i>ib.</i>	Cyanure ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Rhodanure ammonique.	271
<i>ib.</i>	Mellanure ammonique.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	B. Sels haloides d'ammoniaque.	272
<i>ib.</i>	Sulfochlorure ammoniacal.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfochloride ammoniacal. a. Composé neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	b. Composé basique.	274
<i>ib.</i>	Surchlorophosphure ammoniacal.	275
<i>ib.</i>	Chlorophosphure ammoniacal.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Surbromophosphure ammoniacal.	277
<i>ib.</i>	Perchloride de carbone ammoniacal avec carbonate d'ammoniaque.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Perchloride de carbone et sulfoperchlorure ammoniacal avec carbonate et sulfite d'ammoniaque.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chloroborure ammoniacal.	278
<i>ib.</i>	Chlorosilicure ammoniacal.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chloroarséniure ammoniacal.	<i>ib.</i>

	Pages.		Pages.
Iodure ammonique.....	278	<i>b.</i> Bitartrate ammonique.....	305
Fluoborure ammoniacal.....	279	Tartrate potassico-ammonique.....	<i>ib.</i>
Fluosilicure ammoniacal.....	<i>ib.</i>	Bitartrate potassique et borate ammo-	<i>ib.</i>
Cyanure ammoniacal.....	<i>ib.</i>	nique.....	<i>ib.</i>
Chlorocyanure ammoniacal.....	280	Succinates ammoniques. <i>a.</i> Succinate	<i>ib.</i>
Bromocyanure ammoniacal.....	281	neutre.....	<i>ib.</i>
Iodoeyanure ammoniacal.....	282	<i>b.</i> Bisuccinate ammonique.....	306
C. Sels ammoniques et ammoniacaux..	<i>ib.</i>	Sulfosuccinate ammonique.....	<i>ib.</i>
Sulfate ammonique. <i>a.</i> Sulfate neutre..	<i>ib.</i>	Cyanate ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Sulfate acide.....	<i>ib.</i>	Cyanurate ammonique.....	307
Sulfate ammoniacal.....	283	Parabanate ammonique.....	<i>ib.</i>
Sulfate acide ammoniacal.....	285	Anébérate ammonique.....	<i>ib.</i>
Sulfate ammoniacal avec sulfate ammo-	<i>ib.</i>	Euchronate ammonique.....	<i>ib.</i>
nique.....	286	Sélénites ammoniques. <i>a.</i> Sélénite neu-	<i>ib.</i>
Sulfate ammonico-sodique.....	<i>ib.</i>	tre.....	<i>ib.</i>
Sulfate ammonico-lithique.....	<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bisélénite ammonique.....	308
Sulfites ammoniques. <i>a.</i> Sulfite neutre.	<i>ib.</i>	<i>c.</i> Quadrisélénite ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Sulfite acide.....	<i>ib.</i>	Tellurates ammoniques. <i>a.</i> Tellurate	<i>ib.</i>
Sulfite ammonico-nitrique.....	287	neutre.....	<i>ib.</i>
Sulfite ammoniacal. <i>a.</i> Sulfite neutre..	<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bitellurate ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Bisulfite.....	288	<i>c.</i> Quadr tellurate ammonique.....	309
Dithionate ammonique.....	<i>ib.</i>	Tellurite ammonique.....	<i>ib.</i>
Dithionite ammonique.....	<i>ib.</i>	Quadr tellurite ammonique.....	<i>ib.</i>
Nitrate ammonique.....	<i>ib.</i>	Arséniate ammonique.....	<i>ib.</i>
Nitrite ammonique.....	289	Biarséniate ammonique.....	310
Phosphates ammoniques. <i>a.</i> Phosphate	<i>ib.</i>	Sousarséniate ammonique.....	<i>ib.</i>
neutre.....	290	Arséniate ammonico-sodique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Biphosphate ammonique.....	<i>ib.</i>	Arsénite ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>c.</i> Sousphosphate ammonique.....	291	Antimoniade ammonique.....	<i>ib.</i>
Phosphate ammonico-sodique.....	<i>ib.</i>	Biantimoniate ammonique.....	<i>ib.</i>
Phosphate ammonico-lithique.....	292	Biantimonite ammonique.....	<i>ib.</i>
Phosphite ammonique.....	<i>ib.</i>	Chromates ammoniques. <i>a.</i> Chromate	<i>ib.</i>
Hypophosphite ammonique.....	<i>ib.</i>	neutre.....	<i>ib.</i>
Oxyde phosphorico-ammonique.....	293	<i>b.</i> Bichromate ammonique.....	311
Oxyde phosphorique ammoniacal.....	<i>ib.</i>	Vanadates ammoniques. <i>a.</i> Sel neutre.	<i>ib.</i>
Perchlorate ammonique.....	<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bivanadate ammonique.....	312
Chlorate ammonique.....	<i>ib.</i>	<i>c.</i> Survanadate ammonique.....	<i>ib.</i>
Chlorite et hypochlorite ammoniques..	294	Vanadite ammonique.....	313
Bromate ammonique.....	<i>ib.</i>	Molyhdates ammoniques. <i>a.</i> Molybdate	<i>ib.</i>
Iodate ammonique.....	<i>ib.</i>	neutre.....	<i>ib.</i>
Carbonates ammoniques. <i>a.</i> Carbonate	<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bimolybdate ammonique.....	<i>ib.</i>
neutre.....	295	Tungstate ammonico-neutre.....	314
<i>b.</i> Bicarbonate.....	<i>ib.</i>	Bitungstate.....	<i>ib.</i>
<i>c.</i> Sesquicarbonate ammonique.....	296	Tantalate ammonique.....	<i>ib.</i>
Carbonate ammoniacal.....	300	Stannates ammoniques. <i>a.</i> Stannate neu-	<i>ib.</i>
Carbonate ammoniacal combiné avec le	<i>ib.</i>	tre.....	<i>ib.</i>
carbonate ammonique.....	<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bistannate.....	<i>ib.</i>
Oxalates ammoniques. <i>a.</i> Oxalate neu-	<i>ib.</i>	Permanganate ammonique.....	<i>ib.</i>
tre.....	301	D. Sulfosels d'ammonium et d'ammo-	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Bioxalate ammonique.....	<i>ib.</i>	niacque.....	315
<i>c.</i> Quadroxalate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulphydrate ammonique.....	<i>ib.</i>
Oxalate potassico-ammonique.....	302	Sulfocarbonate ammonique.....	<i>ib.</i>
Chloroxalate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulfophosphite ammoniacal.....	316
Mellitates ammoniques. <i>a.</i> Mellitate	<i>ib.</i>	Sulfocarbonate ammoniacal.....	<i>ib.</i>
neutre.....	<i>ib.</i>	Sulfuréate ammonique.....	317
<i>b.</i> Bimellitate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulfarséniates ammoniques. <i>a.</i> Sulfarsé-	<i>ib.</i>
Rhodiade ammonique.....	303	niade neutre.....	318
Croconate ammonique.....	<i>ib.</i>	<i>b.</i> Sousulfarséniate ammonique.....	<i>ib.</i>
Borates ammoniques.....	<i>ib.</i>	<i>c.</i> Bisulfarséniate ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>b.</i> Bihorate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulfarséniate ammoniacal.....	319
<i>c.</i> Quadriborate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulfarséniate sodico-ammonique sesqui-	<i>ib.</i>
<i>d.</i> Sexborate ammonique.....	304	basique.....	<i>ib.</i>
Silicate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulfarsénite ammonique.....	<i>ib.</i>
Formiate ammonique.....	<i>ib.</i>	Sulfarsénite ammoniacal.....	320
Acétate ammonique.....	<i>ib.</i>	Hyposulfarsénite ammonique.....	<i>ib.</i>
Tartrates ammoniques. <i>a.</i> Tartrate neutre.	305	Sulfantimoniate ammonique.....	<i>ib.</i>

Pages.	Pages.		
Sulfotellurite triammonique.....	321	tre.....	348
Sulfomolybdate ammonique.....	ib.	b. Biphosphite barytique.....	ib.
Hypersulfomolybdate ammonique.....	ib.	Hypophosphite barytique.....	ib.
Sulfotungstate ammonique.....	322	Perchlorate barytique.....	349
E. Sels d'ammonium et d'ammoniaque		Chlorate barytique.....	ib.
copulés.....	ib.	Chlorite barytique.....	350
1. Sels d'ammonium d'oxyde urénique		Bromate barytique.....	ib.
et d'oxyde uréno-ammonique.....	ib.	Periodates barytiques. a. Periodate neu-	
Chlorure ammonique d'oxyde urénique.	323	tre.....	ib.
Sulfate uréno-ammonique.....	324	b. Periodate quadribasique.....	ib.
Nitrate uréno-ammonique.....	ib.	c. Sel sesquibasique.....	ib.
Oxalate uréno-ammonique.....	327	Iodate barytique.....	351
Cyanurénate uréno-ammonique.....	328	Carbonates barytiques. a. Carbonate	
2. Sels d'amido-chlorure de platine et		neutre.....	352
d'ammonium (base de Gros).....	ib.	b. Bicarbonate barytique.....	ib.
Chlorure.....	329	c. Sesquicarbonate barytique.....	ib.
Sulfate.....	ib.	Oxalate barytique.....	353
Nitrate.....	330	Oxamate barytique.....	ib.
Phosphate.....	ib.	Mellitate barytique.....	ib.
Carbonate.....	ib.	Mésoxalate barytique.....	ib.
Oxalate.....	ib.	Rhodicat barytique.....	ib.
Formiate.....	ib.	Croconate barytique.....	ib.
Tartrate.....	331	Borate barytique.....	354
3. Sels d'amidure platinico-ammonique		Silicate barytique.....	ib.
(base de Reiset).....	ib.	Formiate barytique.....	ib.
Chlorure.....	333	Acétate barytique.....	ib.
Bromure.....	334	Sulfoformiate barytique.....	ib.
Iodure.....	ib.	Tartrate barytique.....	355
Cyanure.....	ib.	Tartrate potassico-barytique.....	ib.
Sulfate d'amidure platinico-ammonique.	335	Tartrate barytique combiné avec de l'a-	
Nitrate.....	ib.	cide tartrique anhydre.....	ib.
Carbonate.....	336	Tartrate sodico-barytique.....	ib.
5. Sels de baryum.....	ib.	Succinate barytique.....	ib.
A. Sels halogènes de baryum.....	ib.	Sulfosuccinate barytique.....	ib.
Chlorure barytique.....	ib.	Eachronate barytique.....	356
Bromure barytique.....	338	Cyanate barytique.....	ib.
Iodure barytique.....	ib.	Cyanurénate barytique.....	ib.
Fluorure barytique.....	ib.	Séléniate barytique.....	357
Chlorure barytique et fluorure bary-		Sélénites barytiques. a. Sélénite neutre.	
tique.....	339	b. Bisélénite barytique.....	ib.
Fluorure borico-barytique.....	ib.	Tellurate barytique. a. Tellurate neutre.	ib.
Fluorure silico-barytique.....	340	b. Bitellurate barytique.....	358
Cyanure barytique.....	ib.	c. Quadritellurate barytique.....	ib.
Rhodanure barytique.....	ib.	Tellurite barytique.....	ib.
Mellanure barytique.....	ib.	Quadritellurite barytique.....	ib.
B. Oxydes de baryum.....	341	Arsénates barytiques. a. Sel neutre.....	ib.
Sulfates barytiques. a. Sulfate neutre..	ib.	b. Biarséniate barytique.....	359
b. Bisulfate barytique.....	342	c. Sousarséniate barytique.....	ib.
Sulfate double barytique et sodique...	ib.	Arséniate barytique ammoniacal.....	ib.
Sulfate barytique combiné avec le sul-		Arsénite barytique.....	ib.
fate ammoniacal.....	ib.	Antimoniate barytique.....	ib.
Sulfite barytique.....	343	Chromate barytique.....	360
Dithionate barytique.....	ib.	Vanadates barytiques. a. Sel neutre.....	ib.
Dithionite barytique.....	344	b. Bivanadate barytique.....	ib.
Trithionate barytique.....	345	Molybdate barytique.....	ib.
Tétrathionate barytique.....	ib.	Sousmolybdate.....	ib.
Nitrate barytique.....	ib.	Tungstate barytique.....	ib.
Nitrite barytique.....	346	Tantalate barytique.....	361
Phosphates barytiques. a. Phosphate		Stannate barytique.....	ib.
neutre.....	ib.	Uranate barytique.....	ib.
b. Biphosphate barytique.....	347	Manganate barytique.....	ib.
c. Surphosphate barytique intermé-		Permanganate barytique.....	ib.
diaire.....	ib.	Ferrate barytique.....	ib.
Sousphosphate barytique.....	ib.	C. Sulfosels de baryum.....	362
Phosphate et nitrate barytiques.....	348	Sulphhydrate barytique.....	ib.
Phosphites barytiques. a. Phosphite neu-		Sulfocarbonate barytique.....	ib.

	Pages.		Pages.
Sulfurénate barytique.....	362	Sulfotellurite strontique.....	373
Sulfotellurite tribarytique.....	ib.	Sulfarséniate strontique.....	ib.
Sulfarséniates barytiques, a. Sel neutre,	363	Sousulfantimoniate strontique.....	ib.
b. Sulfarséniate sesquibarytique.....	ib.	Sulfomolybdate strontique.....	ib.
c. Bisulfarséniate barytique.....	ib.	Hypersulfomolybdate strontique.....	374
Sulfarsénite barytique.....	ib.	Sulfotungstate strontique.....	ib.
Hyposulfarsénite barytique.....	364	7. Sels de calcium.....	ib.
Sulfantimoniate barytique.....	ib.	A. Sels halogènes de calcium.....	ib.
Trisulfomolybdate barytique.....	ib.	Chlorure calcique.....	ib.
Hypersulfomolybdate barytique.....	ib.	Chlorure calcique tribasique.....	375
Sulfotungstate barytique.....	365	Chromate de chlorure calcique.....	ib.
6. Sels de strontium.....	ib.	Bromure calcique.....	376
A. Sels halogènes de strontium.....	ib.	Bromure calcique basique.....	ib.
Chlorure strontique.....	ib.	Iodure calcique.....	ib.
Chlorure strontico-ammoniacal.....	ib.	Fluorure calcique.....	377
Bromure strontique.....	366	Fluorure calcique et sulfate calcique.....	379
Iodure strontique.....	ib.	Fluorure borico-calcique.....	ib.
Fluorure strontique.....	ib.	Fluorure silico-calcique.....	380
Fluorure borico-strontique.....	ib.	Fluorure titanico-calcique.....	ib.
Fluorure silico-strontique.....	ib.	Fluorure tantalico-calcique.....	ib.
Cyanure strontique.....	367	Cyanure calcique.....	381
Rhodanure strontique.....	ib.	Rhodanure calcique.....	ib.
Mellanure strontique.....	ib.	Mellanure calcique.....	ib.
B. Oxydes de strontium.....	ib.	B. Oxydes de calcium.....	ib.
Sulfate strontique.....	ib.	Sulfate calcique.....	ib.
Sulfite strontique.....	ib.	Bisulfate calcique.....	383
Dithionate strontique.....	368	Sulfate calcico-sodique.....	384
Dithionite strontique.....	ib.	Sulfite calcique.....	ib.
Nitrate strontique.....	ib.	Dithionate calcique.....	ib.
Nitrite strontique.....	ib.	Dithionite calcique.....	ib.
Phosphate strontique.....	ib.	Trithionate calcique.....	385
Phosphite strontique.....	369	Nitrate calcique.....	ib.
Hypophosphite strontique.....	ib.	Nitrite calcique.....	ib.
Perchlorate strontique.....	ib.	Phosphates calciques.....	ib.
Chlorate strontique.....	ib.	a. Phosphate calcique neutre.....	ib.
Chlorite strontique.....	ib.	b. Sousphosphate calcique.....	ib.
Bromate strontique.....	ib.	c. Sel double de phosphate neutre et de	
Periodate strontique.....	ib.	sousphosphate calciques.....	387
Sous-periodate.....	ib.	d. Biphosphate calcique.....	388
Iodate strontique.....	ib.	e. Sel double de phosphate neutre et de	
Carbonate strontique.....	370	surphosphate calciques.....	ib.
Oxalate strontique.....	ib.	Phosphite calcique.....	390
Rhodicat strontique.....	ib.	Hypophosphite calcique.....	ib.
Croconate strontique.....	ib.	Perchlorate calcique.....	ib.
Borate strontique.....	ib.	Chlorate calcique.....	ib.
Silicate strontique.....	371	Chlorite calcique.....	391
Formiate strontique.....	ib.	Hypochlorite calcique.....	ib.
Acétate strontique.....	ib.	Bromate calcique.....	393
Tartrate strontique.....	ib.	Periodate calcique.....	ib.
Tartrate strontico-potassique.....	ib.	Sousiodate.....	394
Tartrate strontico-sodique.....	ib.	Iodate calcique.....	ib.
Succinate strontique.....	ib.	Carbonate calcique.....	ib.
Sélénite strontique neutre.....	ib.	Carbonate calcico-sodique.....	397
Tellurite strontique.....	372	Carbonate calcico-barytique.....	398
Tellurite strontique.....	ib.	Oxalate calcique.....	ib.
Arséniate strontique.....	ib.	Oxalate calcique et chlorure calcique.....	399
Arséniate strontique ammoniacal.....	ib.	Mellitate calcique.....	ib.
Arsénite strontique.....	ib.	Rhodicat calcique.....	ib.
Antimoniate strontique.....	ib.	Croconate calcique.....	ib.
Chromate strontique.....	ib.	Borate calcique.....	ib.
Vanadates strontiques, a. Sel neutre.....	ib.	Silicate calcique.....	400
Molybdate et tungstate strontiques.....	ib.	Silicate calcique et silicate potassique.....	ib.
Stannate strontique.....	ib.	Silicate et borate calciques.....	ib.
C. Sulfosels de strontium.....	373	Formiate calcique.....	ib.
Sulfhydrate strontique.....	ib.	Acétate calcique.....	ib.
Sulfocarbonate strontique.....	ib.	Acétate calcique et chlorure calcique.....	ib.

Pages.		Pages.
401	Tartrate calcique.....	415
<i>ib.</i>	Bitartrate calcique.....	416
402	Tartrate sodico-calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Succinate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfosuccinate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Anébonate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Séléniate calcique.....	417
<i>ib.</i>	Sélérites calciques. <i>a.</i> Sélénite neutre.	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bisélénite calcique.....	403
<i>ib.</i>	Tellurate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tellurites calciques. <i>a.</i> Sel neutre.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bisel.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>c.</i> Quadrisesel.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Arséniate calcique.....	<i>ib.</i>
404	Biarséniate calcique.....	420
<i>ib.</i>	Sousarséniate calcique.....	422
<i>ib.</i>	Sousarséniate ammonique et calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Arséniate calcique ammoniacal.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Arsénite calcique.....	423
<i>ib.</i>	Antimoniate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chromate calcique.....	<i>ib.</i>
405	Bichromate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chromate et carbonate calciques.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Vanadates calciques. <i>a.</i> Sel neutre.....	425
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bivanadate calcique.....	427
<i>ib.</i>	Molybdate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tungstate calcique.....	428
<i>ib.</i>	Tantalate calcique.....	<i>ib.</i>
406	Surtitanate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Stannate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>C.</i> Sulfosels de calcium.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfhydrate calcique.....	429
<i>ib.</i>	Sulfocarbonate calcique.....	<i>ib.</i>
407	Sulfurénate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfotellurate tricalcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfarséniates calciques. <i>a.</i> Sulfarséniate neutre.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Sulfarséniate sesquicalcique.....	430
408	Sulfarsénite calcique.....	431
<i>ib.</i>	Hyposulfarsénite calcique.....	432
409	Sous-sulfantimoniate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfomolybdate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Hypersulfomolybdate calcique.....	433
<i>ib.</i>	Sulfotungstate calcique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>B.</i> Sels de magnésium.....	<i>ib.</i>
410	<i>A.</i> Sels halogénés de magnésium.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chlorure magnésique.....	434
<i>ib.</i>	Chlorure magnésique combiné avec le chlorure d'iode.....	<i>ib.</i>
411	Chlorure magnésico-potassique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chlorure magnésico-ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chromate de chlorure magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bromure magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bromure magnésico-potassique.....	<i>ib.</i>
412	Iodure magnésique.....	435
<i>ib.</i>	Fluorure magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure borico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure silico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure titanico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Fluorure tantalico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Cyanure magnésique.....	436
413	Rhodanure magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Mellanure magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>B.</i> Oxyels de magnésium.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfate magnésique.....	<i>ib.</i>
415	Sulfate potassico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfate sodico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfate ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfite ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Dithionate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Dithionite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Dithionite magnésico-potassique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Nitrate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Nitrate ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Nitrite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Phosphate magnésique.....	418
<i>ib.</i>	Sousphosphate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Métaphosphate magnésique.....	419
<i>ib.</i>	Phosphate ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Phosphate magnésique ammoniacal.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Phosphite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Hypophosphite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Perchlorate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Chlorate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Hypochlorite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Bromate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Iodate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Carbonate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Magnesia alba.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Carbonate potassico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Carbonate sodico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Carbonate magnésico-ammonique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Carbonate calcico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Oxalate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Oxalate potassico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Oxalate ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Mellitate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Rhodicat magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Croconate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Borates magnésiques. <i>a.</i> Borate neutre.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Surborate magnésique.....	430
<i>ib.</i>	<i>c.</i> Boracite.....	431
<i>ib.</i>	Borate sodique et borate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Borate ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Borate calcico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Silicate magnésique, sel neutre.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Soussels. <i>a.</i> Premier soussel.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Second soussel.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Soussilicate magnésique avec de l'hydrate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Silicate calcico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Aluminate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Formiate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Acétate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tartrate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tartrate potassique et magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tartrate sodique et magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Succinates magnésiques. <i>a.</i> Succinate neutre.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Soussilicate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Succinate potassico-magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sulfosuccinate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Séléniate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sélérites magnésiques. <i>a.</i> Sel neutre.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	<i>b.</i> Bisélénite magnésique.....	436
<i>ib.</i>	Tellurate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Tellurite magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Arséniate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Biarséniate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sousarséniate magnésique.....	<i>ib.</i>
<i>ib.</i>	Sousarsénite ammonico-magnésique.....	<i>ib.</i>

TABLE DES MATIÈRES.

617

Pages.		Pages.
436	Arséniate calcico-magnésique.....	457
ib.	Arsénite magnésique.....	ib.
ib.	Antimoniate magnésique.....	ib.
437	Chromate magnésique.....	ib.
ib.	Chromate potassico-magnésique.....	ib.
ib.	Chromate ammonico-magnésique.....	458
ib.	Vanadates magnésiques, a. Sel neutre.....	ib.
438	b. Bivanadate magnésique.....	ib.
ib.	Molybdate magnésique.....	ib.
ib.	Tungstate magnésique.....	459
ib.	Stannate magnésique.....	ib.
ib.	Permanganate magnésique.....	ib.
ib.	C. Sulfosels de magnésium.....	460
ib.	Sulfhydrate magnésique.....	ib.
439	Sulfocarbonate magnésique.....	ib.
ib.	Sulfotellurate trimagnésique.....	461
ib.	Sulfarséniates magnésiques, a. Sulfarséniate neutre.....	ib.
ib.	b. Sulfarséniate sesquimagnésique.....	ib.
440	Sulfarséniate ammonico-magnésique.....	ib.
ib.	Sulfarsénite magnésique.....	ib.
ib.	Soussulfautimouiate magnésique.....	462
ib.	Sulfomolybdate magnésique.....	ib.
ib.	Hypersulfomolybdate magnésique.....	ib.
441	Sulfotungstate magnésique.....	463
ib.	g. Sels d'aluminium.....	464
ib.	A. Sels haloides d'aluminium.....	ib.
ib.	Chlorure aluminique.....	ib.
443	Chlorure aluminico-potassique ou sodique.....	ib.
ib.	Bromure aluminique.....	465
ib.	Iodure aluminique.....	ib.
ib.	Fluorure aluminique.....	466
ib.	Fluorure aluminico-potassique.....	ib.
445	Fluorure aluminico-sodique.....	ib.
ib.	Fluorure aluminico-lithique.....	ib.
ib.	Fluorure aluminico-ammonique.....	ib.
ib.	Fluorure borico-aluminique.....	466
446	Fluorure silico-aluminique.....	ib.
ib.	Cyanure aluminique.....	ib.
ib.	Rhodaure aluminique.....	ib.
ib.	B. Oxysels d'aluminium.....	ib.
447	Sulfate aluminiques, a. Sulfate neutre.....	ib.
ib.	b. Sulfate sesquialuminique.....	467
ib.	c. Sulfate dialuminique.....	468
448	Sulfate aluminico-potassique ou alun.....	468
452	Sulfate aluminico-sodique.....	ib.
453	Sulfate ammonico-aluminique.....	ib.
ib.	Sulfate magnésico-aluminique.....	ib.
ib.	Sulfite alumineux.....	ib.
454	Dithionate aluminique.....	469
ib.	Dithionite, trithionate et tétrathionate aluminiques.....	ib.
ib.	Nitrate aluminique.....	ib.
ib.	Phosphates aluminiques, a. Phosphate neutre.....	ib.
455	b. Phosphate bi-aluminique.....	470
ib.	Phosphate lithico-aluminique.....	ib.
456	Phosphate aluminico-ammonique.....	ib.
ib.	Phosphate magnésico-aluminique.....	ib.
ib.	Phosphite aluminique.....	ib.
ib.	Hypophosphite aluminique.....	ib.
ib.	Perchlorate aluminique.....	ib.
ib.	Chlorate aluminique.....	ib.
ib.	Bromate magnésique.....	ib.
ib.	Iodate aluminique.....	ib.
457	Carbonate aluminique.....	469
ib.	Oxalate aluminique.....	ib.
ib.	Oxalate aluminico-potassique.....	ib.
ib.	Oxalate sodico-aluminique.....	ib.
ib.	Mellitate aluminique.....	468
458	Rhodate aluminique.....	ib.
ib.	Croconate aluminique.....	ib.
ib.	Borate aluminique.....	ib.
ib.	Silicate aluminique.....	ib.
459	Silicate aluminico-potassique.....	ib.
ib.	1° Feldspath.....	ib.
ib.	2° Amphigène ou leucite.....	460
460	Silicate aluminico-sodique.....	ib.
ib.	1° Albite.....	ib.
ib.	2° Analcime.....	461
461	Silicate aluminico-lithique.....	ib.
ib.	1° Pétalite.....	ib.
ib.	2° Spodumen.....	ib.
ib.	Silicate barytico-aluminique.....	ib.
ib.	Silicate aluminico-calcique.....	ib.
ib.	Soussilicate calcico-aluminique.....	462
462	Silicate magnésico-aluminique.....	ib.
ib.	Silicate aluminique.....	ib.
ib.	Porcelaine.....	463
463	Faïence fine.....	464
464	Faïence commune.....	ib.
ib.	Poterie de grès.....	ib.
ib.	Poterie commune.....	ib.
ib.	Briques, tuiles.....	465
465	Formiate aluminique.....	ib.
ib.	Acétate aluminique.....	466
ib.	Tartrate aluminique.....	ib.
466	Séléniate aluminique.....	ib.
ib.	Sélénites aluminiques, a. Sélénite neutre.....	ib.
ib.	b. Bisélénite aluminique.....	ib.
ib.	Tellurate aluminique.....	ib.
ib.	Tellurite aluminique.....	ib.
ib.	Arséniate aluminique.....	ib.
ib.	Antimoniate aluminique.....	ib.
ib.	Vanadate aluminique.....	ib.
ib.	Chromate, molybdate, tungstate, antimoniate, tellurate et tantalate aluminiques.....	ib.
ib.	C. Sulfosels d'aluminium.....	467
467	10. Sels de glucyrum.....	468
468	A. Sels haloides de glucyrum.....	ib.
ib.	Chlorure glucyque.....	ib.
ib.	Bromure glucyque.....	ib.
ib.	Iodure glucyque.....	ib.
ib.	Fluorure glucyque.....	469
469	Fluorure glucyco-potassique.....	ib.
ib.	Fluorure silico-glucyque.....	ib.
ib.	Cyanure et sulfo-cyanure glucyques.....	ib.
ib.	B. Oxysels de glucyrum.....	ib.
ib.	Sulfates glucyques, a. Sulfate neutre.....	ib.
ib.	b. Sulfate monobasique.....	470
470	c. Sulfate bibasique.....	ib.
ib.	d. Sulfate pentabasique.....	ib.
ib.	Sulfate potassico-glucyque.....	ib.
ib.	Sulfite glucyque.....	ib.
ib.	Nitrate glucyque.....	ib.
ib.	Phosphate glucyque.....	ib.
ib.	Phosphite glucyque.....	ib.
ib.	Hypophosphite glucyque.....	ib.
ib.	Carbonate glucyque.....	471
471	Oxalate glucyque.....	ib.

	Pages.		Pages.
Rhodiacte glucyque.....	471	Sulfomolybdate yttrique.....	479
Crocomate glucyque.....	ib.	Hypersulfomolybdate yttrique.....	ib.
Silicate glucyque.....	ib.	12. <i>Sels de zirconium</i>	ib.
a. Émeraude.....	ib.	A. Sels haloides de zirconium.....	480
b. Euclase.....	ib.	Chlorure zirconique.....	ib.
Aluminate glucyque.....	472	Chlorure sesquibasique.....	ib.
Acétate glucyque.....	ib.	Chlorure bizirconique.....	ib.
Tartrate glucyque.....	ib.	Bromure zirconique.....	481
Succinate glucyque.....	ib.	Fluorure zirconique.....	ib.
Sélénites glucyques. a. Sélénite neutre.....	ib.	Fluorure zirconico-potassique.....	ib.
b. Bisélénite glucyque.....	ib.	Fluorure silico-zirconique.....	ib.
Tellurate glucyque.....	ib.	Cyanure et sulfocyanure zirconiques.....	ib.
Tellurite glucyque.....	ib.	B. Oxysels de zirconium.....	ib.
Arséniate glucyque.....	ib.	Sulfates zirconiques. a. Sulfate neutre.....	ib.
Chromate glucyque.....	ib.	b. Sulfate bizirconique.....	482
Vanadate glucyque.....	ib.	c. Sulfate trizirconique.....	ib.
C. Sulfosels de glucyrum.....	473	Sulfate zirconico-potassique.....	ib.
Sulfotellurate glucyque.....	ib.	Sulfate zirconico-ammonique.....	483
Sulfarséniate glucyque.....	ib.	Sulfite zirconique.....	484
Sulfarsénite glucyque.....	ib.	Nitrate zirconique.....	ib.
Sulfomolybdate glucyque.....	ib.	Phosphate zirconique.....	ib.
Hypersulfomolybdate glucyque.....	ib.	Carbonate zirconique.....	ib.
Sulfotungstate glucyque.....	ib.	Oxalate zirconique.....	ib.
11. <i>Sels d'yttrium</i>	474	Borate zirconique.....	485
A. Sels haloides d'yttrium.....	ib.	Silicate zirconique.....	ib.
Chlorure yttrique.....	ib.	Acétate zirconique.....	486
Chlorure yttrico-potassique.....	475	Tartrate zirconique.....	ib.
Bromure yttrique.....	ib.	Succinate zirconique.....	ib.
Indure yttrique.....	ib.	Sélénite zirconique.....	ib.
Fluorure yttrique.....	ib.	Tellurate zirconique.....	ib.
Fluorure thorico-yttrique.....	ib.	Tellurite zirconique.....	ib.
Fluorure silico-yttrique.....	ib.	Arséniate zirconique.....	ib.
Cyanure yttrique.....	ib.	Vanadate zirconique.....	ib.
Rhodanure yttrique.....	ib.	Titanate zirconique.....	ib.
B. Oxysels d'yttrium.....	ib.	C. Sulfosels de zirconium.....	487
Sulfate yttrique.....	ib.	Sulfarséniate zirconique.....	ib.
Sulfate yttrico-potassique.....	476	Sulfarsénite zirconique.....	ib.
Sulfite yttrique.....	ib.	Hyposulfarsénite zirconique.....	ib.
Dithionate yttrique.....	ib.	Sulfomolybdate zirconique.....	ib.
Nitrate yttrique.....	ib.	13. <i>Sels de thorium</i>	488
Phosphates yttriques. a. Phosphate neutre.....	ib.	A. Sels haloides de thorium.....	488
b. Phosphate sesquiytrique.....	ib.	Chlorure thorique.....	ib.
Bromate yttrique.....	477	Chlorure thorico-potassique.....	489
Iodate yttrique.....	ib.	Bromure thorique.....	ib.
Carbonate yttrique.....	ib.	Fluorure thorique.....	ib.
Carbonate yttrico-ammonique.....	ib.	Fluorure thorico-potassique.....	490
Oxalate yttrique.....	ib.	B. Oxysels de thorium.....	490
Oxalate yttrico-potassique.....	478	Sulfate thorique.....	ib.
Borate yttrique.....	ib.	Sulfate thorico-potassique.....	491
Silicate yttrique.....	ib.	Nitrate thorique.....	492
Acétate yttrique.....	ib.	Nitrate thorico-potassique.....	493
Tartrate yttrique.....	ib.	Phosphate thorique.....	ib.
Succinate yttrique.....	ib.	Borate thorique.....	ib.
Sélénite yttrique.....	ib.	Carbonate thorique.....	ib.
Tellurate yttrique.....	ib.	Oxalate thorique.....	ib.
Tellurite yttrique.....	ib.	Oxalate thorico-potassique.....	ib.
Arséniate yttrique.....	ib.	Formiate thorique.....	ib.
Chromate yttrique.....	479	Acétate thorique.....	ib.
Vanadate yttrique.....	ib.	Tartrate thorique.....	494
Molybdate et tungstate yttriques.....	ib.	Tartrate thorico-potassique.....	ib.
Tantalate yttrique.....	ib.	Succinate thorique.....	ib.
Titanate yttrique.....	ib.	Tellurate thorique.....	ib.
C. Sulfosels d'yttrium.....	ib.	Tellurite thorique.....	ib.
Sulfarséniate yttrique.....	ib.	Arséniate thorique.....	ib.
Sulfarsénite yttrique.....	ib.	Chromate thorique.....	ib.
		Vanadates thoriques. a. Sel neutre.....	ib.

Pages.	Pages.		
Molybdate thorique.....	495	c. Chloride manganique.....	509
Tungstate thorique.....	ib.	Bromure manganique.....	ib.
C. Sulfosels de thorium.....	ib.	Iodure manganique.....	ib.
14. Sels de cérium.....	ib.	Fluorure manganique.....	ib.
Sels cériques.....	ib.	Fluorure silico-manganique.....	ib.
Sels cériques.....	496	Fluoride manganique.....	ib.
A. Sels halogènes de cérium.....	ib.	Fluoride manganique.....	510
Chlorure cérique.....	ib.	Cyanure manganique.....	ib.
Chlorure cérique.....	497	Cyanure manganoso-potassique.....	ib.
Bromure cérique.....	ib.	Cyanure manganico-potassique.....	511
Fluorure cérique.....	ib.	Rhodanure manganique.....	ib.
Fluorure cérique.....	ib.	Mellanure manganique.....	ib.
Cyanure cérique.....	ib.	B. Oxydes de manganèse.....	512
B. Oxydes de cérium.....	ib.	a. Sels à base d'oxyde manganique.....	ib.
a. Sels à base d'oxyde cérique.....	ib.	Sulfate manganique.....	ib.
Sulfate cérique.....	ib.	Sulfate manganoso-potassique.....	513
Sulfate céroso-potassique.....	ib.	Sulfate manganoso-ammonique.....	ib.
Sulfite cérique.....	499	Sulfate manganoso-aluminique.....	ib.
Dithionate cérique.....	ib.	Sulfite manganique.....	514
Nitrate cérique.....	ib.	Dithionate manganique.....	ib.
Phosphate cérique.....	ib.	Dithionite manganique.....	ib.
Carbonate cérique.....	ib.	Nitrite manganique.....	ib.
Oxalate cérique.....	ib.	Phosphate manganique.....	ib.
Oxalate céroso-potassique.....	ib.	Phosphate manganique combiné avec les	
Silicate cérique.....	ib.	phosphates sodique et ammonique.....	515
Formiate cérique.....	500	Phosphate manganoso-ammonique.....	ib.
Acétate cérique.....	ib.	Phosphite manganique.....	ib.
Tartrate cérique.....	ib.	Hypophosphite manganique.....	ib.
Succinate cérique.....	ib.	Perchlorate manganique.....	516
Sélénite cérique.....	ib.	Chlorate manganique.....	ib.
Arséniate cérique.....	ib.	Bromate manganique.....	ib.
Chromate cérique.....	ib.	Iodate manganique.....	ib.
Molybdate cérique.....	501	Carbonate manganique.....	ib.
b. Sels à base d'oxyde cérique.....	ib.	Oxalate manganique.....	ib.
Sulfate cérique.....	ib.	Oxalate manganoso-potassique.....	ib.
Sulfate cérico-potassique.....	ib.	Oxalate manganoso-ammonique.....	ib.
Nitrate cérique.....	ib.	Rhodate manganique.....	517
Carbonate cérique.....	ib.	Croconate manganique.....	ib.
Oxalate cérique.....	ib.	Fulminate manganique.....	ib.
Sélénite cérique.....	502	Borate manganique.....	ib.
C. Sulfosels de cérium.....	ib.	Silicates manganiques.....	ib.
Sulfocarbonate cérique.....	ib.	a. Silicate trimanganique.....	ib.
Sulfotellurite tricérique.....	ib.	b. Silicate sesquimanganique.....	ib.
Sulfarséniate cérique.....	ib.	Formiate manganique.....	ib.
Sulfarsénite cérique.....	ib.	Acétate manganique.....	ib.
Sulfomolybdate cérique.....	ib.	Tartrate manganique.....	518
Sulfomolybdate cérique.....	ib.	Tartrate manganoso-potassique.....	ib.
Hypersulfomolybdates cériques et céri-		Succinate manganique.....	ib.
ques.....	503	Sélénites manganiques. a. Sélénite neutre.....	ib.
Sulfotungstate cérique.....	ib.	b. Bisélérite.....	ib.
Sulfate cérique.....	ib.	Tellurate manganique.....	ib.
Sel double potassique.....	ib.	Tellurite manganique.....	519
Sulfate lanthanique.....	ib.	Arsénate manganique.....	ib.
Nitrate lanthanique.....	504	Arséniate manganoso-ammonique.....	ib.
Tartrate lanthanique.....	505	Chromate manganique.....	ib.
Sulfate didymique.....	ib.	Souschromate manganique.....	ib.
Nitrate didymique.....	ib.	Vanadates manganiques. a. Sel neutre.....	ib.
15. Sels de manganèse.....	506	b. Bivanadate manganique.....	520
Sels manganiques.....	ib.	Molybdate manganique.....	ib.
Sels manganiques.....	ib.	Tungstate manganique.....	ib.
A. Sels halogènes de manganèse.....	507	Antimoniate manganique.....	ib.
Chlorures de manganèse. a. Chlorure		Stannate manganique.....	ib.
manganique.....	ib.	b. Sels à base d'oxyde manganique.....	ib.
Chlorure manganoso-ammonique.....	508	Sulfate manganique.....	ib.
b. Chlorure manganique.....	ib.	Sulfate manganico-potassique.....	521
		Sulfate manganico-ammonique.....	ib.

	Pages.		Pages.
C. Sulfosels de manganèse.....	522	Chlorocyanure de fer.....	567
Hyposulfophosphite manganoux.....	522	Mellanure ferreux.....	568
Sulfocarbonate manganoux.....	ib.	Mellanure ferrique.....	ib.
Sulfarséniate manganoux.....	523	B. Oxyels de fer.....	ib.
Sulfarsénite manganoux.....	524	<i>a.</i> Sels à base d'oxyde ferreux.....	ib.
Hyposulfarsénite manganoux.....	ib.	Sulfate ferreux.....	ib.
Sulfomolybdate manganoux.....	ib.	Sulfate ferreux et d'oxyde nitrique.....	571
Hypersulfomolybdate manganoux.....	ib.	Sulfate ferroso-potassique.....	ib.
Sulfotungstate manganoux.....	ib.	Sulfate ferroso-ammonique.....	572
16. <i>Sels de fer</i>	ib.	Sulfite ferreux.....	ib.
Sels ferreux.....	ib.	Dithionate ferreux.....	ib.
Sels ferriques.....	525	Dithionite ferreux.....	ib.
<i>A.</i> Sels haloides de fer.....	526	Tétrathionate ferreux.....	573
Chlorures de fer. <i>a.</i> Chlorure ferreux.....	ib.	Nitrate ferreux.....	ib.
Chlorure ferreux et oxyde nitrique.....	ib.	Phosphates ferreux. <i>a.</i> Phosphate neutre.....	574
Chlorure ferroso-potassique.....	527	<i>b.</i> Sousphosphate.....	575
Chlorure ferroso-ammonique.....	ib.	Phosphate ferroso-nitrique.....	576
Chlorure ferroso-ammoniacal.....	ib.	Phosphate ferroso-ammonique.....	ib.
<i>b.</i> Chlorure ferrique.....	ib.	Phosphate manganoso-ferreux.....	ib.
Chlorure ferrico-potassique.....	530	Phosphite ferreux.....	ib.
Bromures de fer. <i>a.</i> Bromure ferreux.....	531	Hypophosphite ferreux.....	577
<i>b.</i> Bromure ferrique.....	ib.	Perchlorate ferreux.....	ib.
Iodures de fer. <i>a.</i> Iodure ferreux.....	ib.	Chlorate ferreux.....	ib.
<i>b.</i> Iodure ferrique.....	ib.	Bromate ferreux.....	ib.
Fluorures de fer. <i>a.</i> Fluorure ferreux.....	532	Iodate ferreux.....	ib.
Fluorure ferroso-potassique.....	ib.	Carbonate ferreux.....	ib.
<i>b.</i> Fluorure ferrique.....	ib.	Oxalate ferreux.....	578
Fluorure ferrico-potassique.....	ib.	Rhodiate ferreux.....	ib.
Fluorures de silicium et de fer. <i>a.</i> Fluorure silicoferreux.....	533	Croconate ferreux.....	ib.
<i>b.</i> Fluorure silico-ferrique.....	ib.	Borate ferreux.....	ib.
Fluorure titanico-ferrique.....	ib.	Silicates ferreux. <i>a.</i> Silicate triferreux.....	ib.
Cyanure ferreux.....	ib.	<i>b.</i> Silicate sesquiferreux.....	579
<i>A.</i> Sels doubles formés par le cyanure ferreux.....	534	Sous-silicate sesquibasique ferreux et manganoux.....	ib.
Cyanure ferroso-hydrique.....	536	Aluminate ferreux.....	580
Cyanure ferroso-potassique.....	539	Acétate ferreux.....	ib.
3. Cyanure ferroso-sodique.....	543	Tartrate ferreux.....	ib.
4. Cyanure ferroso-ammonique.....	ib.	Tartrate ferroso-potassique.....	ib.
5. Cyanure ferroso-barytique.....	544	Succinate ferreux.....	581
6. Cyanure ferroso-strontique.....	545	Séléniate ferreux.....	ib.
7. Cyanure ferroso-calciq.	546	Sélénite ferreux.....	ib.
8. Cyanure ferroso-magnésique.....	547	Tellurate ferreux.....	ib.
Modification verte des cyanures doubles.....	549	Tellurite ferreux.....	ib.
Cyanure ferrique.....	551	Arséniate ferreux.....	ib.
Cyanure ferrico-hydrique.....	552	Arsénite ferreux.....	ib.
<i>B.</i> Sels doubles de cyanure ferrique.....	553	Chromate ferreux.....	582
Cyanure ferrico-potassique.....	ib.	Oxyde chromique et oxyde ferreux.....	ib.
Cyanure ferrico-potassique combiné avec l'iode potassique.....	555	Vanadates ferreux. <i>a.</i> Vanadate neutre.....	ib.
Cyanure ferrico-sodique.....	556	<i>b.</i> Bivanadate.....	ib.
Cyanure ferrico-ammonique.....	ib.	Molybdate ferreux.....	ib.
Cyanure ferrico-barytique.....	ib.	Tungstate ferreux.....	ib.
Cyanure ferrico-potassique et barytique.....	ib.	Tungstate ferroso-manganoux.....	ib.
Cyanure ferrico-calciq.	557	Antimoniate, antimouite et tellurate ferreux.....	583
Cyanure ferrico-magnésique.....	ib.	Titanate ferreux.....	ib.
Cyanure ferrico-manganique.....	ib.	Tantalate ferroso-manganoux.....	ib.
Cyanure ferroso-ferrique.....	ib.	<i>b.</i> Sels à base d'oxyde ferrique.....	ib.
Cyanure ferroso-ferrique vert.....	562	Sulfates ferriques. <i>a.</i> Sulfate neutre.....	ib.
Combinaisons du cyanure ferroso-potassique avec le cyanure ferroso-ferrique.....	563	<i>b.</i> Sulfate sesquiferrique.....	585
Cyanure ferroso-ferrique et oxyde nitrique.....	565	<i>c.</i> Sulfate biferrique.....	ib.
Rhodanures de fer. <i>a.</i> Rhodanure ferreux.....	566	<i>d.</i> Sulfate quintiferrique.....	586
<i>b.</i> Rhodanure ferrique.....	ib.	<i>e.</i> Sulfate octoferrique.....	ib.
		Sulfate ferrico-potassique.....	ib.
		Sulfate potassique et sulfate sesquiferrique.....	588

TABLE DES MATIÈRES.

621

Pages.	Pages.		
Soussel double de soussequisulfate ferrique et de sulfate potassique dans d'autres proportions.....	588	Tartrate ferrique.....	599
Sulfate ferrico-ammonique.....	589	Tartrate ferrico-potassique.....	600
Sulfate ammonique et sulfate sesquiferrique.....	ib.	Tartrate ferroso-ferrique.....	600
Sulfate ferroso-ferrique.....	ib.	Succinate ferreux.....	ib.
Sulfite ferrique.....	591	Séléniate ferrique.....	601
Soussulfite ferrico-potassique.....	592	Sélénite ferrique.....	ib.
Dithionate ferrique.....	ib.	Bisélénite ferrique.....	ib.
Nitrate ferrique.....	ib.	Soussélénite ferrique.....	ib.
Sousnitrate ferrique.....	ib.	Tellurate ferrique.....	ib.
Phosphate ferrique.....	593	Tellurite ferrique.....	602
a. Sousphosphate ferrique.....	ib.	Arséniate ferrique.....	ib.
b. Phosphate sesquiferrique.....	594	Arséniate sesquiferrique.....	ib.
c. Phosphate quadriferrique.....	ib.	Sousarsénite ferrique.....	603
d. Phosphate hyperferrique.....	ib.	Antimoniate ferrique.....	604
Phosphate ferrique bleu.....	ib.	Chromate ferrique.....	ib.
Phosphite ferrique.....	595	Souschromate.....	ib.
Hypophosphite ferrique.....	ib.	Vasodates ferriques. a. Sel neutre.....	ib.
Perchlorate ferrique.....	ib.	b. Bisel.....	ib.
Chlorate ferrique.....	ib.	Molybdate ferrique.....	ib.
Bromate ferrique.....	ib.	Titanate ferrique.....	ib.
Iodate ferrique.....	ib.	C. Sulfosels de fer.....	605
Carbonate ferrique.....	596	Sulfocarbonate ferreux.....	ib.
Oxalate ferrique.....	ib.	Sulfocarbonate ferrique.....	ib.
Oxalate ferrico-potassique.....	ib.	Sulfurénate sesquiferrique.....	ib.
Oxalate ferroso-sodique.....	597	Sulfotellurite triferreux.....	606
Oxalate ferrico-ammonique.....	ib.	Sulfotellurite triferrique.....	ib.
Mellitate ferrique.....	ib.	Sulfarséniate ferreux.....	ib.
Rhodicat ferrique.....	ib.	Sulfarséniate ferrique.....	ib.
Croconate ferrique.....	ib.	Sulfarsénite ferreux.....	ib.
Borate ferrique.....	ib.	Sulfarsénite ferrique.....	607
Silicate ferrique.....	ib.	Sulfantimonite ferreux.....	ib.
Formiate ferrique.....	598	Sulfomolybdate ferreux.....	ib.
Acétate ferrique.....	ib.	Sulfomolybdate ferrique.....	ib.
		Hypersulfomolybdate ferreux.....	608
		Sulfotungstate ferreux.....	ib.
		Sulfotungstate ferrique.....	ib.

FIN DE LA TABLE DU TOME TROISIÈME.

A LA MÊME LIBRAIRIE.

—•••—

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE

PAR

M. G. BARRUEL

ex-préparateur à la Faculté des sciences de Paris
ancien essayeur de la fabrication des monnaies

7 VOLUMES IN-8°

AVEC DE NOMBREUSES GRAVURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

Prix : 49 fr.

Chaque volume séparément : 7 francs

DISTRIBUTION DE L'OUVRAGE

Le premier volume est consacré aux généralités préliminaires, à l'étude des corps non métalliques, à leurs combinaisons entre eux. Il traite des acides et de l'ammoniaque, de l'éclairage au gaz et de tout ce qui est susceptible d'application dans l'industrie, ainsi que des généralités sur les métaux et de leurs combinaisons.

Le second est consacré aux métaux alcalins et aux métaux terreux, à leurs oxydes, sulfates et sels. Fabrication de la poudre, extraction du sel; fabrication des verres, — des cristaux, — des émaux, — de la chaux, — des mortiers et des ciments, — du plâtre, — des aluns, — des argiles, — des poteries, — de la porcelaine, etc., etc.

Le troisième s'applique aux métaux proprement dits; à leurs oxydes, sulfures, sels, modes d'extraction des métaux qui ne sont pas traités par les méthodes métallurgiques; préparation des couleurs qu'ils peuvent produire, dorure, argenture, etc.... Galvanoplastie, photographie.

Dans le quatrième, on traite des méthodes employées pour obtenir industriellement les métaux usuels: l'acier, le damas, les bronzes, etc.

Le cinquième et le sixième sont consacrés à la chimie organique générale.

Le septième traite spécialement de la chimie appliquée à l'agriculture; des terrains, de leur analyse, des moyens de les amender, des engrais naturels ou artificiels, les plus convenables aux diverses cultures que l'on veut entreprendre.

Par s. — Typographie de Firmin Didot frères, fils et Cie, rue Jacob, 55