

TRAITÉ
DE
CHIMIE MINÉRALE
I

CONDITIONS DE LA PUBLICATION

Le *Traité de Chimie minérale* formera 5 volumes, dont 2 consacrés à l'étude des *Métalloïdes* et 3 à l'étude des *Métaux*.

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en 2 fascicules*, qui paraîtront successivement et aussitôt prêts.

L'ouvrage sera complet dans un délai de deux ans.

Il est accepté dès à présent et jusqu'à la date du 31 Décembre 1904 des souscriptions à l'ouvrage complet au prix à forfait de 125 francs.

Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient en aucun cas payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II*. A ce moment les 2 fascicules seront réunis et *seul le volume complet* sera mis en vente.

Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

Février 1904.

TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

Publié sous la direction de

HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ~~ANDRÉ~~, ~~ASCOLI~~, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY, A. COLSON, ' COPAUX, ~~DEFACQZ~~, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON, H. GAUTIER, GIRAN, HEBERT, ~~LEBEAU~~, LE CHATELIER, G. LEMOINE, LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE, PÉCHARD, ~~SABATIER~~, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME PREMIER

MÉTALLOÏDES

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1904

Droits de traduction et de reproduction réservés.

PRÉFACE

Lorsque nous avons commencé l'étude de la chimie minérale, il y a une trentaine d'années environ, nous entendions répéter de tous côtés que cette partie de la science était épuisée et qu'après Humphry Davy, Gay-Lussac, Berzélius, Dumas, Mitcherlich, Bunsen, Marignac, Stas, Deville et bien d'autres, il ne restait rien à trouver. Il semblait qu'après de tels maîtres, il n'y eût plus qu'à glaner. Nous avons toujours pensé qu'il était dangereux d'être prophète sur ce sujet et que la chimie minérale, par le grand nombre des éléments qu'elle embrasse, comporte sans cesse de nouvelles comparaisons qui conduisent à de nouvelles recherches.

Grâce à son ampleur, cette chimie minérale touche aux plus importantes questions philosophiques. Le magnifique essor de la chimie organique a pu la faire délaisser, mais le repos même qu'elle a éprouvé ne peut aujourd'hui que lui être fécond : les méthodes s'étendent, se complètent sans cesse et maintenant de grandes découvertes peuvent solliciter l'attention des chercheurs.

Du reste la chimie minérale est en voie de transformation. Ses théories s'enrichissent et se généralisent, sa technique expérimentale devient plus fine, ses méthodes analytiques se perfectionnent, elle tend vers une exactitude plus grande. Elle se rapproche en ce sens de la physique, en bénéficiant des progrès continus de cette science et, par là, elle satisfait davantage l'esprit.

Aussi nous avons pensé qu'il pouvait être utile de fixer l'état actuel de la chimie minérale et de réunir, dans un traité, les résultats de ces découvertes anciennes et récentes.

Éviter, tout à la fois, la sécheresse d'une longue compilation et les descriptions inutiles, rendre notre exposé compréhensible à tous, donner en même temps une bibliographie très soignée, enfin, faire sentir à chaque pas que la chimie est, avant tout, une science expérimentale, telle est notre méthode dans la rédaction de ce traité.

Nous appelons encore l'attention sur un autre point. Notre science est loin d'être achevée. Presque partout il reste des lacunes à combler : nous les avons indiquées. Cet ouvrage est fait pour l'enseignement supérieur et pour la recherche de laboratoire. Il doit présenter par conséquent l'état réel de la science au milieu de ses multiples transformations.

Nous avons adopté la théorie atomique comme répondant le mieux aujourd'hui à la classification des phénomènes innombrables de la chimie. Mais nous apportons, sur ce sujet, des idées éclectiques et la raison, éclairée par l'expérience, sera toujours notre seul guide.

A chaque instant, nous ramènerons le chercheur vers les considérations géologiques et minéralogiques dont nous ne pouvons oublier l'importance. La nature doit être le point de départ de toutes nos études.

Tout ce qui touche la chimie générale, la mécanique chimique et l'analyse en tant que corps de doctrine, a dû être laissé dans l'ombre. Ces grandes questions font aujourd'hui le sujet de traités spéciaux que nous ne voulions pas imiter; lorsque l'on cherche à les résumer, elles s'amoindrissent.

Nous avons abordé aussi quelques questions industrielles par leurs généralités et par le rôle que peuvent y jouer les réactions chimiques sans empiéter sur le terrain de la technologie. Quelques données économiques, des prix de vente et de revient, des tableaux de production pour les différents pays, complètent ces exposés. Mais avant tout, nous avons cherché à rendre ce traité aussi clair que possible et à le publier dans un temps très court.

Cet ouvrage, tel qu'il est, pourra rendre, nous l'espérons, des

services aux savants, aux industriels et aux professeurs. C'est pour eux qu'il a été écrit.

Nous n'avons rencontré aucune difficulté à grouper des collaborateurs qui tous ont apporté déjà leur tribut à la science et dont certains même sont des Maîtres; c'est grâce à leur bienveillant concours que cet ouvrage a pris quelque valeur.

Nous tenons, en terminant cette courte préface, à remercier nos éditeurs qui ont joint leurs efforts aux nôtres, qui nous ont aidés de leurs conseils et qui ont voulu donner à notre œuvre une forme tout à la fois pratique et élégante.

HENRI MOISSAN.

29 janvier 1904.

AVANT-PROPOS

Classification. — La classification des corps simples adoptée dans ce *Traité de Chimie minérale* a été indiquée par M. Moissan; elle est la suivante :

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES

Hydrogène. — Hélium.	Calcium. — Strontium. — Baryum. — Radium.
Fluor. — Chlore. — Brome. — Iode.	Terres rares. — Thorium.
Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.	Glucinium. — Magnésium. — Zinc. — Cadmium.
Néon. — Argon. — Krypton. — Xénon.	Aluminium. — Gallium. — Indium.
Azote. — Phosphore. — Arsenic. — Antimoine. — Bismuth. — Vanadium. — Niobium. — Tantale.	Cobalt. — Nickel. — Fer. — Manganèse. — Chrome. — Molybdène. — Tungstène. — Uranium.
Bore.	Thallium. — Plomb.
Carbone.	Cuivre. — Mercure.
Silicium. — Titane. — Zirconium. — Germanium. — Étain.	Argent.
Cæsium. — Rubidium. — Potassium. — Ammonium. — Sodium. — Lithium.	Or.
	Osmium. — Ruthénium. — Platine. — Palladium. — Iridium. — Rhodium.

A la suite de chaque corps simple se trouvent décrites ses combinaisons avec les éléments qui le précèdent dans la classification.

Une combinaison binaire est donc exposée lorsque les éléments qu'elle renferme ont été eux-mêmes étudiés. C'est ainsi que les composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode viennent se placer après l'oxygène, ce corps simple se trouvant après le chlore, le brome et l'iode dans la classification.

Une combinaison d'un corps simple avec deux autres éléments est exposée lorsque les composés binaires que forme ce corps simple, respectivement avec chacun des deux éléments, ont été étudiés. Les oxychlorures de fer, par exemple, se trouvent décrits seulement après les

oxydes de ce métal, les chlorures ayant été décrits antérieurement.

Une règle analogue fixe la place des combinaisons plus complexes ; voici quelques exemples :

Les ferrocyanures de potassium, de sodium, etc., sont étudiés à l'article fer, car le fer se trouve après le potassium et le sodium, tandis que le ferrocyanure de manganèse est à l'article manganèse, car le manganèse suit le fer. Le sulfocarbonate de bismuth est étudié à l'article carbone, après le sulfure de carbone ; le sulfocarbonate de potassium à l'article potassium, après le sulfure de potassium.

Il a été fait exception pour les hydrates, qui ont été laissés à côté du corps anhydre correspondant : c'est ainsi que les hydrates de chlore sont placés à côté du chlore et non après l'eau — il en est de même pour les hydrates de chlorures, etc. Par exception, encore, les chlorures, bromures, iodures ammoniacaux sont laissés à côté des corps dont ils dérivent par addition d'ammoniac, bien que les règles exposées ci-dessus conduisent à les placer après les combinaisons renfermant de l'azote.

Les composés organiques ne sont pas étudiés dans ce Traité. On n'y rencontrera pas d'autres combinaisons du carbone que les carbures métalliques, carbonates, sulfocarbonates, cyanures, cyanates, sulfocyanates et séléocyanates.

Bibliographie. — La bibliographie se trouve en renvoi au bas des pages ; elle est numérotée en suivant l'ordre de l'article.

Chaque renvoi comprend : 1° le nom de l'auteur ; 2° le titre du périodique en abrégé ; 3° la série ; 4° le tome ; 5° la page ; 6° l'année.

Abréviations.

Les abréviations employées sont les suivantes :

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Am. chem. J.	American chemical Journal. Baltimore.	An. Min.	Annales des Mines. Paris.
Am. J. Pharm.	The american Journal of Pharmaciē. Philadelphia.	An. Pharm.	Annalen der Pharmacie. Leipzig.
Am. J. Sc.	The american Journal of Science and Arts. Silliman. Dana. New Haven.	An. Ph. Chem. Pogg.	Annalen der Physik und Chemie ; herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig.
An. Ch.	Annales de Chimie. Paris.	An. Ph. Chem. Wiedm.	Annalen der Physik und Chemie ; herausgegeben von G. Wiedemann. Leipzig.
An. Ch. Ph.	Annales de Chimie et de Physique. Paris.	An. Ph. Chem. Wiedm. B.	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Leipzig.
An. Chem. Pharm. Lieb.	Annalen der Chemie und Pharmacie von J. Liebig. Leipzig und Heidelberg.	An. Ph. Gilbert.	Annalen der Physik von Gilbert. Halle und Leipzig.
An. Crell.	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre von Crell. Helmstadt.	An. sc. Éc. Norm.	Annales scientifiques de l'École normale supérieure. Paris.

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Ar. Apot.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland, Brandes, Schmalkalden.	Chem. Ind.	Die chemische Industrie von E. Jacobsen. Berlin.
Ar. der Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hanover und Halle.	Chem. N.	The chemical News and Journal of physical Science. London.
Ar. für Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Leipzig.	Chem. pharm. Centr. Bl.	Chemisches pharmaceutisches Central Blatt. Leipzig.
Ar. Kastner.	Archiv für Chemie u. Meteorologie vom Dr. Kastner.	Chem. Zeit.	Chemiker Zeitung. Cöthen.
Ar. néerl.	Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Harlem.	C. R.	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Ar. Physiol. Pflüger.	Archiv für die gesammte Physiologie der Menschen und der Thiere; herausgegeben von Dr. Pflüger. Bonn.	Elektrotechn. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
Ar. Sc. ph. nat.	Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève.	Gazzet. ch. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Atti Ac. Lincei.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.	Inst.	L'Institut; journal des académies et sociétés scientifiques de France et de l'étranger. Paris.
Atti Ac. N. Lincei.	Atti della Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Roma.	Jahresb.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp. Giessen.
B. Ac. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique. Bruxelles.	Jahresb. Techn.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie; herausgegeben von R. Wagner. Leipzig.
B. Ac. Pétersbourg.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.	Jahresb. Thier. Ch.	Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie; herausgegeben von M. Nencki und R. Andreasch. Wiesbaden.
Ber. chem. Gesell.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.	J. am. chem. Soc.	Journal of the american chemical Society. New York.
Berg. hütt. Zeit.	Berg- und huttenmännische Zeitung von Dr. C. Hartmann. Nordhausen und Leipzig.	J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society. London.
Bibl. Genève.	Bibliothèque universelle des Sciences, Belles-Lettres et-Arts, rédigée à Genève.	J. Chem. Ph. Schweig.	Journal für Chemie und Physik oder Jahrbuch der Chemie und Physik, von J. S. C. Schweigger. Nürnberg.
B. Pharm.	Bulletin de Pharmacie, par Parmentier, Cadet, etc. Paris.	J. Chem. Ph. Schweig. N.	Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger. Halle.
B. Soc. Ch.	Bulletin de la Société chimique. Paris.	J. Ch. médic.	Journal de Chimie médicale. Paris.
B. Soc. Enc.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.	J. Pharm. Ch.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
B. Soc. Min.	Bulletin de la Société minéralogique de France. Paris.	J. Ph. Ch. Nat.	Journal de Physique, de Chimie et de l'Histoire naturelle, par de Lamétherie. Paris.
Chem. Centr. Bl.	Chemisches Central Blatt. Leipzig und Hamburg.	J. Phys.	Journal de Physique. Paris.
Chem. Gaz. Francis.	Chemical Gazette, by Mr. Francis. London.	J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
J. Soc. ph. ch. russe.	Journal de la Société physico-chimique russe. St-Petersbourg.	Quart. J. Sc. Litt. Arts.	Quarterly Journal of Science, Literature and Arts. London.
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry. London.	Rec. Pays-Bas.	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. Leide.
Mém. Ac. Belg.	Mémoires de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. Bruxelles.	Rep. für Pharm.	Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg.
Mém. Ac. Pétèrs.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St-Petersbourg. St-Petersbourg.	Scheikund. Verhand.	Scheikundige Verhandelingen en onderzwingen. Rotterdam.
Mém. Ph. Cl. Arcueil.	Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil. Paris.	Sitz. Akad. Wien.	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.
Mém. Sav. étr.	Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences de l'Institut de France ou Collection des Mémoires des savants étrangers. Paris.	Sitz. preuss. Akad.	Sitzungsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin.
Mém. Ac. Sc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.	Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von Fresenius. Wiesbaden.
Miner. petrogr. Mittheil. Tscherm.	Mineralogische und petrographische Mittheilungen; gesammelt von Tschermak. Wien.	Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Monatsb. profess. Akad.	Monatsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin.	Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie; herausgegeben von Krüss. Hamburg.
Monatsb. Chem.	Monatshefte für Chemie. Wien.	Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie von L. Buhl. München.
Patent-Blatt.	Patent-Blatt; herausgegeben von dem kaiserlichen Patentamt. Berlin.	Z. Chem. Ph. Math.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; herausgegeben von Kekulé. Erlangen, Heidelberg und Göttingen.
Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions. London.	Z. Elektr.	Zeitschrift für Electrochemie; herausgegeben von Borchers. Halle.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.	Z. Elektrotechn.	Zeitschrift für Electrotechnik; redigirt von Kareis. Wien.
Ph. Mag.	The London, Edinburgh and Dublin philosophical Magazine and Journal of Science. London.	Z. Hygien.	Zeitschrift für Hygien und Infectionskrankheiten; herausgegeben von Koch. Leipzig.
Ph. T. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. London.	Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie von P. Groth. Leipzig.
Polyt. J. Dingler.	Polytechnischer Journal von J. G. und E. M. Dingler. Stuttgart.	Z. ph. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stoichiometrie und Verwandtschaftlehre; herausgegeben von Ostwald. Riga und Leipzig.
Proc. chem. Soc.	Proceedings of the chemical Society of London. London.	Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von Hoppe-Seyler. Strassburg.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London. London.		

Température	T :	Densité à t degrés	D :
Point de fusion	PF :	Densité de vapeur	DV :
Point d'ébullition	PE :	Pression.	H :
Point de solidification	PS :	Petites calories	cal :
Poids atomique	PA :	Grandes calories	Cal :
Poids moléculaire	PM :		

Poids atomiques. — Les poids atomiques et symboles contenus dans le tableau suivant ont été employés dans le *Traité de Chimie minérale*.

Les compositions centésimales données pour les corps importants ont été calculées avec ces poids atomiques.

Aluminium.	Al	27,1	Molybdène.	Mo	96
Antimoine.	Sb	120	Néodyme.	Nd	143,6
Argent.	Ag	107,93	Néon.	Ne	20
Argon.	A	39,9	Nickel.	Ni	58,7
Arsenic.	As	75,0	Niobium.	Nb	94
Azote.	Az	14,04	Or.	Au	197,2
Baryum.	Ba	137,4	Osmium.	Os	191
Bismuth.	Bi	208,5	Oxygène.	O	16
Bore.	B	11	Palladium.	Pd	106
Brome.	Br	79,96	Phosphore.	P	31
Cadmium.	Cd	112,4	Platine.	Pt	195,1
Calcium.	Ca	40,1	Plomb.	Pb	207,2
Carbone.	C	12	Potassium.	K	39,1
Cérium.	Ce	140	Praséodyme.	Pr	140,9
Chlore.	Cl	35,45	Rhodium.	Rh	103
Chrome.	Cr	52,1	Rubidium.	Rb	85,4
Cobalt.	Co	59	Ruthénium.	Ru	101,1
Césium.	Cs	133	Samarium.	Sa	150
Cuivre.	Cu	63,6	Scandium.	Sc	44,1
Erbium.	Er	167	Sélénium.	Se	79,1
Étain.	Sn	118,7	Silicium.	Si	28,1
Fer.	Fe	55,8	Sodium.	Na	23,0
Fluor.	F	19	Soufre.	S	32,0
Gadolinium.	Gd	157	Strontium.	Sr	87,6
Gallium.	Ga	70	Tantale.	Ta	182
Germanium.	Ge	72	Tellure.	Te	127,6
Glucinium.	Gl	9,1	Thallium.	Tl	204,4
Hélium.	He	4	Thorium.	Th	232,0
Hydrogène.	H	1,01	Thulium.	Tu	171
Indium.	In	114	Titane.	Ti	48,1
Iode.	I	126,9	Tungstène.	Tu	184
Iridium.	Ir	193	Uranium.	U	238,1
Krypton.	Kr	83,8	Vanadium.	V	51,1
Lanthane.	La	139	Xénon.	X	131,3
Lithium.	Li	7,0	Ytterbium.	Yb	173
Magnésium.	Mg	24,3	Yttrium.	Y	89
Manganèse.	Mn	55	Zinc.	Zn	65,4
Mercure.	Hg	200,6	Zirconium.	Zr	91,3

Une table alphabétique détaillée de toutes les combinaisons étudiées dans le *Traité de Chimie minérale* se trouvera à la fin du dernier tome.

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

TOME I

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES

La classification des corps simples est une des questions les plus importantes de la chimie. Depuis un siècle, elle a vivement préoccupé les savants et bien des études ont été poursuivies dans cette voie. Elle touche d'ailleurs, par les poids atomiques, aux idées fondamentales de notre science.

Mais nous devons tout d'abord séparer nettement la question de la classification des corps simples, des essais qui ont été tentés pour rendre compte de la matière qui nous entoure et des sensations que la diversité de ses propriétés fait naître en nous.

Tant que les philosophes se sont contentés de disserter sur les quatre éléments d'Empédocle repris par Aristote, ils ont créé des systèmes, et ont cherché à assujettir le monde à leurs hypothèses. Ils ont pu, comme Lucrèce, présenter leurs idées, sous une forme impeccable, sans cependant faire avancer la question. Certains même, comme Démocrite, ont indiqué quelques-uns des principes qui règlent les transformations de la matière, mais sans qu'il fût possible d'en tirer aucune application.

Ce n'est qu'à la suite d'un grand nombre d'expériences, d'abord industrielles et pratiques, puis plus tard scientifiques, que les corps si nombreux rencontrés dans les trois règnes de la nature ont pu être compris dans une rudimentaire classification. C'est ainsi qu'au xvi^e siècle Paracelse reconnaît cinq éléments : l'esprit ou le mercure, le phlegme ou l'eau, le sel, le soufre ou l'huile et la terre ⁽¹⁾. Plus tard, Beccher indiqua

(1) Nous devons rappeler quelle était l'opinion de Descartes à ce sujet : Je souscris en tout au jugement que Votre Excellence fait des chimistes et crois qu'ils ne font que dire des mots hors de l'usage commun pour faire semblant de savoir ce qu'ils ignorent. Selon mon opinion, leur sel, leur soufre et leur mercure ne diffèrent pas plus entre eux que les quatre éléments des philosophes, ni guère ni plus que l'eau diffère de la glace, de l'écume et de la neige, car je pense que tous les corps sont faits d'une même matière, qu'il n'y a rien qui fasse de la

trois espèces de terres, à savoir : la terre vitrifiable, inflammable et mercurielle.

Ainsi, au milieu d'un grand désordre et de difficultés sans nombre, les chimistes commençaient à classer, par familles, les terres, les acides, les vitriols et les esprits.

Peu de temps après, Stahl, professeur à l'Université de Halle, fit connaître son importante théorie du phlogistique. Beccher avait indiqué que les corps combustibles et les métaux renfermaient les trois terres vitrifiable, mercurielle et inflammable. Par le fait de leur combustion, la terre inflammable se dégageait. Stahl donna à cette terre inflammable le nom de phlogistique, et put réunir, en un corps de doctrines, les phénomènes de combustion et de réduction. C'était un grand progrès pour la recherche et l'enseignement.

Nous ne devons pas oublier que les savants de cette époque savaient parfois suivre un corps déterminé dans ses multiples transformations, et le retrouver ensuite avec ses propriétés primitives. Sur ce point les idées de Van Helmont relatives à la combinaison aussi bien qu'aux corps gazeux avaient été mises à profit par de nombreux chercheurs. Dans quelques cas particuliers, l'emploi de la balance avait permis une expérimentation plus rigoureuse, ainsi que nous le reconnaissons dans les études de Jean Rey et dans celles de Robert Boyle. Mais pendant longtemps, la pensée de la transmutation des corps a éloigné les esprits de la conception d'un petit nombre d'éléments.

Vers le milieu du xviii^e siècle, lorsque les chimistes eurent abandonné, pour la plupart, la recherche de la pierre philosophale, la doctrine des quatre éléments était partout enseignée. Baumé dans sa *Chimie expérimentale et raisonnée*, publiée en 1773, l'indiqua d'une façon bien nette :

« Je discute, dit-il, quelles sont les propriétés que doivent avoir les substances pour mériter le nom d'*éléments* ou de *principes primitifs des corps*, et je reconnais, avec les meilleurs chimistes physiciens, le feu, l'air, l'eau et la terre, comme les seuls et vrais principes primitifs, parce qu'on ne peut occasionner aucune altération à ces substances. Ces éléments avaient été reconnus pour tels par les plus anciens philosophes ; ils ont été adoptés de nos jours par les chimistes modernes ; les chimistes du moyen âge prenaient pour principes les substances qu'on séparait des corps pendant leur analyse, et ils en admettaient de cinq espèces ; mais ce qu'ils appelaient principes ne l'était point, puisqu'on peut, par des opérations ultérieures, réduire successivement leurs prétendus principes à différents degrés de simplicité. Stahl paraît être le premier qui ait admis le feu, l'air, l'eau et la terre comme principes primitifs ou éléments des corps de la nature. » (*Chimie expérimentale et raisonnée*, par Baumé, t. I, p. 18, 1773.) Et plus loin : « Le feu est un élément qu'on

diversité entre eux ; sinon que les petites parties de cette matière ont d'autres figures, ou sont autrement arrangées que celles qui composent les autres. (*Lettres de Descartes*, 1^{re} édit., t. I.)

ne peut définir : on ne peut que reconnaître ses propriétés. » (*Ibid.* t. I, p. 48). Enfin, p. 90 : « La terre élémentaire est aussi difficile à définir que le feu, l'air et l'eau. »

Nous rencontrerons les mêmes idées dans les ouvrages de cette époque, soit dans la *Chimie de Bergman*, soit dans le *Dictionnaire de Chimie* de Macquer (4).

Il faut arriver à la transformation scientifique de la chimie et à la révolution produite par les théories de Lavoisier pour voir se dégager nettement l'idée de corps simple.

Voici dans quels termes ce grand savant s'exprime à ce sujet :

« Tout ce qu'on peut dire sur le nombre et sur la nature des éléments se borne suivant moi à des discussions purement métaphysiques : ce sont des problèmes indéterminés qu'on se propose de résoudre, qui sont susceptibles d'une infinité de solutions, mais dont il est très probable qu'aucune, en particulier, n'est d'accord avec la nature. Je me contenterai donc de dire que, si par le nom d'éléments, nous entendons désigner les molécules simples et indivisibles qui composent les corps, il est probable que nous ne les connaissons pas ; que si, au contraire, nous attachons au nom d'élément ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons pu encore décomposer par aucun moyen sont pour nous des éléments ; non pas que nous puissions assurer que ces corps, que nous regardons comme simples, ne soient pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes, mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve. »

Nous ne devons pas oublier cependant qu'à l'époque de Lavoisier, les connaissances des savants sur la chaleur et la lumière étaient très limitées. Tout en combattant l'importante théorie de Stahl sur le phlogis-

(4) *Éléments*. On donne en chimie le nom d'éléments aux corps qui sont d'une telle simplicité, que tous les efforts de l'art sont insuffisants pour les décomposer, et même pour leur causer aucune espèce d'altération, et qui, d'une autre part, entrent comme principes ou parties constituantes dans la combinaison des autres corps qu'on nomme, pour cette raison, corps composés.

Les corps auxquels on a reconnu cette simplicité sont : le feu, l'air, l'eau et la terre la plus pure ; parce qu'en effet, les analyses les plus complètes et les plus exactes qu'on ait pu faire jusqu'à présent n'ont jamais produit autre chose, en dernier ressort, que les unes ou les autres de ces quatre substances ou toutes les quatre, suivant la nature des corps qui ont été décomposés.

Il est très possible que ces substances, quoique réputées simples, ne le soient pas, qu'elles soient même très composées, qu'elles résultent de l'union de plusieurs autres substances plus simples, ou qu'elles soient transmutables de l'une en l'autre, comme le pense M. le comte de Buffon. Mais comme l'expérience n'apprend absolument rien sur cela, on peut sans aucun inconvénient, on doit même regarder en chimie, le feu, l'air, l'eau et la terre comme des corps simples, parce qu'en effet, ils agissent comme tels dans toutes les opérations de cet art. Les chimistes appellent aussi les éléments Principes primitifs. — MACQUER. *Dictionnaire de chimie*, I-376-1778 (2^e édit.).

tique, Lavoisier, mieux que personne, comprenait l'utilité de nouvelles recherches sur ces sujets. Mais les progrès de la physique ne devaient pas tarder à dissiper ce qu'il y avait encore de confus dans sa conception du calorique.

Cette division en corps simples et composés fut généralement admise. D'ailleurs, les grands travaux de Scheele et de Priestley, et les discussions passionnées qu'avait fait naître la nouvelle théorie de la combustion, conduisaient logiquement les esprits vers cette classification.

Ainsi Cadet, dans son Dictionnaire de chimie publié en 1805, reconnaît que « si l'on doit appeler éléments les corps indécomposables ou plutôt indécomposés (car le chimiste ne préjuge pas de l'avenir), on en compte un grand nombre ».

La restriction de Cadet était d'autant plus légitime que, peu d'années après, en 1807, dans une série de recherches mémorables, Humphry Davy devait isoler les éléments des terres alcalines et alcalino-terreuses.

En même temps que Lavoisier établissait la théorie de la combustion et donnait à la chimie une direction véritablement scientifique, Wenzel, à la suite des travaux de Rouelle, précisait nos connaissances sur les sels et sur les doubles décompositions. Plus tard Richter indiqua les rapports pondéraux de ces combinaisons salines. Proust mit de l'ordre dans les oxydes et les composés binaires, puis le grand chimiste Dalton formula la loi des proportions multiples. Enfin, Gay-Lussac fixa les lois si simples des combinaisons gazeuses, et dès lors la chimie prit un essor inattendu.

L'analyse chimique, après les recherches de Robert Boyle, de Marggraf, de Bergman, de Klaproth, atteignit une grande précision, et Berzélius, dans une série de mémoires très importants, put indiquer les poids atomiques des différents corps simples, base solide d'une science expérimentale.

Au moment où se poursuivaient ces belles recherches de chimie minérale, l'étude délicate de la chimie organique était abordée de différents côtés. Pendant plus d'un siècle, les savants tentèrent tout d'abord d'isoler les principes immédiats qui se rencontraient si nombreux dans les végétaux et les animaux, mais dont la préparation à l'état de pureté était souvent délicate. Puis comme il arrive dans la marche générale des sciences, les méthodes analytiques furent tout d'abord étudiées et perfectionnées. Après cette première période, indispensable à l'analyse des principes immédiats, les savants ont commencé à préparer de nombreux dérivés du carbone. Ils ont été surpris tout d'abord de reconnaître que la chimie organique n'avait besoin que de quelques corps simples pour produire un nombre immense de corps composés. On pensa dès lors que la chimie biologique elle-même ne devait utiliser pour son développement que les quatre corps simples ; carbone, hydrogène, azote et oxygène. Idée fautive, comme nous le verrons plus loin, qui commence seulement à être discutée.

Vers cette époque, la chimie s'est scindée en deux parties : chimie minérale et chimie organique.

En réalité, il n'y a qu'une chimie. De même que l'énergie est une, la chimie est une. Les réactions les plus compliquées de la chimie du carbone peuvent se retrouver dans la chimie minérale. Cependant, comme la chimie organique comprend l'étude des composés que nous rencontrons dans les végétaux et les animaux, elle possède, par suite de notre ignorance de la plupart des phénomènes de la vie, une caractéristique particulière. De plus, une science qui n'emploie constamment qu'un nombre restreint de corps simples, est nécessairement différente de celle qui comprend l'étude d'une soixantaine d'éléments. Enfin, la polymérisation du carbone vient aussi différencier ces deux parties de la même science. Nous devons ajouter qu'au point de vue de la recherche, la question de l'analyse complique beaucoup la chimie minérale, tandis qu'à de rares exceptions près, elle intéresse peu la chimie organique.

De telle sorte que, dans la pratique, ces deux grands chapitres de la même science sont séparés et comportent des méthodes d'études diverses. Nous pensons que, par la suite, ces différences iront en s'atténuant de plus en plus.

Les travaux de Curtius sur l'acide azotique et nos recherches sur les carbures métalliques ou les hydrures alcalins démontrent que les deux chimies se pénètrent sans cesse. Mais au début la différence était profonde.

Lorsque la chimie du carbone était encore peu explorée, les savants travaillaient vite, tels des défricheurs qui n'ont pas le temps de couper les arbres et brûlent les forêts.

Bientôt on mit de l'ordre dans toutes ces recherches, on commença à sérier les corps et l'on chercha une théorie pour exprimer les phénomènes obtenus et classer les innombrables composés qui sortaient des laboratoires. Enfin, lorsque cette première partie de la science chimique fut établie, des savants plus subtils et armés des découvertes antérieures ont pu réaliser la synthèse de la plupart de ces innombrables composés. Cette époque est assez voisine, pour que nous nous souvenions encore de l'émotion causée par les grandes découvertes de M. Berthelot et de l'admiration qui a salué les importantes synthèses de MM. Grabe et Liebermann, de M. Baeyer et de M. E. Fischer.

Comme nous le faisons remarquer plus haut, les chimistes ont cru pendant longtemps que la chimie biologique n'utilisait, pour former les multiples composés élaborés par la cellule vivante, que quatre corps simples : le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. Nous savons aujourd'hui que, dans les phénomènes complexes de la vie, d'autres corps simples sont tout aussi indispensables que ceux que nous venons de citer. Est-ce que le soufre ne fait pas partie intégrante de la molécule des matières albuminoïdes? Est-ce que le phosphore et le fer ne se retrouvent pas dans la plupart des animaux et des végétaux? Bien plus, nous avons appris, d'après les belles recherches de Frederick et celles de Henze, que le cuivre fait partie de l'hémocyanine du sang des poulpes et des crus-

[H. MOISSAN.]

taçés; nous savons aussi que l'iode et le brome existent constamment dans la glande thyroïde et que leur présence est indispensable à la vie.

Tout récemment, M. Armand Gautier, à la suite d'expériences très curieuses et très discutées, vient d'établir que l'arsenic est une matière normale des tissus kératiniques et de la glande thyroïde. Ces faits si curieux viennent d'être confirmés par M. G. Bertrand qui a démontré, à son tour, que l'arsenic se rencontrait d'une façon normale dans les animaux pêchés à 2 ou 5000 mètres au fond des mers.

De même, M. G. Bertrand a appelé l'attention sur la cause de certains phénomènes d'oxydation produits dans les végétaux par des traces de manganèse intervenant sous la forme de ferment soluble, par exemple dans les oxydases.

Sur ce sujet, nos idées sont en voie de profonde transformation.

Dès lors, nos différents corps simples, métaux ou métalloïdes, prennent une nouvelle importance et l'on comprend que, répandus en très petite quantité dans les végétaux ou les animaux, leur rôle physiologique puisse être considérable.

Il est juste de rappeler que cette grande question a été nettement indiquée par les importantes expériences de Raulin sur la culture de *Aspergillus niger*.

Pendant cette longue série de recherches qui a demandé près de cent cinquante années, et qui a coûté tant d'efforts, l'analyse chimique s'est perfectionnée de plus en plus. Dans la première moitié du siècle dernier, les plus grands savants ont tenu à honneur de résoudre les problèmes les plus délicats de l'analyse minérale et organique. Mais cette branche de la science a reçu tout à coup de la physique une méthode qui devait lui permettre d'atteindre des résultats exceptionnels.

Pendant qu'Humphry Davy poursuivait ses grandes recherches sur la décomposition des oxydes par le courant électrique, une autre découverte se préparait lentement qui devait avoir une importance prépondérante pour l'étude des corps simples.

En 1802, Wollaston signalait la discontinuité du spectre solaire⁽¹⁾. En 1814 et 1815 Fraunhofer étudiait les raies lumineuses de certains spectres et les raies obscures fournies par la lumière du soleil et des étoiles⁽²⁾. Enfin Kirchhoff, dans deux grands mémoires publiés en 1860 et 1862⁽³⁾, établissait la parfaite correspondance des raies brillantes des spectres avec les raies noires du soleil et des étoiles fixes. Dès lors la question prend une ampleur inattendue, et Kirchhoff et Bunsen décrivent leur méthode d'analyse spectroscopique⁽⁴⁾. Ces savants comprirent l'importance de leur découverte et ils l'indiquèrent de la façon suivante :

(1) WOLLASTON. Bibliothèque britannique; Sciences et arts 26-259 et Transactions de la Société royale de Londres 1802.

(2) FRAUNHOFER. Mém. Ac. Munich 1814 et 1815.

(3) G. KIRCHHOFF. Mém. Ac. des Sc. Berlin 1860 et 1862.

(4) G. KIRCHHOFF et BUNSEN. Analyse chimique fondée sur les observations du spectre. An. Pogg. 110 et 113.

« L'analyse par le spectre offre aux investigations de la chimie un champ jusqu'à présent inexploré et dont les limites s'étendent même au delà de notre système solaire. Comme cette nouvelle méthode d'analyse n'exige que l'observation par la vision d'un gaz incandescent, on comprend facilement qu'elle doit être applicable à l'atmosphère du soleil et à celle des étoiles fixes. »

Dans les mains de ces deux savants cette nouvelle méthode montra immédiatement sa fécondité en les amenant à la découverte du rubidium et du cæsium. Puis M. Crookes caractérisa le thallium isolé ensuite par Lamy; Reich et Richter découvrirent l'indium; M. Lecoq de Boisbaudran, le gallium, puis le samarium. Enfin l'étude si délicate des terres rares put être poursuivie dans de nouvelles conditions¹.

Cette grande découverte de l'analyse spectrale permettait donc de rechercher si la plupart des corps simples qui se rencontrent à la surface de la terre se trouvent aussi dans notre soleil et dans les étoiles.

En effet, Kirchhoff reconnut la présence, dans l'atmosphère du soleil, du sodium, du calcium, du baryum, du magnésium, du fer, du chrome, du cuivre et du zinc. Plus tard Angström et Thalen indiquèrent l'existence, dans le soleil, de l'hydrogène, du manganèse, puis de l'aluminium; M. Lockyer, celle du cadmium, du strontium, du cérium, du plomb et du potassium. W. Huggins étudia ensuite le spectre des étoiles et des nébuleuses; puis le P. Secchi démontra que le spectre des comètes fournit les raies des hydrocarbures.

Enfin Rowland, poursuivant ses recherches à l'Université de Baltimore, a publié sur la composition du soleil, d'après l'étude de son spectre, des résultats très importants. Dans les rayons lumineux et ultra-violet, il a relevé 20 000 raies, dont un tiers environ, comprenant d'ailleurs les raies les plus fortes, a fourni des coïncidences certaines avec les raies terrestres. Rowland en a conclu que la terre, portée à la température du soleil, donnerait un spectre à peu près semblable. Parmi les éléments rencontrés dans le soleil, Rowland indique l'existence de trois métalloïdes, l'oxygène, le charbon et le silicium et de 36 métaux. Seulement il fait remarquer que ce spectre ne représente pas la composition moyenne du soleil, mais seulement celle de son atmosphère.

Partout se rencontrent les mêmes corps simples que la chimie a su retirer de l'écorce terrestre. L'analyse spectrale apporte donc son appui à l'hypothèse de la condensation graduelle de la matière cosmique, elle vient confirmer la théorie de Laplace sur la formation de notre système planétaire. Tant il est vrai que toutes les sciences se prêtent un mutuel

- (1) Nous devons rappeler aussi, dans ce rapide historique de l'analyse spectrale, les importantes recherches de BREWSTER. Trans. Philos. d'Edinbourg 9-1822; FOX TALBOT. J. de Brewster 5-1886 et Ph. Mag. 4-112-1854; WHEATSTONE. Association britannique 1855; ALTER. Sill. J. 18 et 19-1835; ANGSTRÖM. An. Pogg. 94-1835; FORBES. C. R. 2-1836; W. A. MILLER. Ph. Mag. 27-1845; MASSON. An. Ch. Ph. Foucault 1849; PLÜCKER. An. Pogg. 104-105 et 107-1857; FORBES et MATTHIESSEN. C. R. 64-1867; BREWSTER et GLADSTONE. Trans. Philos. 1860; JANSSEN. C. R. 54 et 56-1862.

appui et que toute découverte peut produire, à un moment donné, quelque importante déduction dans une voie qui en semblait d'abord éloignée.

Nous devons mentionner aussi, à propos de l'analyse spectrale, les différentes tentatives qui ont été poursuivies plus tard pour classer, d'après leurs spectres, un certain nombre de corps simples.

Dès 1863, M. Mascart avait indiqué que certains groupes de raies se retrouvent plusieurs fois dans le spectre d'un même métal. Le sodium, qui donne un doublet jaune, présente dans tout son spectre douze doublets analogues. Le magnésium fournit une série de triplets. Or, tous les métaux analogues au sodium ont aussi des doublets et les métaux voisins du magnésium des triplets. Dans son *Traité sur les spectres lumineux*, paru en 1874, M. Lecoq de Boisbaudran a appelé l'attention des physiciens sur certains groupements de raies et il a fait remarquer que les spectres des corps simples se déplacent vers le rouge, lorsque leurs poids atomiques augmentent. Depuis, de nombreux observateurs ont étudié cette question. Il nous suffira de rappeler les beaux travaux de Rydberg, de Kayser et de Runge, enfin l'importante découverte de Zeeman.

Les résultats précédents se rapportent aux spectres de lignes; mais on a étudié aussi les spectres de bandes, qui correspondent, en général, à une excitation électrique plus faible et offrent une structure bien différente. On sait aujourd'hui que certains de ces spectres présentent tout à la fois une grande complexité et une grande régularité. Ces bandes sont le plus souvent des amas de raies très fines. Dans le spectre de l'azote, M. Deslandres a démontré que les bandes sont formées par la répétition de groupes de raies tels que doublets ou triplets ainsi que dans les spectres de lignes et que les intervalles des raies successives croissent en proportion arithmétique dans chaque série. Des appareils puissants sont alors nécessaires pour ces expériences. Cette spectroscopie, qui, au début, paraissait très simple, se complique sans cesse et exige des mesures de plus en plus nombreuses et de plus en plus délicates.

Le fait important de l'existence des mêmes corps simples dans les planètes et à la surface de la terre a été vérifié d'une autre façon.

Chladni, en 1794, a établi nettement l'origine extra-terrestre des météorites. Depuis cette époque, de nombreuses analyses faites sur des échantillons de grandeur variable, mais dont certains étaient très volumineux, nous ont démontré que ces fragments d'astres brisés étaient formés des mêmes corps simples que la terre, et qu'ils ne nous apportaient aucun élément nouveau.

Les premières analyses, exécutées surtout par Howard, Vauquelin, Berzélius, Klapproth, Laugier, servirent d'abord à établir que les corps simples qui se rencontraient le plus fréquemment dans ces météorites étaient l'oxygène, le soufre, le silicium, le magnésium, l'aluminium, le fer et le nickel. Puis à la suite des recherches de Gustave Rose, de Rammelsberg, de Daubrée, de Lawrence Smith, de Tschermak, de Brézina, de Maske-

lyne, de Flight, de Cohen et de Stanislas Meunier, on reconnut qu'elles contenaient beaucoup de minéraux qui font partie de l'écorce terrestre : péridot, pyroxène, enstatite, orthose, oligoclase, anorthite, labrador, pyrrhotine, fer chromé, etc. Enfin les recherches de Daubrée, de MM. Fouqué et Michel Lévy, Stanislas Meunier, ont conduit à la synthèse de quelques minéraux et de quelques roches des météorites.

De plus, lorsqu'un corps simple, comme le carbone, nous présente plusieurs variétés allotropiques, nous retrouvons ces différents états dans les météorites. C'est ainsi que le carbone a été rencontré dans les météorites métalliques sous forme de charbon amorphe, de graphite et de diamant. Cette dernière variété se rencontre même dans le fer de Cañon Diablo en poudre noire et en petits fragments transparents.

Une quarantaine de nos corps simples environ ont donc été retrouvés dans ces météorites, attestant ainsi la simplicité de constitution chimique de notre système planétaire.

Si l'on considère les éléments que nous rencontrons à la surface de la terre soit à l'état libre, soit à l'état de combinaisons, nous nous apercevons bientôt que leur nombre est très limité. Dans l'atmosphère, nous rencontrons l'oxygène, l'azote, l'argon, l'eau et l'acide carbonique; dans les eaux de la mer, les chlorures, bromures et iodures de sodium, de potassium, de magnésium et de calcium; dans la croûte terrestre, la silice ainsi que les silicates et les carbonates des métaux légers. Ce sont toujours, en effet, les oxydes de calcium, d'aluminium, de magnésium, de potassium et de sodium qui forment la partie la plus importante de toutes nos roches.

Lorsque la terre, dans ses premières périodes géologiques, était encore à l'état liquide ou pâteux, on comprend très bien que tous les métaux à densité élevée se soient réunis à son centre. Dès que notre planète s'est refroidie, la couche supérieure s'est trouvée formée des matières les plus légères, mais par suite de ce refroidissement, des fissures se sont produites dans la croûte solide et ces dernières ont été comblées par des poussées de matières en fusion et plus tard par des concrétions, que les eaux thermales apportaient des couches plus profondes. De telle sorte que nous avons rencontré, dans les filons, des métaux à densité plus élevée tels que le cuivre, le nickel et le plomb.

Nous n'avons pas à rappeler ici les recherches entreprises depuis longtemps sur les magmas des roches éruptives et nous ne faisons que citer en passant les idées d'Élie de Beaumont⁽¹⁾ sur les émanations volcaniques et métallifères, celles de Daubrée⁽²⁾ sur les météorites et la scorie universelle, les expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy⁽³⁾ sur la synthèse

(1) ÉLIE DE BEAUMONT. Émanations volcaniques et métallifères. B. Soc. Géol. de France (2)-4-1240-1847.

(2) DAUBRÉE. Études synthétiques de géologie expérimentale et Annales des mines 13-1-65-1868.

(3) FOUQUÉ et MICHEL LÉVY. Synthèse des minéraux et des roches. Paris, Masson, 1882.

des minéraux et des roches, les travaux de M. Rosenbusch⁽¹⁾, ceux de M. Brögger⁽²⁾, le mémoire de M. Iddings⁽³⁾, enfin la théorie des magmas fondamentaux de M. Michel Lévy⁽⁴⁾. Ce savant admet l'existence de deux magmas, le premier silico-alumino-alkalin, le second ferro-magnésien. Ce dernier servirait de base à toutes nos roches et représenterait les écumes fondues de l'immense bouton de fer impur auquel on a assimilé la masse interne du globe terrestre.

De cette première période géologique où notre globe était encore à température très élevée, doit dater la diffusion de certains corps simples, comme le bore qui, à l'état de chlorure, pouvait être volatilisé avec facilité et mélangé aux roches en voie de formation. Dans la plupart des cas, la vapeur d'eau, intervenant par la suite, devait amener ces traces de chlorures à l'état de composés oxygénés.

L'analyse chimique des produits des éruptions volcaniques devait aussi nous conduire à reconnaître que les couches de terrain, qui se trouvent à une petite profondeur, renferment les mêmes corps simples que la couche superficielle. Seulement les corps qui s'y rencontrent, n'étant plus baignés dans une atmosphère d'oxygène ou de vapeur d'eau, ne sont plus soumis aux phénomènes d'oxydation.

C'est ainsi que Bunsen, à propos de l'éruption de l'Hekla en 1844, a caractérisé, dans les gaz et dans les laves de ce volcan, les corps simples suivants : hydrogène, fluor, chlore, iode, oxygène, soufre, azote, phosphore, carbone, silicium, potassium, sodium, calcium, magnésium, aluminium, manganèse, fer, cobalt, cuivre et plomb. M. Fouqué a rencontré les mêmes corps simples dans les éruptions de l'île de Santorin. Enfin nous tenons à rappeler aussi à ce propos les intéressantes recherches de Palmieri sur le Vésuve.

Charles Deville et Leblanc ont mentionné, dans les lagoni de la Toscane, l'hydrogène, l'azote, le soufre, les carbures d'hydrogène, l'acide carbonique, l'acide sulfhydrique, l'acide borique, l'alun et le sulfate de calcium.

Nous avons indiqué aussi tout récemment la présence de l'argon et d'hydrogène carboné dans les gaz des fumerolles du mont Pelé à la Martinique, au moment de la terrible éruption de 1902.

En résumé, nous voyons que ces corps indécomposables, ces éléments se rencontrent partout avec leurs propriétés chimiques et leur spectre caractéristique.

Dans ses grandes recherches sur la dissociation, Henri Sainte-Claire

(1) ROSENBUSCH. Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine. Tsch. Mitth. 145-1880.

(2) BRÖGGER. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit und Nephelinsyenite. Z. für K. u. Min. Leipzig 1890, vol. XVI.

(3) IDDINGS. The origin of igneous Rocks. Philos. Soc. of Washington. B. vol. XII-89-214-1892.

(4) MICHEL LÉVY. Classification des magmas des roches éruptives. B. Soc. géolog. de France (3)-25-326-1897; Contribution à l'étude des magmas chimiques dans les principales séries volcaniques françaises. Bulletin de la carte géologique de France 14-1905.

Deville a établi que les corps simples se présentaient toujours avec leurs propriétés, lorsque l'on poursuivait l'étude méthodique de l'action de la chaleur sur les corps composés. A des températures plus élevées, au moyen de notre four électrique, nous avons toujours retrouvé ces éléments identiques à eux-mêmes. Dans nos nombreuses expériences, nous n'avons jamais rencontré aucun phénomène pouvant nous laisser soupçonner la possibilité d'une transmutation.

Les chimistes ont donc donné le nom de corps simples à ces éléments, parce qu'il leur a été impossible jusqu'ici de les décomposer, mais ils ne savent rien sur leur nature et sur leur mode de formation. Cependant beaucoup d'expériences ont été tentées pour reconnaître si ces éléments ne pourraient pas dériver les uns des autres.

La grande découverte de Davy, la décomposition des terres alcalines par un courant électrique, avait fait penser que d'autres substances considérées comme simples pouvaient de même être dédoublées. Ajoutons à cela que, quelques années plus tard, Gay-Lussac venait démontrer que le cyanogène, corps composé formé de carbone et d'azote, pouvait jouer le rôle d'un corps simple. Faisons remarquer enfin que, peu de temps après, Berzélius et Pontin préparaient l'amalgame d'ammonium, et que Ampère, d'une part, et Davy, de l'autre, comparaient le radical hypothétique, l'ammonium, aux métaux alcalins.

La conclusion logique de ces curieuses et importantes recherches conduisait à l'idée de l'unité de la matière. Et, de même que la chimie organique faisait dériver un nombre immense de composés de quelques éléments, de même les corps simples, par une suite de polymérisations logiques, devaient dériver d'une matière primordiale.

Comme il arrive parfois dans l'étude des sciences, l'hypothèse ici devançait, et de beaucoup, l'expérience; on retombait dans les théories des philosophes de la Grèce. L'esprit de l'homme se porte toujours avec facilité vers ces grandes généralisations.

En 1815, au moment où le D^r William Prout, de Londres, fit remarquer que les poids des atomes pouvaient être représentés au moyen de nombres entiers, par rapport à l'hydrogène pris comme unité, un certain nombre de chimistes admirèrent la possibilité de cette hypothèse. Cette idée resta dans la science, et, cependant, les recherches de Berzélius, sur la détermination d'un grand nombre de poids atomiques, étaient contraires à cette conclusion.

A la suite de ses mémorables travaux sur la composition de l'eau, Dumas reprit en collaboration avec Stas l'étude du poids atomique du carbone. C'était une détermination des plus importantes tant au point de vue de la chimie organique que de la chimie générale. Ces savants, ayant constaté un rapport simple entre le poids de l'atome de l'oxygène et le poids de l'atome du carbone, étendirent leurs recherches à d'autres corps simples et l'hypothèse de Prout était à la veille de devenir une de nos grandes lois chimiques.

C'est alors que Stas qui, à cette époque, admettait la vraisemblance de cette hypothèse, reprit les déterminations d'un certain nombre de poids atomiques par des expériences nouvelles qui resteront dans notre science comme un modèle d'exactitude.

Il établit nettement que les poids atomiques ne sont pas des multiples de l'unité.

Stas a démontré expérimentalement que, si l'hydrogène est pris pour unité en adoptant 15,96 pour le poids de l'oxygène, on obtient comme poids atomique pour

L'argent.	107,660
L'azote.	14,009
Le chlore.	35,568
Le soufre.	15,905
Le potassium.	39,040
Le sodium.	22,980
Le plomb.	103,187

La comparaison de ces nombres démontre que les poids atomiques de ces éléments ne sont des multiples ni de l'unité, ni de la moitié, ni du quart de l'unité.

L'hypothèse de Prout devait donc être abandonnée et la question pouvait être regardée comme résolue.

La conclusion de Stas fut cependant attaquée par Marignac. Ce savant admit même que la loi des proportions définies pouvait être mise en doute. Mais Stas répondit victorieusement par de nouvelles expériences et, dans une série de mémoires ayant pour titre : *Recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels*, il démontra qu'il n'existait pas de rapports simples entre les éléments et l'unité.

La discussion n'était point terminée. J. D. van der Plaats en Hollande et Fr. W. Clarke aux États-Unis discutèrent, par la suite, les calculs de Stas sans altérer sa conclusion philosophique.

M. Hinrichs a repris, il y a quelques années, la défense de l'hypothèse de William Prout, et, dans un ouvrage ayant pour titre : *Les véritables poids atomiques des éléments chimiques et l'unité de la matière*, il a appelé à nouveau l'attention des chimistes sur ce sujet. Sans mettre en doute l'exactitude des expériences du grand savant belge, il discute le calcul des résultats et s'élève contre la méthode des moyennes. Il estime aussi, au point de vue expérimental, que la séparation d'un composé fondu et d'un produit gazeux n'est pas complète comme Stas et les chimistes de son temps étaient portés à le penser. Il cite, comme exemple, la décomposition du nitrate de cuivre pour préparer l'oxyde de cuivre pur ou la fusion du nitrate d'argent, sans apporter d'ailleurs la mesure expérimentale de ces erreurs possibles.

Nous devons faire remarquer à ce sujet que certaines déterminations de poids atomiques faites, depuis Stas, par Marignac et différents savants

en qui nous pouvons avoir toute confiance, ne conduisent pas davantage à un rapport simple entre ces poids atomiques et l'unité.

Du reste, cette grande question ne sera résolue que le jour où nous connaîtrons la loi qui relie les corps simples les uns aux autres. C'est une preuve de la vitalité de notre science que cette discussion sans cesse renouvelée, lorsqu'elle est appuyée sur de nouvelles expériences.

La science doit être toujours prête à discuter ses principes et à maintenir ses découvertes.

Cette grande question de l'unité de la matière a été abordée d'une façon différente par M. Lockyer. Ce savant a remarqué d'abord que le spectre fourni par une étoile est d'autant plus simple que sa température paraît plus élevée. Les étoiles très brillantes et, par conséquent, très chaudes ne donnent que la ligne de l'hydrogène qui s'y trouve en abondance et d'autres raies métalliques très fines indiquant la présence d'une faible proportion de vapeurs métalliques. Au contraire, dans une étoile à température moins élevée, tel notre soleil, nous trouverons, à côté de l'hydrogène et du magnésium, du calcium, du baryum, du sodium, du fer, du zinc, sans rencontrer les raies caractéristiques des métalloïdes.

D'autre part, M. Lockyer estime que, dans ces différents astres, les métaux se rencontrent en suivant l'ordre décroissant de leurs poids atomiques.

Les faits précédents, qui peuvent d'ailleurs être interprétés de différentes façons, ont conduit M. Lockyer aux conclusions suivantes : « Je me suis demandé si le groupement de ces faits ne pourrait pas justifier l'hypothèse que, dans les couches absorbantes du soleil et des étoiles, plusieurs ordres de dissociations célestes seraient en train de s'accomplir et empêcheraient le rapprochement des atomes qui, à la température de la terre et à toutes les températures artificielles qu'on ait pu atteindre jusqu'ici, composent les métaux, les métalloïdes et les composés connus.

« D'après cette hypothèse, les corps que nous appelons éléments et qui ne se trouvent pas dans les couches absorbantes des étoiles dont la température est très élevée, seraient en voie de formation dans l'atmosphère coronale et en voie de destruction à mesure que la densité de leur vapeur les ferait descendre. »

Mais M. Berthelot a fait remarquer, au sujet de cette théorie d'une décomposition progressive de tous les corps sous l'influence d'une température croissante, que nous possédons, pour les corps simples, un caractère positif qui n'appartient pas aux corps composés⁽¹⁾. « Les gaz simples tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, sous le même volume et la même pression, absorbent tous à peu près la même quantité de chaleur pour s'élever de 1 degré, ce qui paraît correspondre à un même accroissement de force vive. Sous le même volume, leurs poids absolus sont d'ailleurs

(1) BERTHELOT. Sur la nature des éléments chimiques. C. R. 70-1552-1873.

proportionnels à leurs poids atomiques, ces derniers étant définis par les rapports pondéraux des combinaisons. De là une relation entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques des éléments : c'est la loi de Dulong et Petit ».

Et plus loin, M. Berthelot ajoute :

« D'où il suit qu'il ne peut exister d'élément tel que son atome chimique soit formé par la réunion d'un certain nombre d'atomes identiques d'un autre élément, à la façon de nos corps composés actuellement connus ; il n'existe pas d'élément polymère jouant le même rôle chimique que l'élément non condensé dont il dérive, c'est-à-dire au sens des composés polymères de la chimie organique, dont le poids atomique est la somme des poids atomiques de leurs composants. Précisons ces idées par un exemple. Nous pouvons comparer une série d'éléments dont les poids atomiques sont à peu près multiples les uns des autres. Tels sont :

L'hydrogène dont le poids atomique est égal à	1
L'oxygène environ	16
L'azote	14

pour nous borner aux gaz dont on a mesuré la chaleur spécifique. Or, si l'oxygène résultait de l'association de 16 atomes d'hydrogène, au même sens que le bioxyde d'azote résulte de l'association de 1 volume d'azote et de 1 volume d'oxygène, il faudrait qu'il occupât un volume à peu près 16 fois aussi grand : sinon la chaleur spécifique de l'oxygène, telle qu'elle a été mesurée par Regnault, ne satisferait pas aux lois des chaleurs spécifiques des corps composés. De même, l'azote devrait occuper un volume 14 fois aussi grand. On voit par là que les lois des chaleurs spécifiques gazeuses, déterminées par expérience, établissent une différence profonde entre nos éléments actuels et leurs combinaisons connues ou vraisemblables ; cette différence est indépendante de la température. »

M. Berthelot termine ses observations sur ce sujet par les lignes suivantes : « Cette opposition ne prouve nullement, et je ne voudrais pas que l'on se méprenne sur ma pensée à cet égard, l'impossibilité théorique de décomposer nos éléments actuels ; mais elle définit mieux les conditions du problème et elle conduit à penser que la décomposition de nos corps simples, si elle pouvait avoir lieu, devrait être accompagnée par des phénomènes d'un tout autre ordre que ceux qui déterminent jusqu'ici la destruction de nos corps composés. »

Du reste, M. Berthelot est revenu plusieurs fois sur cette question de l'unité de la matière ⁽¹⁾ et il a résumé ses idées sur ce point dans son important ouvrage sur les origines de l'alchimie ⁽²⁾.

Voici comment ce savant envisage cette question :

« Il est possible que les états d'équilibre, sous lesquels se manifeste la matière fondamentale, ne soient pas des édifices composés par l'addition

⁽¹⁾ C. R. Ac. Sc. 77-1352 et 1599-1873.

⁽²⁾ BERTHELOT. Les origines de l'Alchimie. Paris. Steinheil, 288.

d'éléments identiques, mais inégalement condensés. Il ne paraît pas nécessaire, en un mot, que tous ces édifices moléculaires représentent les multiples entiers d'un petit nombre d'unités pondérales élémentaires. On peut tout aussi bien imaginer que de tels édifices offrent, les uns par rapport aux autres, des relations génératrices d'un autre ordre : telles, par exemple, que les relations existant entre les symboles géométriques des diverses racines d'une équation, ou plus généralement, entre les valeurs multiples d'une même fonction, définie par l'analyse mathématique. La matière fondamentale représenterait alors la fonction génératrice, et les corps simples en seraient les valeurs déterminées.

« Dans cette hypothèse, plus compréhensive que celles que l'on formule d'ordinaire sur la constitution de la matière, dans cet ordre d'idées, dis-je, un corps réputé simple pourrait être détruit, mais non décomposé suivant le sens ordinaire du mot. Au moment de sa destruction, le corps simple se transformerait subitement en un ou plusieurs autres corps simples, identiques ou analogues aux éléments actuels. Mais les poids atomiques des nouveaux éléments pourraient n'offrir aucune relation commensurable avec le poids atomique du corps primitif, qui les aurait produits par sa métamorphose. Il y a plus : en opérant dans des conditions diverses, on pourrait voir apparaître tantôt un système, tantôt un autre système de corps simples, développés par la transformation du même élément, seul le poids absolu demeurerait invariable, dans la suite des transmutations. »

En réalité, nous ne savons rien sur la nature des éléments; le problème se lie intimement à l'essence même de la matière sur laquelle nous pouvons longuement discuter sans être plus instruits. Pour nous, chaque élément est formé d'une quantité de matière possédant des propriétés spécifiques.

Nous devons concevoir nos corps simples comme résultant des phénomènes astronomiques qui ont donné naissance à notre soleil et à ses planètes. A la surface de notre globe, nous ne rencontrons qu'un certain nombre de ces éléments. Ils répondent aux conditions géologiques de la formation de la terre. Rien ne nous dit que le centre de notre planète et celui du soleil ne renferment pas des éléments ignorés, produits dans des conditions de température et de pression que nous ne connaissons pas aujourd'hui.

Rappelons-nous que l'analyse spectrale du soleil nous fournit un très grand nombre de raies, dont beaucoup n'ont pas été identifiées avec les corps simples que nous manions à la surface de la terre.

Cependant l'étude spectroscopique des étoiles nous a appris que la plupart de nos corps simples se retrouvent dans ces mondes éloignés. La question s'est agrandie sans se simplifier.

Nous devons reconnaître que nos nombreuses expériences sont toujours répétées dans des conditions de pression et de température de peu d'étendue.

Si nous savons, en effet, atteindre aujourd'hui, grâce au four électrique, des températures très élevées, nous ne pouvons ni les mesurer, ni les utiliser dans des conditions variées, puisque le matériel expérimental nous fait défaut. Au four électrique, le graphite, qui est le corps le plus réfractaire que nous possédions, occupe l'état gazeux. Nous ne pouvons cependant ni le manier, ni le recueillir sous forme de gaz.

D'autre part, la pression joue un rôle important et encore bien incomplètement étudié dans la combinaison en général, et, en particulier, dans la polymérisation. Or, cette pression, nous n'en sommes point maîtres. Lorsque nous avons atteint la pression de 10 000 atmosphères, nous avons dépassé la limite d'élasticité de l'acier; ce métal se réduit en poussière et nous n'avons plus de corps résistant nous permettant de pousser plus loin nos expériences.

Du reste, bien avant cette pression limite, qui nous semble excessive, les expériences sont très difficiles à conduire.

Cependant, que sont de semblables pressions, en comparaison de celles que les phénomènes géologiques et astronomiques peuvent fournir?

Enfin, dans ces polymérisations ou dans ces combinaisons, les phénomènes électriques ont dû intervenir. Ici encore, la comparaison entre les forces mises en jeu dans le laboratoire et celles que nous rencontrons dans les phénomènes naturels, nous fait comprendre que nos essais ne sont qu'à leurs débuts.

Nous devons remarquer aussi que nos organes éprouvent des sensations très limitées; notre œil ne saisit dans la radiation solaire que les rayons lumineux, soit un octave seulement sur les neuf octaves décelés de l'infra-rouge à l'ultra-violet. Combien d'espèces de radiation nous ont échappé jusqu'ici? La découverte des rayons Röntgen, les belles expériences de M. Becquerel sur l'uranium, celles de M. et M^{me} Curie sur les corps radio-actifs et toutes celles qui se poursuivent en ce moment dans ces voies nouvelles nous démontrent que bien des études restent à poursuivre, que bien des essais doivent encore être tentés.

Pendant que l'analyse spectrale, étendant son domaine, devient aussi familière à l'astronome qu'au chimiste, d'autres savants entreprennent l'étude de la matière, en cherchant à la diviser à l'infini, soit dans les solutions, soit dans les gaz.

Depuis plusieurs années, cette étude de l'état des corps dans les solutions est poursuivie avec beaucoup d'ardeur. Sur ce point, les expériences ne manquent pas. Est-il besoin de rappeler, en particulier, l'importante théorie d'Arrhenius sur la dissociation des électrolytes, théorie qui s'appuie sur les remarquables expériences de van't Hoff? A ce sujet se rattachent aussi les belles études de Raoult.

Enfin, les nouvelles recherches poursuivies sur la conductibilité des gaz ionisés, sur les rayons cathodiques et sur les rayons Becquerel, conduisent à des expériences qui semblent démontrer qu'il existe des particules ou électrons, ayant une masse deux mille fois plus petite que

l'atome d'hydrogène et que ces électrons portent des charges électriques négatives comparables à celle des ions électriques.

La mesure du rapport $\frac{e}{m}$ dans ces expériences a pu être réalisée, et le phénomène si curieux de Zeeman est venu donner à la question une importance toute particulière. En somme, les physiciens paraissent arriver maintenant à une divisibilité de la matière beaucoup plus grande que celle qui était admise jusqu'ici par les chimistes.

Toutes ces études nous donneront peut-être une conception scientifique de la matière qui permettra de diminuer le nombre de nos éléments, en passant, d'une façon méthodique, d'un corps simple à un autre corps simple.

Resterons-nous toujours en présence des mêmes éléments, augmentés encore par les découvertes futures, sans jamais pouvoir passer des uns aux autres? Au contraire, arriverons-nous enfin à cette transformation des corps simples les uns dans les autres, qui jouerait en chimie un rôle aussi important que l'idée de combustion, saisie par l'esprit pénétrant de Lavoisier?

Que ces différents corps élémentaires dérivent d'une matière primordiale ou de la combinaison de deux substances, peu importe encore aujourd'hui. Le point important serait de pouvoir transformer les corps simples d'une même famille naturelle comme nous le faisons maintenant pour les variétés allotropiques d'un même élément.

De grandes questions restent à résoudre, et cette chimie minérale que l'on croyait épuisée n'est qu'à son aurore. Sur ces points, les recherches se poursuivent avec ardeur et la science nous réserve encore de belles découvertes.

Nous allons maintenant passer en revue les principales tentatives de classification des corps simples qui ont été poursuivies pendant le siècle dernier.

Classification de Thénard. — Ce savant avait réuni tous les métalloïdes en un seul groupe, puis il avait divisé les métaux en six sections. Nous trouvons l'exposé de cette classification dans la première édition de son *Traité de chimie* parue en 1815. Pénétré de l'importance des travaux de Lavoisier, Thénard avait regardé les phénomènes d'oxydation comme étant, de tous, les plus importants. Dès lors, il avait classé les métaux d'après la facilité plus ou moins grande qu'ils possédaient de se combiner à l'oxygène.

Pour apprécier ce caractère chimique, il avait tenu compte :

- 1° De l'oxydation plus ou moins facile des métaux en présence de l'air;
- 2° De la stabilité des oxydes;
- 3° De l'action que les métaux exercent sur l'eau.

Dans chaque section les métaux étaient rangés suivant l'ordre de leur plus grande affinité pour l'oxygène.

Ainsi que l'avait fait remarquer Thénard, cette classification a été modifiée peu à peu par suite de découvertes nouvelles et d'une étude plus attentive de chaque corps simple.

Voici cette classification telle qu'elle a été donnée en 1855 dans la Chimie de Victor Regnault.

1^{re} Section. — Ces métaux décomposent l'eau à la température ordinaire, ils s'oxydent facilement et leurs oxydes sont décomposables par la chaleur :

Potassium.	Lithium.	Strontium.
Sodium.	Baryum.	Calcium.

2^e Section. — Métaux qui décomposent l'eau vers 100°, s'oxydent à température élevée et dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur.

Magnésium.	Aluminium.	Manganèse.	Métaux rares.
------------	------------	------------	---------------

3^e Section. — Métaux décomposant l'eau au rouge ou à froid en présence des acides, et s'oxydant avec difficulté. Leurs oxydes, indécomposables par la chaleur, se réduisent facilement par l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le charbon.

Fer.	Cobalt.	Vanadium.	Cadmium.
Nickel.	Chrome.	Zinc.	Uranium.

4^e Section. — Ces métaux décomposent lentement l'eau au rouge, mais ils n'ont aucune action sur elle en présence des acides; ils décomposent l'eau au contact des alcalis; ils peuvent donner des acides avec l'oxygène.

Tungstène.	Osmium.	Titane.	Antimoine.
Molybdène.	Tantale.	Étain.	Niobium.

5^e Section. — Faible décomposition de l'eau à très haute température. Métaux oxydables et oxydes irréductibles par la chaleur.

Cuivre.	Plomb.	Bismuth.
---------	--------	----------

6^e Section. — Métaux inoxydables, ne décomposant l'eau à aucune température et dont les oxydes sont réductibles au-dessous du rouge :

Mercure.	Rhodium.	Palladium.	Ruthénium.
Argent.	Iridium.	Platine.	Or.

En somme, cette classification, basée sur les transformations subies par les métaux en présence de l'oxygène, de l'air et de l'eau, comprenait des groupes importants et laissait dans l'ombre un certain nombre de corps simples métalliques incomplètement étudiés. Les critiques que l'on pourrait lui adresser aujourd'hui sont nombreuses. Mais cette première classification, qui groupait les métaux d'après une propriété importante au point de vue de leurs applications usuelles, a rendu de grands ser-

vices. Elle était simple et suffisait à une époque où l'étude des métaux était encore très incomplète.

Classification de Berzélius. — La théorie électro chimique de Davy a servi de base à la classification de Berzélius. Le grand savant suédois, frappé de l'importance des phénomènes électriques qui se produisent dans la combinaison ou dans la décomposition, a divisé les éléments en deux grandes classes : les corps électro-positifs et les corps électro-négatifs.

Les premiers comprennent les corps simples qui forment avec l'oxygène une combinaison électro-positive, et les seconds ceux qui, dans les mêmes conditions, ne fournissent pas de combinaison électro-positive. De telle sorte que, dans cette classification, les corps simples sont rangés de façon que le corps le plus électro-négatif commence la série, tandis que le corps le plus électro-positif la termine. Les éléments intermédiaires sont électro-négatifs à l'égard de ceux qui les suivent et électro-positifs pour ceux qui les précèdent.

L'hydrogène sépare les corps électro-positifs des corps électro-négatifs ; il peut être regardé indifféremment comme électro-négatif ou comme électro-positif.

Voici l'ordre indiqué par Berzélius :

— Oxygène.	Hydrogène.
Soufre.	Or.
Sélénium.	Osmium.
Azote.	Iridium.
Fluor.	Platine.
Chlore.	Rhodium.
Brome.	Palladium.
Iode.	Mercure.
Phosphore.	Argent.
Arsenic.	Cuivre.
Chrome.	Bismuth.
Vanadium.	Étain.
Molybdène.	Plomb.
Tungstène.	Cadmium.
Bore.	Cobalt.
Carbone.	Nickel.
Antimoine.	Fer.
Tellure.	Zinc.
Tantale.	Manganèse.
Titane.	Uranium.
Silicium.	Cérium.
Thorium.	Magnésium.
Zirconium.	Calcium.
Aluminium.	Strontium.
Lanthane.	Baryum.
Didyme.	Lithium.
Yttrium.	Sodium.
Glucium.	+ Potassium.

Classification de Dumas. — Nous ne ferons que rappeler en passant la classification des corps simples indiquée, en 1816, par Ampère, classification naturelle qui devançait de beaucoup l'étude méthodique et détaillée de chaque corps simple

En 1828, Dumas indiqua, dans son *Traité de chimie*⁽¹⁾, une nouvelle classification des métalloïdes qui a eu la bonne fortune de survivre à son auteur et d'être adoptée par les différentes écoles de chimie.

Voici cette classification telle qu'elle a été donnée par Dumas, en particulier, à la suite de son important mémoire sur les équivalents des corps simples⁽²⁾.

- 1° Hydrogène.
- 2° Fluor, chlore, brome, iode.
- 3° Oxygène, soufre, sélénium, tellure.
- 4° Azote, phosphore, arsenic.
- 5° Carbone, bore, silicium.

Dumas considérait l'hydrogène comme un métal, et comme tel, il l'avait séparé des métalloïdes. Depuis que M. Dewar a obtenu l'hydrogène liquide à l'état statique, nous savons que ce corps transparent qui bout à $-252^{\circ},5$ ne conduit pas l'électricité et possède un aspect et des propriétés physiques comparables à celles de l'azote ou de l'oxygène liquéfiés. L'auteur de cet article a démontré de plus que les hydrures alcalins, composés parfaitement définis, formés d'hydrogène et de métal, ne conduisent pas l'électricité et la chaleur. Ces combinaisons transparentes et cristallisées ne ressemblent donc en rien aux alliages, et l'hydrogène, dans ce cas, se rapproche plus d'un métalloïde que d'un métal.

La deuxième famille de Dumas présente une grande homogénéité. Le fluor, le chlore, le brome et l'iode, sont monovalents. Ils fournissent par leur combinaison avec l'hydrogène quatre acides dont la composition est la même et dont les propriétés sont comparables. Si le fluor n'a pas encore été combiné à l'oxygène, les trois autres métalloïdes de cette famille donnent des composés oxygénés dont plusieurs ont la même formule et des propriétés identiques. Les cas d'isomorphismes des sels de ces différents acides sont très nombreux. Enfin, lorsque le fluor a été isolé en 1886, par l'ensemble de ses propriétés énergiques il est venu se placer en tête de la famille, bien qu'un peu en retrait, possédant quelques caractères qui le rapprochaient aussi de l'oxygène.

Les poids atomiques de ces éléments sont de plus en plus élevés du premier au dernier. Fluor, 19; chlore, 35,5; brome, 80; iode, 127.

Dumas a fait remarquer que ces chiffres paraissent se rattacher les uns aux autres au moyen de la formule suivante : En représentant le fluor par a , la différence du fluor au chlore par d , et par d' une différence

(1) J. B. DUMAS. *Traité de chimie appliquée aux arts*. Dans cet ouvrage, Dumas a donné la classification suivante :

- 1^{er} Genre. Hydrogène.
- 2^e Genre. Fluor, Chlore, Brome, Iode.
- 3^e Genre. Sélénium, Soufre. *Appendice*, Oxygène.
- 4^e Genre. Phosphore, Arsenic. *Appendice*, Azote.
- 5^e Genre. Bore, Silicium. *Appendice*, Carbone.

(2) J. B. DUMAS. Mémoire sur les équivalents des corps simples. *An. Ch. Ph.* (3)-55-120-1850.

complémentaire qui est nécessaire pour passer du chlore au brome, on trouve pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode

$$\begin{aligned} & a \\ & a + d \\ & a + 2d + d' \\ & a + 2d + 2d' + d'' \end{aligned}$$

ou en nombres

10	fluor.
$10 + 16,5 = 35,5$	chlore.
$10 + 55 + 28 = 80$	brome.
$10 + 55 + 56 + 19 = 127$	iode.

Les métalloïdes de la troisième famille : oxygène, soufre, sélénium et tellure, sont divalents. Ils se combinent tous à l'hydrogène dans la même proportion pour donner naissance à des acides faibles. Leurs propriétés physiques et chimiques suivent un ordre décroissant et assez régulier. Le soufre, le sélénium et le tellure brûlent dans l'oxygène et produisent des anhydrides, qui fournissent des acides de même composition dont les sels sont isomorphes. Leurs poids atomiques 16, 52, 79, 128, vont en croissant. Dans cette famille comme dans la précédente, l'élément placé le premier, l'oxygène, s'écarte un peu, par l'ensemble de ses propriétés, des autres corps simples.

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, forment la quatrième famille de métalloïdes de Dumas. Ils sont trivalents. Ils se combinent à l'hydrogène pour donner des corps gazeux ayant des propriétés comparables, mais dont la composition, en volume, n'est pas analogue, par suite des difficultés que nous rencontrons pour déterminer exactement les densités de vapeur du phosphore et de l'arsenic. Les composés oxygénés de ces quatre métalloïdes ont de nombreux points de ressemblance. Le premier corps simple du groupe présente aussi certaines différences avec les trois autres et ne forme qu'un nombre très restreint de combinaisons directes. Les poids atomiques de ces corps simples sont 51, 75, 120. Ils rentrent dans la formule :

$$\begin{aligned} & a \\ & a + d \\ & a + d + d' \\ & a + d + 2d' \end{aligned}$$

soit en nombres

14	azote.
$14 + 17 = 31$	phosphore.
$14 + 17 + 44 = 75$	arsenic.
$14 + 17 + 88 = 119$	antimoine.

La cinquième famille de Dumas comprenait le carbone, le bore et le silicium. Ce savant faisait remarquer que le carbone semble se rapprocher du silicium et du bore par son infusibilité, par sa fixité au feu et par son insolubilité dans tous les réactifs connus; mais que le bore diffère du silicium par les composés qu'il donne avec le fluor et le chlore. Le fluorure de silicium, en effet, a pour formule SiF_4 et le fluorure de bore BF_3 . Par la suite, cette famille a été subdivisée en deux, la première

comprenant le carbone et le silicium, métalloïdes tétravalents comme L. Meyer l'a indiqué en 1854, et la seconde le bore, métalloïde trivalent.

En résumé, cette classification des métalloïdes de Dumas est fondée sur les caractères des composés qu'ils fournissent avec l'hydrogène, sur les rapports en volume des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.

A propos des formules indiquées par Dumas pour relier entre eux les différents poids atomiques d'une même famille, ce savant écrivait :

« Lorsqu'on range dans une même série les équivalents des radicaux d'une même famille, soit de la chimie minérale, soit de la chimie organique, le premier terme détermine le caractère chimique de tous les corps qui en font partie.

« L'ammonium est reproduit dans toutes ses qualités essentielles par les ammoniums composés. Le méthylum prête sa forme et ses allures à tous les radicaux des alcools et des éthers.

« Le type du fluor reparaît dans le chlore, le brome et l'iode; celui de l'oxygène dans le soufre, le sélénium et le tellure; celui de l'azote dans le phosphore, l'arsenic et l'antimoine; celui du titane dans l'étain; celui du molybdène dans le tungstène, etc....

« Comme si en appelant a le premier terme de la progression et d sa raison, on pouvait dire que dans tout équivalent $a + nd$, c'est a qui donne le caractère chimique fondamental et qui fixe le genre, tandis que nd détermine seulement le rang dans la progression et précise l'espèce. »

Enfin, à propos de la classification des métaux, après avoir déterminé un certain nombre de leurs poids atomiques, il indiquait la règle suivante :

« La classification naturelle des métaux et en général celle des corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène doit être fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec le chlore, et autant que possible sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leurs modes de condensation. »

Classification de Frémy. — En 1865, Frémy a indiqué dans son *Traité de chimie* une classification en familles naturelles que nous donnons ci-dessous :

1.	Famille de l'Oxygène.	Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure.
2.	— du Chlore	Chlore, Brome, Iode, Fluor.
3.	— de l'Azote	Azote, Phosphore, Arsenic.
4.	— du Carbone.	Carbone, Silicium, Bore.
5.	—	Hydrogène.
6.	— du Potassium.	Potassium, Sodium, Lithium.
7.	— du Calcium.	Baryum, Strontium, Calcium.
8.	—	Magnésium.
9.	— de l'Aluminium.	Aluminium, Glucinium, Zirconium.
10.	— du Thorium	Thorium, Yttrium, Erbium, Terbium, Cérium, Lanthane, Didyme.
11.	— du Fer.	Fer, Chrome, Manganèse, Cobalt, Nickel.
12.	—	Uranium.
13.	— du Zinc	Zinc, Cadmium.
14.	— du Tantale.	Tantale, Niobium, Ilnémium.

15. Famille du Tungstène. Tungstène, Molybdène, Vanadium.
 16. — de l'Étain. Étain, Titane, Antimoine, Bismuth, Plomb.
 17. — du Cuivre. Cuivre, Mercure, Argent.
 18. — du Platine. Platine, Iridium, Ruthénium, Rhodium, Or, Palladium, Osmium.

Classification de Naquet (1). — Dans un de ses ouvrages sur la théorie atomique, Wurtz avait indiqué que : « pour les corps simples comme pour les corps composés, l'atomicité est le principal moyen de classification » ; et M. Naquet, allant au delà de l'idée du maître, a regardé l'atomicité comme le seul moyen de classification.

D'où l'ordre suivant qui comprend tous les métaux divisés en six familles.

1^{re} classe. — MÉTAUX MONOATOMIQUES.

Argent.	Sodium.	Rubidium.
Lithium.	Potassium.	Césium.

2^e classe. — MÉTAUX BIATOMIQUES.

Calcium.	Lanthane.	Thorium.
Baryum.	Didyme.	Zinc.
Strontium.	Yttrium.	Cadmium.
Magnésium.	Erbium.	Cuivre.
Cérium.	Terbium.	Mercure.

3^e classe. — MÉTAUX TRIATOMIQUES.

Or,	Vanadium.
-----	-----------

4^e classe. — MÉTAUX TÉTRATOMIQUES.

Aluminium.	Chrome.	Platine.
Glucinium.	Cobalt.	Palladium.
Manganèse.	Nickel.	
Fer.	Plomb.	

5^e classe. — MÉTAUX PENTATOMIQUES. — Jusqu'ici on ne connaît aucun métal appartenant à cette classe.

6^e classe. — MÉTAUX HEXATOMIQUES.

Molybdène.	Iridium.	Ruthénium.
Tungstène.	Rhodium.	

Cette classification comporte de nombreuses critiques. D'abord l'atomicité est variable, par conséquent, elle ne peut pas fournir seule un moyen de classification. De plus, les propriétés d'un certain nombre de ces métaux, leurs combinaisons avec l'hydrogène, le fluor et le chlore sont loin d'être exactement déterminées. Nous pensons que les métaux alcalino-terreux, le magnésium et le mercure ne peuvent faire partie de la même famille. De même pour l'aluminium, le chrome, le plomb et le platine.

À la suite de cet essai, différents savants ont donné des classifications fondées sur la valence, classifications que nous tenons à rappeler, bien

(1) Traité de chimie de Naquet, Paris 1864.

que nous ayons le regret de ne pouvoir les présenter avec quelques détails. Telles sont les classifications de Schutzenberger⁽¹⁾, de M. Armand Gautier⁽²⁾ de MM. Wilm et Hanriot⁽³⁾ et de M. Istrati⁽⁴⁾.

Classification de Mendéléeff. — Nous arrivons maintenant à l'importante classification des corps simples de M. Dimitri Mendéléeff.

À la suite des travaux de Dumas que nous avons mentionnés précédemment, un grand nombre de savants, parmi lesquels, Gladstone, de Chancourtois, Newlands, Pettenkofer, Odling, Kremers avaient signalé plusieurs relations numériques entre les poids atomiques des corps simples appartenant à des groupes ou à des familles naturelles.

En disposant certains éléments d'après la grandeur croissante de leurs poids atomiques, on remarque une répétition des propriétés dans les périodes de ces éléments.

C'est ainsi que M. Mendéléeff a été conduit à la conception suivante : Les propriétés des corps simples, comme les formes et les propriétés des combinaisons sont une fonction périodique de la grandeur du poids atomique⁽⁵⁾.

Voici dans quels termes en 1869, M. Mendéléeff présentait le résumé de ses idées sur ce sujet⁽⁶⁾ :

« 1° Les éléments disposés d'après la grandeur de leurs poids atomiques présentent une périodicité de leurs propriétés.

« 2° Les éléments qui se ressemblent par leurs fonctions chimiques présentent des poids atomiques ou voisins (Pt, Ir, Os), ou croissant avec uniformité (K, Rb, Cs).

« 3° La disposition des éléments ou de leurs groupes d'après la grandeur du poids atomique correspond à leur valence.

« 4° Les corps simples les plus répandus sur la terre ont un poids atomique faible et tous les éléments à poids atomiques faibles sont caractérisés par des propriétés bien tranchées. Ce sont des éléments typiques.

« 5° La grandeur du poids atomique détermine le caractère de l'élément.

« 6° Il faut attendre la découverte de plusieurs corps simples, encore inconnus ressemblant par exemple à l'aluminium et au silicium et ayant un poids atomique 65-75.

« 7° La valeur du poids atomique d'un élément peut quelquefois être corrigée si l'on connaît ses analogues. Ainsi le poids atomique du tellure n'est pas 128, mais il doit être compris entre 125 et 126.

« 8° Certaines analogies des éléments peuvent être découvertes d'après la grandeur du poids de leurs atomes. »

(1) SCHUTZENBERGER. Traité de chimie générale. Hachette. 1880.

(2) ARMAND GAUTIER. Cours de chimie. Savy. 1887.

(3) WILM et HANRIOT. Traité de chimie. Masson. 1888.

(4) ISTRATI. Cours élémentaire de chimie. G. Carré. 1898.

(5) DIMITRI MENDELÉEFF. Principes de chimie, édit. franç. 2-401.

(6) Du rapport entre les propriétés et le poids atomique des éléments. Soc. Chim. russe. 1-60-1869.

M. Mendéléeff a disposé les corps simples suivant la progression de leurs poids atomiques en deux systèmes de lignes, les unes horizontales et les autres verticales.

Les lignes horizontales comprennent les séries; elles renferment les éléments à poids atomiques voisins et dont les propriétés se modifient graduellement.

Les lignes verticales constituent les groupes. Par conséquent elles contiennent les corps simples dont les propriétés sont similaires et doivent former de véritables familles naturelles.

En somme M. Mendéléeff a dressé une table à deux entrées comprenant tous les poids atomiques des corps simples. Seulement comme les différences des poids atomiques voisins ne sont pas constantes, que certaines de ces différences peuvent être même assez grandes, il a fallu admettre des vides qui doivent être comblés par les découvertes futures.

Nous donnons page 26 cette classification des corps simples en séries périodiques.

Cette classification, d'après M. Mendéléeff, « est disposée conformément aux huit types d'oxydes indiqués dans le tableau. Les éléments qui donnent des oxydes supérieurs R^2O et des sels RX constituent le premier groupe. Ceux dont le degré supérieur d'oxydation est R^2O^2 ou RO forment le groupe II et ainsi de suite.

« Il y a huit formes d'oxydes; c'est pourquoi il y a huit groupes. Deux groupes constituent une grande période; les mêmes formes d'oxydes se rencontrent deux fois dans une grande période. Ainsi, par exemple, dans la période qui commence par K, les oxydes du type RO sont formés par Ca et Zn, ceux du type RO^2 par Mo et Te et ainsi de suite.

« Les éléments de tous les groupes dont les poids atomiques se rapprochent le plus fournissent les séries horizontales de 1 à 12. Les termes pairs et impairs d'un même groupe présentent les mêmes formes et les mêmes limites, mais se distinguent par leurs propriétés; c'est pourquoi d'après M. Mendéléeff, deux séries voisines, l'une paire et l'autre impaire (par exemple la 4^e et la 5^e) constituent une période.

« En conséquence les éléments de la 4^e, 6^e, 8^e, 10^e et 12^e série, ou ceux de la 5^e, 5^e, 7^e, 9^e et 11^e fournissent des analogues comme les halogènes, les métaux alcalins, etc....

« Les éléments des deux premiers rangs ayant les poids atomiques les plus faibles, possèdent, par cela même, beaucoup de propriétés qui leur sont spéciales tout en présentant les propriétés générales des groupes. C'est ainsi que le fluor se distingue par beaucoup de points des autres halogènes, le lithium des métaux alcalins, etc. Les éléments les plus légers peuvent être appelés éléments typiques. En voici la liste :

H							
Li.	Gl.	B.	C.	Az.	O.	F.	
Na	Mg.						

Et plus loin M. Mendéléeff ajoute : « Les combinaisons hydrogénées qui

Classification des corps simples en séries périodiques.

SÉRIES PÉRIODIQUES		FORMES SUPÉRIEURES DE COMBINAISON									
	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE	TYPE
	M ²⁰	M ²⁰ ²	M ²⁰ ³	M ²⁰ ⁴	M ²⁰ ⁵	M ²⁰ ⁶	M ²⁰ ⁷	M ²⁰ ⁸	M ²⁰ ⁹	M ²⁰ ¹⁰	M ²⁰ ¹¹
I	1=H										
II	Li = 7	Gl = 9,4	Bo = 11	C = 12	Az = 14	O = 16	Fl = 19				
III	25=Na	24=Mg	27=Al	28=Si	31=Pb	32=S	35=Cl				
IV	K = 39	Ca = 40	Sc = 44	Ti = 48	Va = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56	Co = 59	Ni = 59	Cu = 65
V	63=Cu	65=Zn	68=Ga	72=Ge	75=As	78=Se	80=Br				
VI	Rb = 85	Sr = 87	Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96		Ru = 104	Rh = 104	Pd = 106	Ag = 108
VII	108=Ag	112=Cd	113=In	118=Sn	122=Sb	125=Te	127=I				
VIII	Cs = 155	Ba = 157	Bi = 158	Ce = 140							
IX											
X			Er = 178	La = 180	Ta = 182	Th = 184					
XI	199=Au	200=Hg	204=Tl	207=Pb	208=Bi			Os = 195	Ir = 197	Pt = 198	Au = 199
XII				Th = 250		U = 240					

sont des substances volatiles ou gazeuses présentant des réactions analogues à celles de HCl , H^2O , H^2Az et H^4C sont formées uniquement par des éléments des séries impaires et des groupes supérieurs formant des oxydes R^2O^2 , RO^3 , R^2O^5 et RO^7 . »

Enfin M. Mendéléeff fait aussi remarquer que « chaque élément occupe dans le système périodique une place déterminée par le groupe (chiffre romain) et par la série (chiffre arabe), auxquels il appartient et qui indiquent la grandeur de son poids atomique, les analogies, les propriétés et la forme de l'oxyde supérieur, du composé hydrogéné et des autres combinaisons; en un mot, les principaux signes qualificatifs et quantitatifs de l'élément. Il reste encore toute une série de détails ou de particularités individuelles dont la cause doit, peut-être, être recherchée dans les petites différences qui existent entre les poids atomiques.

« Si un groupe quelconque renferme des éléments R^1 , R^2 , R^3 et si l'un de ces éléments, par exemple R^2 , se trouve placé dans la série entre les éléments Q^2 et T^2 , les propriétés de R^2 pourront être déterminées d'après celles de R^1 , de R^3 , de Q^2 , de T^2 .

« Ainsi, par exemple, le poids atomique de

$$\text{R}^2 = \frac{1}{4}(\text{R}^1 + \text{R}^3 + \text{Q}^2 + \text{T}^2)$$

« Le sélénium se trouve dans le groupe du soufre = 52 et du tellure = 125. Avant lui se trouve dans la cinquième série $\text{As} = 75$, et après $\text{Br} = 80$. Par conséquent le poids atomique du sélénium

$$\text{Se} = \frac{1}{4}(52 + 125 + 75 + 80) = 78.$$

nombre très voisin de la réalité. »

Cette classification a été très discutée. Quelques auteurs l'ont érigée d'abord en système puis en loi définitive. D'autres ne l'ont considérée que comme un tableau ingénieux des analogies et des dissemblances des corps simples.

Nous rappellerons tout d'abord que la classification de M. Mendéléeff comporte un grand nombre de corps simples encore inconnus. Au moment de sa publication, il indiquait l'existence de 65 corps simples connus et de 24 inconnus. Ainsi dans le groupe III, manquait un élément, l'ekaluminium qui devait avoir 68 comme poids atomique. M. Lecoq de Boisbaudran, par sa découverte du gallium, est venu combler cette lacune et il a indiqué comme poids atomique expérimental 69,8, soit une différence de 1,8 avec le chiffre théorique.

Plus tard M. Nilson a obtenu un nouveau corps simple, le scandium, de poids atomique 46,5 qui est venu remplacer l'ekabore dont le poids atomique, d'après M. Mendéléeff, devait être de 44.

Enfin, après de belles expériences analytiques, M. Winkler en isolant le germanium de poids atomique 72,5 a comblé la lacune de l'ekasilicium dont le poids atomique théorique devait être voisin de 72.

Ces trois découvertes successives ont attiré l'attention du monde savant sur la classification de M. Mendéléeff et soulevé des discussions passionnées.

A propos de la coïncidence des poids atomiques des nouveaux corps simples avec les prévisions de M. Mendéléef, M. Berthelot⁽¹⁾ a fait les remarques suivantes :

« On sait qu'il existe entre les poids atomiques des corps, leurs volumes atomiques et leurs différentes propriétés physiques et chimiques, certaines relations générales. Ces relations ont été établies depuis longtemps en chimie et antérieurement à toute disposition des éléments en séries parallèles; elles n'en dépendent en rien, car elles résultent de la valeur absolue des poids atomiques, et non de leurs différences périodiques. Cependant, comme ces relations sont la conséquence immédiate des poids atomiques, les rapprochements établis entre ceux-ci se retrouvent, par un contre-coup nécessaire, entre leurs volumes atomiques et entre toutes les autres propriétés corrélatives de la masse chimique des éléments. De telle sorte que le tableau des séries parallèles, une fois établi, comprend en même temps les propriétés physiques fondamentales des éléments, comme le ferait d'ailleurs tout groupement, quel qu'il fût, des mêmes éléments. Cette circonstance augmente la commodité du nouveau tableau, quoiqu'elle n'apporte aucune démonstration nouvelle à l'existence des séries périodiques; il faut se garder à cet égard de toute illusion. »

La classification de M. Mendéléef est fondée sur la grandeur des poids atomiques des corps simples et sur leur valence.

Il est facile de résumer les objections faites à cette classification.

Tout d'abord les chimistes admettront difficilement que le chrome et le molybdène se trouvent dans la même famille que l'oxygène, le soufre et le sélénium, et que le manganèse se place entre le chlore et le brome.

Pour ce qui touche les poids atomiques on a fait remarquer :

1° Que la table de Mendéléef comprenait un grand nombre de lacunes et qu'en particulier la série 9 était entièrement formée de corps inconnus.

2° Que le groupe VIII diffère notablement des sept groupes précédents et que l'on s'explique difficilement cette rupture de la série aboutissant à un groupe qui comprend 4 corps simples sur une même ligne horizontale.

3° Que l'on ne comprend pas comment un même métal dans les séries 5, 7 et 11 se répète pour fermer la série précédente et ouvrir la suivante tels le cuivre, l'or et l'argent.

4° Que dans une table à double entrée dans laquelle la différence entre deux poids atomiques est souvent voisine de 2, cette différence peut être plus grande que la limite des erreurs de nos déterminations expérimentales.

5° Si nous entrons dans le détail des discussions soulevées par la recherche de quelques poids atomiques, nous devons nous rappeler qu'après de nombreuses expériences, le cérium paraît avoir un poids atomique égal à 158, ce qui ne concorde pas avec le groupe IV.

(1) BERTHELOT. Les origines de l'alchimie. Steinheil. Paris, 508-1885.

De plus le didyme a été dédoublé par M. Auer en néodidyme (poids atomique 141) et en praséodidyme (poids atomique 145,6), sans qu'il en soit fait mention dans l'édition française des *Principes de chimie* de M. Mendéléeff parue en 1895.

Il en est de même pour le tellure. M. Clarke avait indiqué en 1882 pour poids atomique du tellure le chiffre 124,7. En 1885, MM. Meyer et Seubert avaient trouvé 125. M. Brauner répétant cette détermination en 1889 a donné, après de patientes recherches, la valeur 127,66. En 1895, M. Standenmaier a obtenu 127,5. Enfin, M. Metzner, en reprenant la question avec du tellure qui peut être regardé comme pur a donné le chiffre 127,9.

Ce chiffre fait sortir le tellure du groupe VI et l'amène dans le groupe VII, où il vient se placer sur l'iode avec lequel il ne présente pas d'analogie.

Au point de vue de la valence des corps simples des différents groupes de cette classification les objections ont été aussi nombreuses :

1° M. Wyruboff⁽¹⁾ a fait remarquer que le degré d'oxydation qui différencie les groupes paraît absolument variable. Dans le premier groupe, par exemple, celui des métaux alcalins, du cuivre et de l'argent, on connaît les composés K^2O^4 et Na^2O^2 . De même pour les métaux alcalino-terreux du groupe II, il existe des oxydes parfaitement définis et cristallisés répondant aux formules CaO^2 , SrO^2 et BaO^2 .

Nous connaissons de même les composés



Enfin, dans le groupe VI, on n'a prévu ni l'acide permolybdique, ni l'acide persulfurique. Cette objection semble très grave ;

2° Le groupe VII comprend les composés de formule RII, tels que les hydracides. Mais le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium fournissent des hydrures définis et cristallisés de formule RII et complètement imprévus dans la classification. Il en est de même pour les hydrures de calcium, de baryum et de strontium ;

3° Enfin, les nouveaux gaz découverts soit par Lord Rayleigh et Sir William Ramsay, soit par Sir William Ramsay, tels que : l'argon, le krypton, le néon et le xénon, ne peuvent trouver place dans la classification de M. Mendéléeff

Quoi qu'il en soit de ces critiques, la classification de M. Mendéléeff reste une tentative des plus intéressantes pour grouper tous nos corps simples. A la suite des grandes recherches de la chimie organique dans lesquelles l'idée de séries parallèles s'est imposée à l'esprit des chercheurs, il était logique de faire une tentative semblable pour la chimie minérale. C'est aux hommes de laboratoire, à ceux qui récoltent les faits et qui construisent les véritables assises de la science, d'apporter la vérification de ces importantes prévisions. La critique expérimentale est assez

⁽¹⁾ WYRUBOFF. Sur la classification périodique des éléments. Les actualités chimiques, 1-1 avril 1896.

puissante pour ne pas se laisser imposer une direction si elle est contraire à la vérité ⁽¹⁾.

Sir William Ramsay, pour répondre à l'objection faite précédemment que l'argon et ses satellites ne pouvaient rentrer dans les séries de M. Mendéléeff, a proposé de modifier cette table à double entrée, de la façon suivante ⁽²⁾ :

II	He	Li	Gl												B	C	Az	O
1	4	7	9												11	12	14	16
F	Ne	Na	Mg												Al	Si	P	S
19	20	25	24												27	28	31	32
Cl	A	K	Ca	Sc	Ti	Va	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
35	40	39	40	44	48	51	52	55	56	59	58,7	63	65	70	72	75	79	
Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Rh	Ru	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
80	82	85	87	89	90	94	96	98	102	103	106	108	112	114	119	120	127	
I	X	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Pr	Sm	?	?	?	?	?	Gd	?	?	?	
127	128	133	137	142	140	141	144								156			
				Yb	?	Ta	Tu	?	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	?	
				175		182	184		191	193	194	197	200	204	207	208		
					Th	?	U											
					232		240											

Courbe de Lothar Meyer. — Si l'alternance et la périodicité se rencontrent dans certains groupes naturels de corps simples, Lothar Meyer les a mis en évidence en indiquant la courbe dont nous donnons (pages 52 et 53) le dessin et qui a été construite de la façon suivante : les poids atomiques ont été pris pour abscisses et les quotients des poids atomiques par les densités solides pour ordonnées.

Dans ces conditions, on obtient une courbe qui présente une série de maxima et de minima, entre lesquels les corps simples sont disposés. Les métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium et césium se trouvent aux points maxima.

Les éléments gazeux, liquides ou très volatils correspondent aux branches ascendantes : les corps simples solides, fixes, difficilement volatils se trouvent dans les parties descendantes de la courbe et les minima comprennent les corps les plus réfractaires.

Les corps simples dont les volumes spécifiques sont voisins présentent des analogies lorsqu'ils se trouvent tous, soit sur un fragment de courbe ascendant, soit sur un fragment descendant. Par exemple le chlore, le brome et l'iode présentent des ordonnées à peu près égales qui coupent la courbe dans trois parties ascendantes. Il en est de même pour le soufre et le sélénium. Il en sera à peu près de même pour le calcium, le strontium et le baryum.

De plus, les fragments ascendants comprennent les corps électro-néga-

⁽¹⁾ Nous ne pouvons donner dans cet article que les grandes lignes de cette question sans entrer dans le détail des recherches et des opinions de MM. Lecoq de Boisbaudran, Nilson, Winkler, Roscoe, Carnelley, Thorpe, Brauner, Reynolds, Crookes, Haughton, L. Hugo, Rantseff, Lund, Mills, Laurie, Ditte, Richards, Rindberg, Bazaroff, Flavitsky, Harperath, Willgrott, Hugo Alvisi, etc.

⁽²⁾ SIR WILLIAM RAMSAY, *Modern chemistry*, First part, 50.

tifs, tandis que les parties élevées des fragments descendants renferment les éléments électro-positifs.

Cette courbe de Lothar Meyer est très intéressante à étudier et mérite de fixer l'attention des chimistes et des physiciens.

Classification de M. Moissan. — Enfin, à la suite de ces grands travaux, nous nous permettrons d'apporter une modeste contribution à cette question délicate.

Nous avons cherché à réunir les corps simples en familles naturelles, en tenant compte de l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, et nous les avons groupés dans l'ordre suivant :

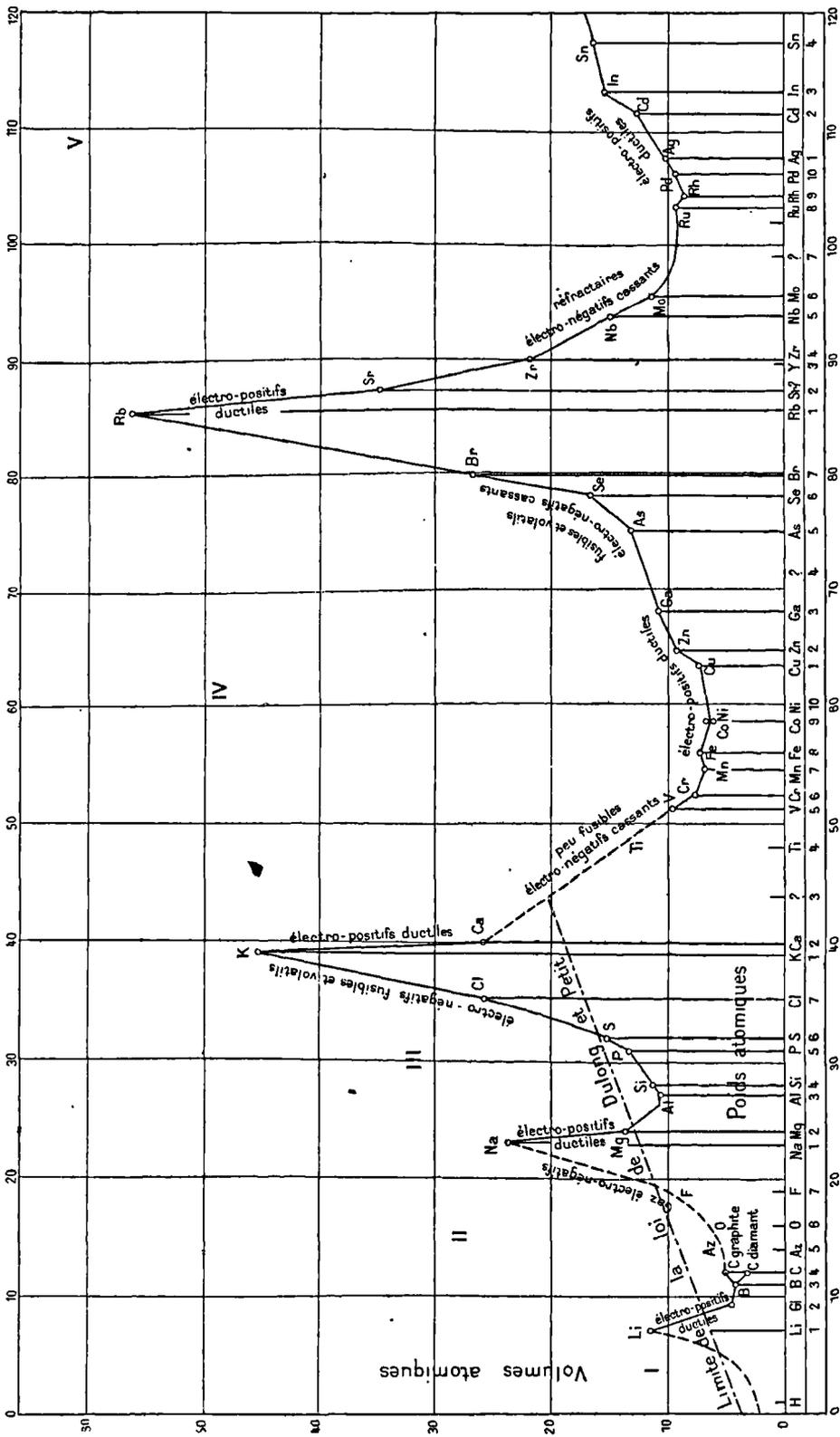
Hydrogène, Hélium.	Terres rares, Thorium.
Fluor, Chlore, Brome, Iode.	Glucinium, Magnésium, Zinc, Cadmium.
Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure.	Aluminium, Gallium, Indium.
Néon, Argon, Krypton, Xénon.	Cobalt, Nickel, Fer, Manganèse, Chrome, Molybdène, Tungstène, Uranium.
Azote, Phosphore, Arsenic, Antimoine, Bismuth, Vanadium, Niobium, Tantale.	Thallium, Plomb.
Bore.	Cuivre, Mercure.
Carbone.	Argent.
Silicium, Titane, Zirconium, Germanium, Étain.	Or.
Cæsium, Rubidium, Potassium, Ammonium, Sodium, Lithium.	Osmium, Ruthénium, Platine, Palladium, Iridium, Rhodium.
Calcium, Strontium, Baryum, Radium.	

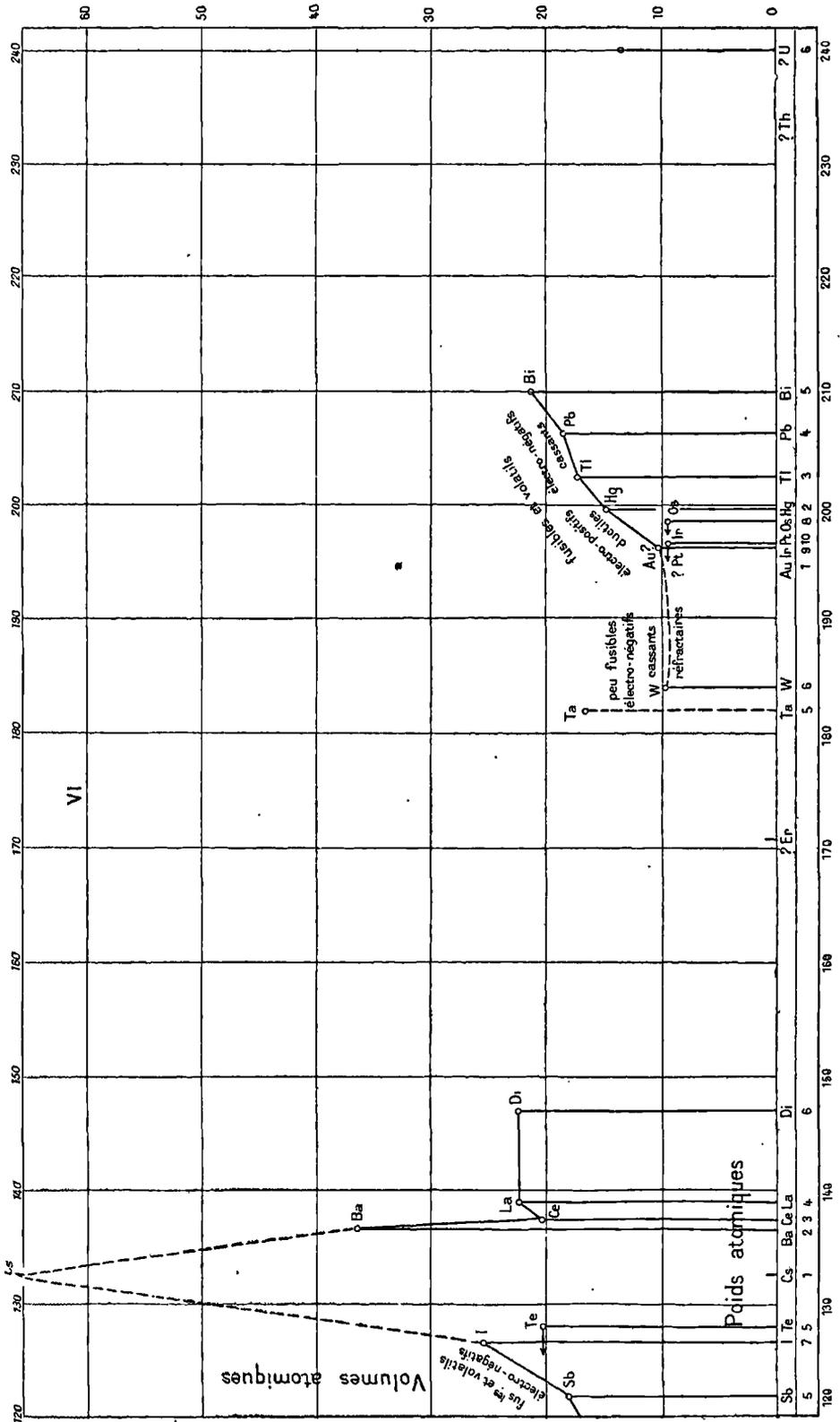
Nous justifierons cette classification en quelques mots : la première famille comprend l'hydrogène et l'hélium, bien que ce dernier gaz, récemment découvert par Sir William Ramsay, ne soit pas encore très connu.

La deuxième et la troisième famille ont été classées par J.-B. Dumas. Elles sont acceptées par la plupart des chimistes. Cependant la place du tellure a été récemment discutée. Il est certain que l'étude des propriétés physiques et chimiques de ce corps simple est encore incomplète.

À la suite de cette famille, nous avons placé, par ordre de poids atomiques, l'argon découvert par Lord Rayleigh et Sir William Ramsay, et les satellites de ce nouveau corps simple : le néon, le krypton et le xénon. Ici encore, nous attendons que les savants nous fournissent quelques propriétés chimiques de ces éléments, afin de pouvoir les classer. La place que nous leur donnons est provisoire. Par exemple, nous devons reconnaître que, par la nullité de leurs propriétés chimiques, ils forment jusqu'ici un groupe tout à fait spécial.

La famille suivante comprend : azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth, vanadium, niobium et tantale. Cette famille correspond au groupe V de M. Mendéléeff, seulement l'ordre en est un peu différent. L'ensemble des propriétés des corps simples de cette famille est assez comparable. Les chlorures sont décomposables par l'eau. Le bismuth





Courbe de Lothar Meyer. — II.

triatomique vient après l'antimoine et à la suite se placent le vanadium, le niobium et le tantale, qui ont de grandes analogies. Ces trois derniers éléments fournissent, avec le carbone à haute température, des carbures de propriétés similaires et de même formule.

La famille commence par un corps gazeux, l'azote, et se termine par des corps très réfractaires. A partir de l'arsenic, ces corps simples ont l'éclat métallique, mais aucun d'eux ne présente les propriétés d'un véritable métal. Ils sont cassants et ne possèdent ni ductilité, ni malléabilité.

Ensuite vient le bore, que nous avons séparé du carbone et du silicium comme on l'a fait depuis longtemps, et comme Dumas lui-même l'avait indiqué dans ses recherches sur les poids atomiques.

De même, dans notre classification, le carbone est seul. Il nous semble, en effet, qu'aucun autre corps simple ne peut lui être comparé, et l'immense développement de la chimie organique semble justifier cette séparation. Malgré les beaux travaux de Wœhler, de Friedel et Ladenburg, il faut bien reconnaître que les composés dits organiques du silicium ne se rapprochent nullement par leurs propriétés des composés du carbone de même formule.

Au contraire, le silicium se rapproche nettement du titane, du zirconium et du germanium. Tous ces corps simples fournissent des composés comparables à l'acide fluosilicique et des fluosels, dont beaucoup sont isomorphes.

Leurs composés halogénés sont volatils et décomposables par l'eau. Enfin, l'isomorphie des silicates et des titanates a été nettement établie.

Nous avons placé à la fin de cette famille l'étain, qui cependant s'éloigne un peu des corps précédents par ses propriétés franchement métalliques. Il est vrai qu'il donne peu de composés salins, mais, par contre, les bioxydes du titane, du zirconium et de l'étain peuvent s'unir aux acides en fournissant des composés stables. Les chlorures et fluorures de tous ces métalloïdes sont comparables; enfin, les fluorures doubles, fluosilicates, fluotitanates, fluozirconates, fluogermanates et fluostannates présentent de nombreux cas d'isomorphisme.

Les métaux alcalins, par l'ensemble de leurs propriétés, forment une famille naturelle très nette qui doit comprendre le lithium et à laquelle, par une vieille habitude, nous avons joint le radical hypothétique ammonium.

Le cæsium et le rubidium doivent être en tête de la famille, parce que leur activité chimique est très grande. Le cæsium prend feu spontanément à l'air. Les sels simples de cæsium sont plus solubles que les sels de rubidium, qui eux-mêmes sont plus solubles que les sels de potassium. De même la solubilité des sels doubles chloroplatinates et aluns va en augmentant du cæsium au rubidium et du rubidium au potassium.

Tous ces métaux peuvent se préparer par électrolyse des chlorures. Ils décomposent l'eau à froid en donnant de l'hydrogène et des hydrates

alcalins comparables. Avec le chlore ils fournissent des chlorures isomorphes de formule RCl . Ils sont monovalents. Tous ces métaux donnent des hydrures RH et des carbures décomposables par l'eau froide avec production de gaz acétylène.

Enfin les sels ammoniacaux peuvent se rattacher à cette famille par la préparation de l'amalgame d'ammonium et parce qu'ils sont isomorphes avec quelques sels alcalins.

Les métaux alcalino-terreux, calcium, strontium, baryum, forment un groupe bien connu auquel vient se joindre, à cause de son poids atomique, le radium de M. et Mme Curie. Ce sont des métaux divalents ayant un seul chlorure de formule RCl^2 et dont les oxydes, réductibles par le charbon au four électrique, fournissent des carbures RC^2 décomposables par l'eau froide avec production d'acétylène. Tous donnent des hydrures RH^2 .

Nous avons placé le groupe des terres rares après la famille des métaux alcalino-terreux. Ces terres rares, dont l'étude est d'ailleurs incomplète, nous présentent deux groupes assez nets : celui du cérium et celui de l'yttrium. En général, leurs oxydes sont difficilement réductibles par le charbon. Au four électrique, ils produisent des carbures qui donnent, au contact de l'eau froide, un dégagement complexe de carbures d'hydrogène.

À la suite des terres rares, nous avons placé le thorium qui, par certains de ses caractères, est voisin du cérium. Son carbure, qui se prépare facilement au four électrique, le rapproche plutôt des terres rares que du zirconium.

Le glucinium, le magnésium, le zinc et le cadmium forment un groupe assez naturel, donnant des oxydes et des chlorures de même formule et à propriétés comparables. Ces quatre métaux sont des réducteurs énergiques. Leurs carbonates et leurs azotates présentent des analogies curieuses.

Nous avons placé le glucinium avant le magnésium à cause de son poids atomique. Ce corps simple peut même servir d'intermédiaire entre les terres rares et la famille du magnésium. Il se rencontre dans beaucoup de minerais de la série de l'yttria, dans la gadolinite et dans les sables monazités de la Caroline du Nord. Cependant, nous rappellerons que les sels doubles du sulfate de glucinium ne présentent pas d'analogie avec les aluns ni avec les sulfates doubles de la série magnésienne.

La famille suivante comprend l'aluminium, le gallium et l'indium.

Ces trois métaux sont comparables par leurs chlorures R^3Cl^6 et par leurs oxydes R^3O^5 . Ils le sont encore par les analogies que présentent les nitrates, les sulfates et les aluns ammoniacaux. Leurs oxydes sont tous les trois réductibles par le charbon, bien qu'à des températures très différentes. Leurs poids atomiques vont en s'élevant.

Nous avons classé les métaux du groupe du fer dans l'ordre suivant : cobalt, nickel, fer, manganèse, chrome, molybdène, tungstène, uranium. Tous ces métaux ne fondent qu'à des températures de plus en plus

élevées. Lorsqu'ils sont purs, ils se liment avec facilité et ne rayent même pas le verre. Ils fournissent tous, avec le chlore, des composés de formule RCl , et certains donnent plusieurs dérivés fluorés, chlorés ou iodés. Les composés oxygénés sont le plus souvent nombreux. Nous voyons la fonction acide augmenter nettement pour les peroxydes d'une extrémité à l'autre de la famille. Le cobalt, le nickel, le fer, le manganèse et le chrome fournissent tous des protoxydes et des séries de sels correspondants. Les sulfates de protoxyde isomorphes entre eux donnent, avec les sulfates alcalins, une série homogène de sels doubles isomorphes. Ces corps simples se trouvent souvent associés dans les mêmes minerais.

De plus, les quatre premiers métaux, comme M. Zenger l'a fait remarquer en 1881, fournissent une constante lorsque l'on multiplie leur poids spécifique par leur chaleur spécifique.

Le molybdène et le tungstène, qui produisent plus difficilement des sels, donnent des acides stables dans lesquels nous rencontrons une grande facilité de polymérisation.

Tous ces métaux, à l'état liquide, dissolvent le carbone et fournissent des fontes. Tous, sauf les deux premiers, le cobalt et le nickel, donnent avec le carbone, à la température du four électrique, des carbures définis et cristallisés. Tous ont produit des siliciures au four électrique. Les siliciures de cobalt, de nickel, de fer et de manganèse ont les mêmes formules Si^2R , SiR et SiR^2 . Le chrome donne deux siliciures comparables à ceux des métaux précédents Si^2Cr et Si^2Cr^2 et, de plus, il fournit Si^2Cr^3 et $SiCr^3$. Le premier est analogue aux siliciures de tungstène et de molybdène Si^2R^3 .

Nous plaçons, dans la famille suivante, le thallium et le plomb. Ces deux métaux sont assez facilement volatils. Le thallium est mono- et trivalent, le plomb di- et tétravalent. Le plomb et surtout le thallium s'oxydent avec facilité à l'air. Les oxydes en présence de l'eau possèdent une solubilité et une alcalinité bien nettes. Ces métaux sont attaquables avec facilité par le chlore. Leurs composés halogénés sont insolubles ou peu solubles. Chaque métal fournit deux séries de sels. Tous sont précipitables par l'hydrogène sulfuré, et les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins.

Ces métaux ne fournissent ni carbure, ni siliciure, ni azoture. A leur point d'ébullition, ils dissolvent une petite quantité de carbone. Leurs composés sont toxiques.

Le cuivre et le mercure viennent ensuite. Ils fournissent deux séries de composés. Leurs oxydes se dédoublent par la chaleur. Ces métaux sont très attaquables par le fluor et par le chlore. Ils donnent, avec facilité, des composés ammoniacaux. Enfin, ils ne fournissent ni carbure, ni azoture.

Nous n'avons voulu rapprocher l'argent d'aucun autre métal connu. A cause de sa valence, de la légère solubilité de son oxyde dans l'eau et de l'isomorphisme de quelques sels, plusieurs savants l'ont classé avec les métaux alcalins. Mais il en diffère nettement par les propriétés du métal et par ses données thermo-chimiques.

Peut-être, comme le pense M. Berthelot, nous trouvons-nous en présence d'un métal dont certaines combinaisons se polymérisent très rapidement. Quoi qu'il en soit, ses propriétés particulières ne permettent pas de le rapprocher des autres éléments.

Il en est de même pour l'or. Ce corps simple, par l'ensemble de ses propriétés, par la composition de ses chlorures et de ses oxydes, présente des particularités qui l'éloignent des autres métaux.

Par contre, les métaux du platine forment jusqu'ici un groupe assez naturel. Ils se rencontrent dans les mêmes minerais, et leurs propriétés physiques et chimiques permettent d'intéressantes comparaisons. Ces métaux sont difficilement fusibles; ils présentent, sous forme de cyanures, de nombreuses combinaisons. Plusieurs de ces métaux fournissent des dérivés ammoniacaux très curieux, mais en général, leur étude assez compliquée mériterait de nouvelles recherches. L'ordre adopté dans cette classification des métaux du platine a été indiqué par M. Leidié.

Nous tenons à faire remarquer que la classification, dont nous venons d'esquisser à grands traits les principaux caractères, est loin d'être parfaite. D'une façon générale, et en tenant compte de l'ensemble des propriétés des corps simples, elle présente une certaine continuité à partir du début jusqu'à la famille du fer. Mais au delà, elle n'est plus formée que de petits groupes naturels ou même de métaux isolés, tels que l'or ou l'argent, impossibles à classer aujourd'hui.

C'est qu'en réalité il nous semble bien difficile d'établir actuellement une classification naturelle des éléments :

1° parce que nous ne les connaissons pas tous;

2° pour cette autre raison que nous ignorons les propriétés d'un grand nombre de ces corps simples.

Si nous commençons à connaître un peu mieux les métalloïdes, combien de métaux savons-nous obtenir à l'état de pureté? En dehors du cuivre, de l'argent, du mercure et peut-être de l'or, il n'existe pas un seul métal dont deux préparations différentes puissent fournir des échantillons ayant la même conductibilité électrique.

Quelles sont nos connaissances au sujet des corps simples à poids atomiques élevés?

Malgré les curieuses recherches poursuivies sur les terres rares, tout ce chapitre est encore bien obscur, et, cependant, au point de vue de la classification et des théories générales, il est d'une très grande importance.

Quelques groupes naturels émergent, de loin en loin, comme des îlots à contours bien arrêtés.

Mais, malgré les imperfections que nous présente encore une classification naturelle, nous avons pensé qu'il valait mieux grouper les corps d'après leurs propriétés connues que de les présenter au lecteur dans le désordre de l'ordre alphabétique.

Ce long exposé des essais de classification des corps simples nous a fait comprendre tout à la fois et la difficulté de la question et l'import-

tance des efforts poursuivis en tous pays par tant de chercheurs différents.

La grandeur du sujet justifie cette ténacité. La question n'est pas encore résolue, mais, au milieu des critiques et des discussions qu'elle soulève, nous devons un souvenir reconnaissant à tous ceux qui l'ont abordée et nous pouvons, en la généralisant, terminer par cette pensée de Renan : « L'erreur la plus fâcheuse est de croire qu'on sert sa patrie en calomniant ceux qui l'ont fondée. »

HENRI MOISSAN,
Membre de l'Institut,
Professeur à l'Université de Paris.

HYDROGÈNE $H=1,01$

Historique. — L'hydrogène avait été entrevu au xvi^e siècle par Paracelse. Il a été réellement isolé par Cavendish qui, dès 1766, parvint à le différencier des autres gaz combustibles. En 1781, dans un travail commun avec Watt, il montra que sa combustion donne naissance à de l'eau ⁽¹⁾. La même année, Lavoisier l'obtint par l'action de la vapeur d'eau sur le fer chauffé au rouge.

État naturel. — L'hydrogène libre a été depuis longtemps signalé dans les gaz dégagés par les volcans et dans les fumerolles des sols volcaniques ^(2,3). Dans les fumerolles d'Islande, Bunsen trouva 25 pour 100 d'hydrogène libre à côté d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré. Dans les gaz recueillis à Santorin par Fouqué, en 1866, il y avait 16 pour 100 d'hydrogène libre. Les gaz dégagés par la Montagne Pelée à la Martinique dans les éruptions de 1902, contenaient 22,3 pour 100 d'hydrogène (Moissan) ⁽⁴⁾. L'origine de cet hydrogène est due, d'après A. Gautier, à l'action de la vapeur d'eau sur les roches, dans les profondeurs chaudes du sol ⁽⁵⁾.

Les gaz qui se dégagent des sources de pétrole en Pensylvanie contiennent de l'hydrogène libre ⁽⁶⁾.

L'hydrogène existe à l'état d'inclusions gazeuses dans certains sels de Stassfurt, où sa présence résulterait d'une action réductrice exercée sur l'eau par le chlorure ferreux ⁽⁷⁻¹⁰⁾. H. Rose a signalé sa présence, à côté de méthane et d'oxyde de carbone, dans le sel gemme de Wieliczka ⁽¹¹⁾; mais Bunsen l'a contestée ⁽¹²⁾.

L'hydrogène a été trouvé dans divers fers météoriques ⁽¹³⁻¹⁴⁾.

Certaines fermentations, par exemple celle de la cellulose et celles de la glycérine ou du sucre de lait, effectuées par le *bacillus subtilis* ⁽¹⁵⁻¹⁶⁾, fournissent de l'hydrogène : il en est de même de la fermentation des matières alimentaires dans le tube digestif des animaux.

D'après Pollacci ⁽¹⁷⁾, les gaz dégagés par les parties vertes des plantes contiennent de l'hydrogène libre.

⁽¹⁾ CAVENDISH. An. Crcil. 1-384-1785. — ⁽²⁾ BUNSEN. An. Ch. Ph. (3)-38-215-1853. — ⁽³⁾ ACOSTA. C. R. 36-770-1853. — ⁽⁴⁾ CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et LEBLANC. C. R. 47-517-1858. — ⁽⁵⁾ CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, LEBLANC et FOUQUÉ. C. R. 55-75-1862 et 56-1185-1863. — ⁽⁶⁾ H. MOISSAN. C. R. 135-1085-1902. — ⁽⁷⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-29-191-1903. — ⁽⁸⁾ ENGLER. Ber. Chem. Gesell. 1888-1816. — ⁽⁹⁾ REICHARDT. Ar. der Pharm. (2)-103-347-1859-1860. — ⁽¹⁰⁾ PRECHT. Jahreshb. 1886-2326. — ⁽¹¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 48-555. — ⁽¹²⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 83-197-1851. — ⁽¹³⁾ GRAHAM. Proc. Roy. Soc. 15-502-1872. — ⁽¹⁴⁾ MALLET. Proc. Roy. Soc. 20-365. — ⁽¹⁵⁾ TAPPEINER. Ber. Chem. Gesell. 1885-1754-1872. — ⁽¹⁶⁾ VAN DER VELDE. Z. physiol. Chem. 8-367-1863. — ⁽¹⁷⁾ G. POLLACCI.

Les diverses causes naturelles qui viennent d'être énumérées introduisent dans l'atmosphère une certaine proportion d'hydrogène. Gay-Lussac n'avait pas pu en déceler l'existence dans de l'air puisé à l'altitude de 6656 mètres, lors de son ascension aérostatique de 1804⁽¹⁸⁾.

Boussingault signala en 1855 la présence, dans l'air atmosphérique, d'un principe hydrogéné qu'il pensait être surtout du méthane. D'après les recherches récentes d'Armand Gautier, l'air atmosphérique contient, à côté d'une quantité variable de méthane, une proportion sensiblement constante d'hydrogène libre, qu'il évalua à 20 volumes pour 100 000 volumes d'air⁽²⁰⁾. Cette existence a été confirmée par l'étude de l'air liquide, dont les portions les plus volatiles montrent nettement la présence d'hydrogène et d'hélium (Liveing et Dewar)⁽²¹⁾. En s'appuyant sur les observations spectroscopiques, lord Rayleigh pense que la proportion d'hydrogène contenue dans l'air ne surpasse pas 5 volumes pour 100 000 volumes d'air⁽²²⁾. Leduc, par des considérations de densité, est arrivé à la même conclusion⁽²³⁾. Mais Gautier a maintenu ses résultats⁽²⁴⁾.

L'étude des spectres du soleil et des étoiles y démontre l'existence de l'hydrogène : le spectre des étoiles blanches ou bleues est constitué seulement par les raies brillantes de l'hydrogène, accompagnées d'un petit nombre d'autres raies (hélium, etc.).

A l'état combiné et particulièrement sous forme d'eau, l'hydrogène se trouve abondamment distribué sur la surface de la terre.

Production de l'hydrogène. — 1° **Électrolyse de l'eau ou de diverses solutions aqueuses.** — L'eau pure soumise à l'électrolyse conduit très mal le courant et ne produit qu'une faible décomposition d'hydrogène, qui se rend au pôle négatif, et d'oxygène, qui se dégage au pôle positif. Il suffit, pour rendre facile le dédoublement, de dissoudre dans l'eau une petite quantité d'acide sulfurique ou phosphorique, ou d'une base alcaline, potasse ou soude. L'eau acidulée par 1/10^e d'acide sulfurique, ou une solution de soude caustique à 50 pour 100, convient bien. L'hydrogène produit est très pur, pourvu qu'on y empêche la diffusion de l'oxygène plus ou moins ozonisé qui prend naissance au pôle positif. On arrive à ce résultat, soit en formant ce pôle avec une électrode oxydable qui fixe complètement l'oxygène⁽²⁵⁾, soit en entourant l'électrode négative (charbon, fer, nickel ou platine) avec un diaphragme (de verre, de terre poreuse ou de carton d'amiante) qui s'oppose à la diffusion^(26 à 28). L'appareil de Vèzes et Labatut, où est réalisé un réglage automatique du courant, est d'un emploi commode dans les laboratoires⁽²⁸⁾.

Atti del R. Ist. Botan. Univ. Pavia, juin 1901. — (18) GAY-LUSSAC. An. Ch. 72-265-1809. — (20) A. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7)-22-5-1901. — (21) S. D. LIVEING et J. DEWAR. An. Ch. Ph. (7)-22-482-1901. — (22) LORD RAYLEIGH. Ph. Mag. (6)-3-416. — (23) A. LEDUC. C. R. 135-860 et 1352-1902. — (24) A. GAUTIER. C. R. 135-1025-1902 et 136-21-1903. — (25) BUNSEN. Méthodes gazométriques. — (26) E. HAMMERSCHMIDT et JOH. HESS. Monit. Quecneville. (4)-13-135-1899. — (27) E. W. MAGRUDER. Am. Ch. J. 19-810-1897. — (28) M. VÈZES et J. LABATUT, Z.

Le prix de revient de l'hydrogène électrolytique industriel ne dépasse pas 0^r,80 à 1 franc par mètre cube, amortissement compris : celui du gaz obtenu par voie chimique est notablement plus élevé.

2° **Décomposition chimique de l'eau.** — Beaucoup de corps, faciles à oxyder, peuvent décomposer l'eau en dégageant de l'hydrogène. D'après Berthelot, la décomposition doit être aisée au moyen des substances qui, en s'unissant avec la même quantité d'oxygène, dégagent beaucoup plus de chaleur que l'hydrogène ⁽³⁰⁾. Cette condition est effectivement vérifiée pour un grand nombre de cas.

Les métaux alcalins, potassium, sodium, etc., les métaux alcalino-terreux, calcium, etc., agissent sur l'eau dès la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène et formation de la base hydratée correspondante. La réaction est très violente, et peut donner des explosions avec le sodium et surtout avec le potassium. Elle a lieu beaucoup plus régulièrement avec les amalgames de ces métaux, et l'action de l'eau sur ces derniers serait une source commode d'hydrogène pur, si leur prix était moins élevé.

Le magnésium décompose l'eau pure dès 70° (Ditte) ⁽³¹⁾. Enflammé, il continue à brûler vivement dans un courant de vapeur d'eau ⁽³²⁻³³⁾. Le manganèse décompose l'eau, lentement à froid, assez vite à chaud ⁽³⁴⁾.

L'aluminium, dont l'oxydation dégage beaucoup plus de chaleur que celle de l'hydrogène, devrait, d'après les prévisions théoriques, décomposer l'eau : il n'en est rien, même à chaud. On a voulu l'expliquer par la formation d'une couche protectrice d'alumino, formée de suite, et, quoique très mince, suffisante pour empêcher le contact du métal avec l'eau. Au contraire, les amalgames d'aluminium, même ne contenant pas plus de 1/45^e de mercure, décomposent l'eau activement et peuvent être employés comme source d'hydrogène pur ⁽³⁵⁻³⁶⁾. De même l'amalgame de magnésium décompose l'eau à froid ⁽³⁷⁾.

La décomposition de l'eau par le fer se produit à des températures plus ou moins hautes, selon l'état du métal. Avec le fer réduit, en présence d'eau pure, le dégagement d'hydrogène n'a pas encore lieu à 50°, mais se produit nettement à 100° ⁽³⁸⁾ : 10 grammes de fer ont ainsi fourni par heure 12 centimètres cubes d'hydrogène ⁽³⁹⁻⁴⁰⁾. Le contact de métaux peu oxydables, tels que le mercure, le cuivre, facilite beaucoup la réaction, qui peut alors se produire lentement à froid avec des copeaux de fer (Guibourt) ⁽³⁹⁾. La présence dans l'eau de sels ammoniacaux détermine le dégagement d'hydrogène avec le fer compact, à froid et surtout au-dessus

unorg. Chem. 32-464-1902. — ⁽³⁰⁾ RENARD, FONTAINE. L'Électrolyse 1890. — ⁽⁵⁰⁾ BERTHELOT. Essai de Mécan. Chim. 2-521. — ⁽⁵¹⁾ A. DITTE. C. R. 73-108-1871. — ⁽⁵²⁾ M. ROSENFELD. Ber. Chem. Gesell. 15-161 et 26-59-1893. — ⁽⁵³⁾ G. T. MOONY. Proc. Chem. Soc. 20-1891. — ⁽⁵⁴⁾ O. PRELINGER. Monatsb. Chem. 14-353-1893. — ⁽⁵⁵⁾ BAILLE et FÉRY. An. Ch. Ph. (6)-17-248-1889. — ⁽⁵⁶⁾ H. WISLIGENUS et L. KAUFMANN. Ber. Chem. Gesell. 28-1323-1895. — ⁽⁵⁷⁾ H. FLECK et L. BASSET. J. am. chim. soc. 17-789. — ⁽⁵⁸⁾ WANKLEN et CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-69-1861. — ⁽⁵⁹⁾ GUIBOURT. An. Ch. 11-43-1819. — ⁽⁶⁰⁾ RAMANN. Ber. Chem. Gesell. 14-

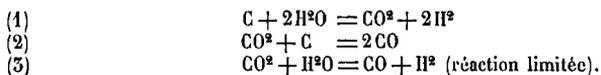
de 40° (Lorin) ⁽⁴¹⁾. Au rouge, la réduction de la vapeur d'eau est réalisée facilement avec production d'oxyde Fe^3O^4 et dégagement régulier d'hydrogène (Lavoisier et Meusnier) ⁽⁴²⁾.

Le cobalt, le nickel, le chrome réagissent de même sur la vapeur d'eau, mais à température plus haute.

Le zinc pur ne réagit pas sur l'eau pure; mais la présence de copeaux de cuivre ou de sels dissous dans l'eau suffit pour déterminer, même à froid, un dégagement lent d'hydrogène ⁽⁴³⁾. La poudre de zinc du commerce en fournit toujours avec l'eau pure. La réaction est produite régulièrement au rouge avec formation d'oxyde de zinc cristallisé ⁽⁴⁴⁾.

Parmi les métalloïdes, le bore, le silicium, le carbone sont seuls capables de s'oxyder aux dépens de l'eau en dégageant de l'hydrogène. Le bore amorphe n'agit qu'au rouge, mais l'action commencée se poursuit avec une vive incandescence (Moissan) ⁽⁴⁵⁾. Le silicium amorphe, produit en réduisant la silice par le magnésium, ne réagit sur la vapeur d'eau qu'au rouge cerise (Vigouroux) ⁽⁴⁶⁾. Le silicium cristallisé n'agit que beaucoup plus difficilement au rouge vif.

Le charbon, chauffé au rouge, décompose la vapeur d'eau, en donnant de l'hydrogène accompagné d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, dont les proportions relatives dépendent des conditions où l'on opère. On peut avoir les diverses réactions :



La première réaction, qui conduit à 2 volumes d'hydrogène mêlé de 1 volume d'anhydride carbonique, commence à température assez basse, variable selon la nature du charbon qui est employé. Le carbone très divisé, que fournit l'action du nickel réduit sur l'oxyde de carbone au-dessus de 350°, agit sur l'eau à partir de cette même température ⁽⁴⁷⁾. Généralement la réaction se produit au-dessus de 550° ⁽⁴⁸⁾.

La seconde réaction ne s'introduit qu'à température plus haute. La troisième conduit à un équilibre entre les éléments gazeux du système, anhydride carbonique, hydrogène, oxyde de carbone, vapeur d'eau, et cet équilibre dépend des proportions relatives de ces éléments, ainsi que des températures. Elle commence vers 600° (Naumann et Pistor) ⁽⁴⁹⁾ et, au début, est favorable au maintien de l'hydrogène. Quand la température croît jusqu'à 2000°, la proportion d'oxyde de carbone tend à augmenter ⁽⁵⁰⁾.

On voit qu'en opérant à température suffisamment basse, et avec un

1453. — ⁽⁴¹⁾ LORIN. C. R. 60-745-1865. — ⁽⁴²⁾ LAVOISIER. Œuvres, 2-560. — ⁽⁴³⁾ WILSON. An. Ph. Gilbert. 14-258-1805. — ⁽⁴⁴⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-43-477-1855. — ⁽⁴⁵⁾ II. MOISSAN. C. R. 114-617-1892. — ⁽⁴⁶⁾ VIGOUROUX. B. Soc. Ch. (3)-13-616-1895. — ⁽⁴⁷⁾ MOND, LANGER et QUINCKE. Chem. N. 62-97-1890. — ⁽⁴⁸⁾ NAUMANN et PISTOR. Ber. Chem. Ges. 1885-1647. — ⁽⁴⁹⁾ H. LUGGIN. Chem. Centr. Bl. 1898-2-1295. — ⁽⁵⁰⁾ HOITSEMA. Z. Ph. Chem. 25-686-

grand excès de vapeur d'eau, on peut abaisser beaucoup la dose d'oxyde de carbone, sans pouvoir toutefois le supprimer complètement ⁽⁵⁴⁾.

L'anhydride carbonique peut être enlevé aisément par un lait de chaux : l'oxyde de carbone pourrait être éliminé par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux ⁽⁵⁵⁾.

D'après Tessié du Motay et Maréchal, la production d'oxyde de carbone peut être évitée en faisant agir la vapeur d'eau sur un mélange de charbon et de chaux, qui, se combinant de suite avec l'anhydride carbonique produit, s'oppose à sa transformation en oxyde de carbone ⁽⁵⁵⁾.

Généralement, l'action de la vapeur d'eau sur le charbon est destinée à produire non pas l'hydrogène pur, mais le mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone, désigné sous le nom de *gaz à l'eau*, et qui a reçu, dans ces dernières années, surtout aux États-Unis, de si importantes applications. Aussi la réaction est effectuée à la plus haute température possible et peut alors être formulée :



Elle est endothermique et absorbe, par atome de carbone amorphe, 28 900^{cal} (Berthelot) ⁽⁵⁴⁾. La fabrication et l'étude spéciale du gaz à l'eau sortent du cadre de cet ouvrage.

La réaction (5), indiquée plus haut, est partiellement accomplie aux températures élevées. Elle peut l'être aussi dans une limite étendue par l'action de l'effluve. Elle a lieu également peu à peu à température assez basse, en présence de mousse de platine : à 150°, elle a été complète dans ces conditions après trente heures (Maquenne) ⁽⁵⁵⁾.

Certains oxydes inférieurs, tels que ceux de silicium, divers sels faciles à suroxyder, peuvent décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène. Les silicates ferreux contenus dans les roches et aussi le carbonate ferreux sont, d'après A. Gautier, oxydés par la vapeur d'eau, au-dessous du rouge, avec production d'hydrogène ⁽⁵⁶⁾. Les sels chromeux, en solution un peu acide, dégagent peu à peu de l'hydrogène en s'oxydant aux dépens de l'eau (Berthelot, Peters) ⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾. Il en est de même des solutions aqueuses de cobaltocyanure de potassium (Peters) ⁽⁵⁹⁾.

3° Action de divers métaux sur les acides. — Les acides, d'après leur définition même, contiennent de l'hydrogène remplaçable par des métaux : il arrive souvent que ce remplacement est aisé et peut servir de base à la préparation régulière de ce gaz.

L'action de la tournure de fer, et surtout du zinc en grenailles, sur les solutions d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, constitue la méthode habituelle de préparation de l'hydrogène dans les laboratoires.

1898. — ⁽⁵⁴⁾ VERVER. L'éclairage au gaz à l'eau, Leyde 1858. — ⁽⁵⁵⁾ PRITSCH et BEAUFILS. Chem. Cent. Bl. 1887-1595. — ⁽⁵⁵⁾ TESSIÉ DU MOTAY et MARÉCHAL. B. Soc. Ch. 9-334-1868. — ⁽⁵⁶⁾ M. BERTHELOT. Thermochimie, 2-128-129. — ⁽⁵⁵⁾ MAQUENNE. B. Soc. Ch. (2)-39-508-1883. — ⁽⁵⁶⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-29-193-1903. — ⁽⁵⁷⁾ M. BERTHELOT. C. R. 427-24-1898. — ⁽⁵⁸⁾ R. PETERS. Z. Ph. Chem. 26-193-1898. — ⁽⁵⁹⁾ R. PETERS. Chem. Pharm.

On emploie avantageusement l'acide chlorhydrique dilué de deux fois son volume d'eau, l'acide sulfurique additionné de huit fois son volume d'eau. L'acide chlorhydrique concentré donnerait une réaction trop violente. L'acide sulfurique concentré conviendrait encore moins, parce qu'il fournirait de l'hydrogène souillé d'acide sulfhydrique ⁽⁶⁰⁾.

En employant des acides purs étendus et du zinc pur distillé, on obtient de l'hydrogène sensiblement pur : mais il convient d'observer que le zinc est d'autant plus difficile à attaquer qu'il est plus pur. Il suffit toutefois, pour rendre le dégagement régulier, de placer au contact du zinc quelques fils de platine ⁽⁶²⁾, ou encore mieux d'ajouter à l'acide un peu de chlorure platinique : le platine divisé qui est précipité sur le zinc donne, avec ce dernier, un véritable couple, et l'hydrogène se dégage facilement sur la surface du platine ⁽⁶³⁻⁶⁴⁾. L'addition d'une petite quantité de sels de cuivre, d'argent, d'or, d'étain, d'antimoine, de bismuth, de nickel, de cobalt, produit le même effet. De même la présence de sulfates de magnésium ou de manganèse accélère le dégagement, qui est au contraire ralenti par les sulfates de sodium ou d'aluminium (Selmi) ⁽⁶⁵⁾.

D'après Morley, les zincs distillés les plus purs contiennent toujours, à l'état d'occlusion, un peu d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique qui se retrouvent dans l'hydrogène dégagé ⁽⁶⁶⁾.

Quand on emploie des métaux impurs et des acides ordinaires, l'hydrogène renferme diverses impuretés. Le fer contient toujours une certaine proportion de carbure de fer, qui, sous l'action des acides dilués, produit des hydrocarbures gazeux extrêmement fétides, et pour cette raison, il n'est jamais employé dans les laboratoires pour préparer l'hydrogène ⁽⁶⁷⁾.

Le zinc du commerce renferme, à côté d'une certaine dose de plomb, qui ne gêne pas, des traces de sulfure, d'arséniure, d'antimoniure, de carbure, de siliciure, et même de phosphure, sur lesquels les acides agissent en donnant les hydrures gazeux correspondants.

L'acide sulfurique peut contenir de l'anhydride sulfureux, qui sera en partie entraîné par l'hydrogène, en partie réduit à l'état d'hydrogène sulfuré (Fordos et Gélis, Kolbe) ⁽⁶⁰⁻⁶¹⁾; ou bien des produits nitrés, qui fournissent, avec le zinc, de l'azote, de l'oxyde \approx oteux, de l'oxyde azotique. Il renferme très fréquemment des produits séléniés et arsenicaux, qui fourniront de l'hydrogène sélénié et arsénié. L'acide chlorhydrique qui est préparé au moyen d'acide sulfurique peut apporter les mêmes impuretés.

L'hydrogène ainsi obtenu peut donc contenir de l'azote, des oxydes d'azote, de l'anhydride sulfureux, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène

Centr. 39-695-1898. — ⁽⁶⁰⁾ FORDOS et GELIS. J. Pharm. Ch. 27-730-1841. — ⁽⁶¹⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-174-1861. — ⁽⁶²⁾ D'ALMEIDA. C. R. 68-442 et 533-1869. — ⁽⁶³⁾ BARRESWILL. C. R. 21-292-1895. — ⁽⁶⁴⁾ GOURDON. C. R. 76-1250-1875. — ⁽⁶⁵⁾ SELMI. Ber. Chem. Gesell. 206-1880. — ⁽⁶⁶⁾ MORLEY. Ber. Chem. Gesell. 206-1880. — ⁽⁶⁷⁾ WILLIAMS. Ber. Chem.

sélénié, arsénié, phosphoré, silicié, antimonié, enfin des hydrocarbures, auxquels il convient d'ajouter les petites quantités d'oxygène issu de l'air contenu dans les appareils au début de la mise en marche. Il possède habituellement une odeur très désagréable, qui peut d'ailleurs être enlevée par le passage du gaz sur une colonne de menus fragments de charbon de bois ⁽⁶⁸⁾.

L'anhydride sulfureux, les hydrogènes sulfuré, sélénié, silicié, ainsi que les vapeurs d'acide chlorhydrique entraîné, peuvent être éliminés par lavage du gaz dans une lessive de soude ou de potasse. Les hydrogènes arsénié, phosphoré, antimonié, peuvent être arrêtés par des solutions de sels métalliques, chlorure mercurique (Berzélius), nitrate de plomb, et sulfate d'argent (Dumas) ⁽⁶⁹⁾.

L'oxyde cuivrique noir, obtenu en précipitant à chaud le sulfate de cuivre par la potasse et séchant à 100°, peut arrêter les hydrures de soufre, sélénium, phosphore, arsenic, antimoine, silicium, ainsi que les vapeurs chlorhydriques (Lionet) ⁽⁷⁰⁾.

Tous ces produits, ainsi que l'oxygène, sont également retenus quand on fait passer le gaz sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge (Debray). Les oxydes d'azote sont alors transformés en azote, dont la présence de traces dans le gaz n'a généralement pas d'inconvénients.

Mais ces divers procédés ne peuvent débarrasser l'hydrogène des hydrocarbures qui s'y trouvent toujours à certaine dose : pour les enlever, on a proposé de faire passer le gaz dans des solutions oxydantes, qui retiendront les carbures, en même temps que les autres hydrures, arsénié, phosphoré, etc. Donovan avait indiqué l'acide nitrique fumant, suivi d'une solution de sulfate ferreux destinée à absorber les produits nitrés dégagés ⁽⁷¹⁾. Varenne et Hébré ont conseillé l'emploi d'une solution sulfurique de bichromate de potassium (100 grammes de bichromate, 50 grammes d'acide sulfurique, 1000 grammes d'eau), suivie d'une lessive de potasse ⁽⁷²⁾. On peut, avec avantage, se servir d'une solution de permanganate de potassium, également suivie d'une solution alcaline (Schobig ^(73-73 a)).

On a proposé aussi d'arrêter les hydrocarbures en faisant passer l'hydrogène dans un long tube garni de fragments de paraffine ⁽⁷⁴⁾.

Les appareils employés pour la préparation de l'hydrogène par l'action du zinc sur les acides dilués sont trop connus pour qu'il soit inutile d'y insister. Ils se rattachent à plusieurs types distincts :

1° L'appareil discontinu ordinaire, où l'acide est introduit au-dessus du métal par un tube à entonnoir quand on veut dégager du gaz ;

2° Les appareils où un cylindre de zinc peut descendre dans l'acide.

Ges. 854-1873. — ⁽⁶⁸⁾ STENHOUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-125-1858. — ⁽⁶⁹⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-8-189-1845. — ⁽⁷⁰⁾ LIONET. C. R. 89-440-1879. — ⁽⁷¹⁾ DONOVAN. An. Chem. Pharm. Lieb. 21-375. — ⁽⁷²⁾ VARENNE et HÉBRÉ. B. Soc. Ch. (2)-28-525-1877. — ⁽⁷³⁾ SCHOBIG. J. prak. Chem. (2)-14-289-1876. — ^(73 a) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (3)-5-576-1891. — ⁽⁷⁴⁾ HABERMANN.

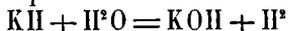
dilué, puis être remonté quand on veut cesser la formation d'hydrogène⁽⁷⁵⁾;

5° Les appareils continus, où l'acide tend à descendre dans un espace fermé qui contient le zinc : l'hydrogène produit s'y accumule en refoulant l'acide et, si sa production est trop rapide pour le débit du gaz, ou si l'on arrête ce dernier, le métal cesse d'être attaqué. Ce type a été réalisé autrefois dans les briquets à hydrogène (Gay-Lussac); il l'est aujourd'hui dans l'appareil de Kipp, dans l'appareil à deux flacons de Sainte-Claire Deville et Debray. En employant, pour la construction de ce dernier, des vases de 10 à 15 litres, on peut maintenir très longtemps un courant régulier d'hydrogène : l'acide chlorhydrique convient peut-être mieux, pour ces appareils, que l'acide sulfurique dilué, parce que le sulfate de zinc, bien moins soluble que le chlorure peut obstruer par cristallisation le tube de caoutchouc qui relie les deux flacons.

Pour la préparation en grand de l'hydrogène, particulièrement pour le gonflement des ballons, on utilise surtout l'action de la tournure de fer sur l'acide sulfurique étendu : le sulfate de fer formé peut être employé à divers usages (Giffard)⁽⁷⁶⁾.

4° Action de certains métaux sur les bases alcalines. — Le zinc, l'aluminium, ou l'étain, chauffés en présence des solutions concentrées de potasse ou de soude, donnent un dégagement régulier d'hydrogène avec formation de zincate, aluminat ou stannate. La réaction paraît accélérée par la présence du fer⁽⁷⁷⁾. L'hydrate de chaux ou de baryte réagit d'un manière analogue sur la poudre de zinc au rouge⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾.

5° Décomposition d'hydrures métalliques. — Les hydrures produits par l'action directe de l'hydrogène sur les métaux alcalins ou alcalino-terreux sont décomposés immédiatement par l'eau froide, en donnant la base hydratée en même temps que de l'hydrogène. Les hydrures de potassium et de sodium décomposent l'eau avec incandescence (Moissan)⁽⁸⁰⁾.



Les hydrures de calcium et de strontium réagissent d'une manière analogue. L'hydrure de lithium se conduit de même.

1 gramme d'hydrure fournit 2^l,780 d'hydrogène : c'est la source la plus puissante de ce gaz, et si l'on pouvait obtenir cet hydrure par une voie peu coûteuse, ce serait une excellente méthode de préparation d'hydrogène pur (Guntz)⁽⁸¹⁾.

Le palladium peut absorber directement de grandes quantités d'hydrogène, atteignant, dans certaines conditions, 982 fois le volume du métal. Le produit ainsi obtenu restitué, quand on le chauffe sous pression

Chem. Zeit. 13-314-1894. — ⁽⁷⁵⁾ G. ASCHMAN. Chem. Zeit. 21-1049-1898. — ⁽⁷⁶⁾ TISSANDIER. Le grand ballon captif de M. Giffard et Encyclop. Chim. de FREMY (1)-164. — ⁽⁷⁷⁾ RUNGE. An. Ph. Chem. Pogg. 16-130-1829. — ⁽⁷⁸⁾ MAJERT et RICHTER. Chem. Centr. Bl. 880-1880. — ⁽⁷⁹⁾ SCHWARZ. Ber. Chem. Gesell. 1141-1886. — ⁽⁸⁰⁾ H. MOISSAN. B. Soc. Ch. 27-1141-1902. — ⁽⁸¹⁾ GUNTZ. C. R.

réduite, la totalité de l'hydrogène fixé et peut servir pour obtenir ce gaz à l'état très pur.

6° **Décomposition de matières organiques.** — La destruction pyrogénée des hydrocarbures, réalisée à température très haute, met en liberté beaucoup d'hydrogène et du charbon solide. Ce gaz est mêlé avec une certaine dose d'hydrocarbures variés, mais le refroidissement au moyen d'air liquide permettrait de solidifier ou de liquéfier ces derniers, et de séparer l'hydrogène pur. Le gaz de houille, qui renferme environ 50 pour 100 d'hydrogène, pourra devenir dans ces conditions une source industrielle de ce corps simple.

Un assez grand nombre de matières organiques peuvent donner lieu à une production d'hydrogène pur. Le formiate ou l'oxalate de potassium, chauffé avec de la potasse, fournit du carbonate de potassium et de l'hydrogène (Berthelot).

Propriétés physiques. — 1° **Hydrogène gazeux.** — L'hydrogène est un gaz incolore, sans odeur ni saveur. C'est le plus léger de tous les gaz connus. Le poids du litre d'hydrogène, à 0° sous 760^{mm}, à la latitude de 45° au niveau de la mer, est : 0^{gr},089864 (Regnault)⁽⁸³⁾; 0^{gr},089850 (Leduc)⁽⁸³⁾; 0^{gr},089947 (Thomsen)⁽⁸⁴⁾; 0^{gr},088873 (Morley)⁽⁸⁵⁾.

La densité par rapport à l'air est 0,06926 (Regnault); 0,06949 (Crafts)⁽⁸⁶⁾; 0,0695 (Leduc); 0,0694 (Morley). Elle ne varie pas notablement aux hautes températures⁽⁸⁷⁾.

Coefficient de dilatation = 0,0056562⁽⁸⁸⁾.

Les valeurs du produit *pv* ont été étudiées par Wroblewski entre 16 et 70 atmosphères⁽⁸⁹⁾, entre 182° et 99° par Amagat dans des limites étendues de pressions⁽⁹⁰⁾. Sous de hautes pressions les volumes sont beaucoup plus grands que ne l'indiquerait la loi de Mariotte; le volume 1 devient : sous 1000 atmosphères, 0,001688; sous 2000, 0,001161; sous 5000, 0,000964.

L'hydrogène, étant le plus léger des gaz, traverse le plus rapidement une ouverture en mince paroi, ainsi que les cloisons poreuses⁽⁹¹⁾. Il peut également se diffuser au travers de certains métaux chauffés au rouge : platine, palladium, fer.

Le fer est, au moins jusqu'à 210°, parfaitement imperméable pour l'hydrogène (Cailletet) : il n'en est plus ainsi au rouge. Si dans un tube de fer, placé au centre d'un tube de porcelaine ouvert à une extrémité, on fait arriver de l'hydrogène qui se dégage par un long tube vertical plongeant dans du mercure, le dégagement s'arrête lorsqu'on élève la température au rouge blanc, parce que tout l'hydrogène traversant la

122-245-1896. — ⁽⁸²⁾ REGNAULT. Relation des expér. 2-121-1847. — ⁽⁸³⁾ A. LEDUC. C. R. 113-186-1891. — ⁽⁸⁴⁾ J. THOMSEN. Z. anorg. Chem. 12-1-1896. — ⁽⁸⁵⁾ W. MORLEY. Z. ph. Chem. 20-242-1896. — ⁽⁸⁶⁾ CRAFTS. C. R. 106-1662. — ⁽⁸⁷⁾ V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 2019-1880. — ⁽⁸⁸⁾ JOLLY. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelb. 82-1874. — ⁽⁸⁹⁾ WROBLEWSKI. Monatsh. Chem. 9-1067-1888. — ⁽⁹⁰⁾ AMAGAT. C. R. 75-479; 90-995-1880; 95-281-1882. — ⁽⁹¹⁾ H. SAINTE-

paroi de fer s'échappe dans l'espace annulaire, et cette fuite du gaz est tellement rapide que le mercure s'élève dans le tube de sortie jusqu'à 0^m,74 (Deville et Troost) ⁽⁹⁵⁾. Cailletet a fait des observations analogues ⁽⁹⁴⁾.

Le platine, chauffé au rouge, est non moins perméable à l'hydrogène. Dans un tube de porcelaine, traversé par un courant de ce gaz, Graham plaçait un tube cylindrique de platine, fermé à une extrémité, et dont l'autre communiquait avec un aspirateur à mercure. Le vide, fait dans le tube de platine, se maintient à froid, et même au rouge sombre. Mais, au rouge vif, on recueille constamment de l'hydrogène. En remplaçant celui-ci par d'autres gaz (oxygène, méthane, anhydride carbonique), les volumes qui traversent le métal sont mille fois plus petits ⁽⁹⁸⁻⁹⁹⁻⁹⁷⁾.

Le passage au travers du palladium est encore plus facile (Graham) ⁽⁹⁸⁾. Un centimètre carré de feuille de palladium épaisse de 0^{mm},3, laisse passer par minute au rouge 1017^{cc},5 d'hydrogène. Une feuille de 4 millimètre d'épaisseur laisse traverser, par centimètre carré et par minute, 327 centimètres cubes à 265°, et 5992 centimètres cubes vers 1050°.

Ces phénomènes ne peuvent s'expliquer par un simple accroissement de la porosité du métal, puisqu'ils ne se manifestent guère que vis-à-vis de l'hydrogène. On verra plus loin que ces métaux, surtout le palladium, ont la propriété de dissoudre en quelque manière, des quantités plus ou moins grandes d'hydrogène : le gaz ainsi dissous se diffuse à travers la masse du métal, et s'échappe sur la surface libre au contact de laquelle l'hydrogène n'est pas maintenu sous une pression appréciable. Le passage est ainsi comparable à celui de l'anhydride carbonique au travers du caoutchouc.

Winkelmann, qui a récemment étudié la diffusion de l'hydrogène au travers du palladium et du platine, au rouge, a trouvé que la vitesse de passage n'est pas proportionnelle à la pression, et qu'en diminuant celle-ci, la vitesse décroît beaucoup moins vite. Tout se passe comme si les molécules d'hydrogène étaient partiellement dissociées en atomes, qui posséderaient seuls l'aptitude de cheminer au travers du métal. Avec le platine, aux conditions observées, la dissociation serait de 4,77 pour 100 sous 70 centimètres, de 13,5 pour 100 sous 41 centimètres ⁽⁹⁹⁾.

Le verre, sous l'épaisseur de 1^{mm},5, est absolument étanche pour l'hydrogène (Quincke) ⁽¹⁰⁰⁾.

L'hydrogène est très peu soluble dans l'eau. Le coefficient d'absorption, moyen de 0° à 20° est 0,0195 (Bunsen) ⁽¹⁰¹⁾. Pour les diverses températures, il est : de 0° à 25° (Timofejeff) ⁽¹⁰²⁾.

$$0,021528 - 0,00019216 t + 0,000001728 t.$$

CLAIRE DEVILLE, C. R. 52-524-1861. — ⁽⁹³⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, C. R. 59-102-1864. — ⁽⁹⁴⁾ CAILLETET, C. R. 58-527-1057-1864; 60-344-1865; 66-847-1868. — ⁽⁹⁵⁾ GRAHAM, B. Soc. Ch. (2)-8-87-1867. — ⁽⁹⁶⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, C. R. 56-977-1863; 57-894 et 965-1865. — ⁽⁹⁷⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, C. R. 90-18-1880. — ⁽⁹⁸⁾ GRAHAM, Proc. Roy. Soc. 15-225; 16-422-1867; 17-212 et 500-1869. — ⁽⁹⁹⁾ A. WINKELMANN, An. Ph. Chem. Wied. 6-104 et 8-388. — ⁽¹⁰⁰⁾ QUINCKE, An. Ph. Chem. Pogg. 160-118-1877. — ⁽¹⁰¹⁾ BUNSEN, Méthodes gazométriques. — ⁽¹⁰²⁾ TIMOFEJEFF, Z. ph. Chem. 6-141-1890. —

D'après Winkler ⁽¹⁰³⁾ il est :

De 0° à 20°	0,02148 — 0,0002215 t + 0,00000285 t ²
De 10° à 30°	0,01955 — 0,000144 (t — 10) + 0,0000008 (t — 10) ²
De 20° à 40°	0,01819 — 0,0001525 (t — 20) + 0,00000325 (t — 20) ²
De 30° à 60°	0,01699 — 0,0000645 (t — 30) + 0,00000095 (t — 30) ²
De 60° à 100°	0,0160.

Le coefficient d'absorption pour l'alcool est entre 0° et 25° (Carius) ⁽¹⁰⁴⁾,
 0,06925 — 0,0001487 t + 0,000001 t².

D'après Timofejeff ⁽¹⁰²⁾, il est à 0° de 0,0676; à 6°,2 de 0,0693; à 15°,4 de 0,0705; à 18°,8 de 0,0740.

Le verre peut condenser, sur sa surface, une certaine dose d'hydrogène : 1 centimètre carré fixe à 0°, 0^{cc},000027 d'hydrogène, qui sont éliminés quand on chauffe à 180° (Chappuis).

Le charbon de bois absorbe un volume de gaz d'autant plus grand que la pression est plus forte et la température plus basse; 1 centimètre cube fixe à 0° : sous 430 millimètres, 1^{cc},5 d'hydrogène; sous 1800 millimètres, 11^{cc},7 d'hydrogène ⁽¹⁰⁵⁾.

L'hydrogène conduit la chaleur sept fois plus que l'air ⁽¹⁰⁶⁾.

La chaleur spécifique de l'hydrogène à pression constante est, entre 0° et 200°, 3,4041. Chaleur spécifique moléculaire C_p = 6,81 ⁽¹⁰⁷⁾.

Chaleur spécifique à volume constant C_v = 4,8, valeur applicable jusque vers 1600°. Au-dessus de 1600°, la chaleur spécifique moyenne à volume constant est représentée à t° par : 4,8 + 0,0052 (t — 1600) ⁽¹⁰⁸⁾.

Le rapport $\frac{C_p}{C_v} = 1,41$ ⁽¹⁰⁹⁻¹¹⁰⁾.

L'indice de réfraction de l'hydrogène gazeux est par rapport à la lumière blanche moyenne 1,000137 ⁽¹¹¹⁻¹¹²⁾.

Dans les tubes de Plücker, l'hydrogène ne donne qu'un spectre de lignes, qui s'élargissent quand on augmente la pression du gaz ou la puissance de la décharge électrique, et finissent par donner un spectre continu ⁽¹¹³⁻¹¹⁴⁾. Le spectre de lignes consiste en 4 lignes qui coïncident avec 4 raies noires du spectre solaire : leurs longueurs d'onde exprimées en millièmes de millimètre sont (Angström) :

H _α ou C.	656,2, rouge très vive.
H _β ou F.	486,1, vert bleuâtre brillante.
H _γ ou G.	434,0, indigo.
H _δ ou H.	410,1, violette.

H_γ, puis H_β, s'élargissent quand on augmente la pression, et à 7 atmosphères le spectre est continu. Le spectre de l'hydrogène, qui comprend

⁽¹⁰³⁾ L. WINKLER. Ber. Chem. Ges. 24-89. — ⁽¹⁰⁴⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-131. — ⁽¹⁰⁵⁾ KAYSER. An. Ph. Chem. Wied. 12-526-1881. — ⁽¹⁰⁶⁾ STEFAN. An. Ph. Chem. Wied. 65-45. — ⁽¹⁰⁷⁾ GRÖTZ. An. Ph. Chem. Wied. 14-232. — ⁽¹⁰⁸⁾ BERTHELOT et VIEILLE. An. Ch. Ph. (6)-4-69-1885. — ⁽¹⁰⁹⁾ JAMIN et RICHARD. C. R. 71-356. — ⁽¹¹⁰⁾ RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 148-580. — ⁽¹¹¹⁾ CROUILLÉBOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870. — ⁽¹¹²⁾ W. RAMSAY et M. W. TRAVERS. Proc. Roy. Soc. 62-227-1897. — ⁽¹¹³⁾ VILLARI. Ar. Sc. Ph. Nat. 44-84-1872. — ⁽¹¹⁴⁾ J. TROWBRIDGE. Ph. Mag. (6)-5-153-1902. — ⁽¹¹⁵⁾ ANGSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 144-

encore plusieurs lignes dans l'ultra-violet, a donné lieu à de nombreux travaux ^(115 à 133).

Le pouvoir rotatoire magnétique de l'hydrogène gazeux est, par rapport au sulfure de carbone, 0,000132 ⁽¹³⁴⁾.

L'hydrogène est diamagnétique.

2° Hydrogène liquide. — L'hydrogène a été longtemps considéré comme un gaz permanent, parce que, son point critique étant très bas, on avait vainement essayé de le liquéfier sous des pressions énormes ⁽¹³⁵⁻¹⁵⁶⁾. En 1877, Cailletet, en faisant détendre brusquement de l'hydrogène comprimé à 280 atmosphères dans le tube étroit de son appareil, observa la production d'un brouillard fin très fugace, indice d'une liquéfaction partielle du gaz : le calcul indiquait que la détente avait abaissé la température au moins à -200° ⁽¹⁵⁷⁾. Pictet annonça à peu près en même temps qu'il avait condensé l'hydrogène en un liquide d'aspect métallique bleu d'acier ⁽¹⁵⁸⁾ : mais ses observations ont été reconnues inexactes.

L'hydrogène a été obtenu sous forme d'un liquide incolore transparent, par Wroblewski, au moyen de la détente, de 190 atmosphères à 1 atmosphère, du gaz refroidi vers -210° par l'azote liquide bouillant sous pression réduite ⁽¹⁵⁹⁾ ; par Olszewski, par détente, de 180 atmosphères à 40 atmosphères, du gaz refroidi à -220° par l'air liquide bouillant sous 4 millimètres ⁽¹⁴⁰⁾ ; enfin par Dewar. Travers, puis Olszewski ont imaginé des appareils permettant de préparer facilement des quantités importantes d'hydrogène liquide ^(140 a, 140 b). L'hydrogène liquide est incolore, très réfringent : malgré sa très faible densité, il se rassemble facilement en donnant un ménisque net.

Le point d'ébullition sous 760 millimètres, évalué avec un thermomètre à hélium est -252° (Dewar) ⁽¹⁴¹⁾, (Travers) ^(140 a). Les tensions de la vapeur de l'hydrogène liquide sont (Travers et Jaquero) ⁽¹⁴²⁾ :

A — 252 ^o ,59	800 ^{mm}	— 255 ^o ,64	500 ^{mm}
— 252 ^o ,78	760 ^{mm}	— 258 ^o ,07	100 ^{mm}
— 254 ^o ,18	500 ^{mm}		

300-1871. — ⁽¹¹⁶⁾ BALMER. An. Ph. Chem. Wied. **25**-80-1885. — ⁽¹¹⁷⁾ FIÉVEZ. C. R. **92**-521-1881. — ⁽¹¹⁸⁾ GRÜNWARD. Chem. N. **56**-186-1887. — ⁽¹¹⁹⁾ HASSELBERG. B. Acad. Petersb. **27**-97 et **30**. — ⁽¹²⁰⁾ HUGGINS. Ph. T. Roy. Soc. **171**-669-1880. — ⁽¹²¹⁾ H. R. S. HUTTON. Phil. Mag. (5) **46**-358-1898. — ⁽¹²²⁾ PLÜCKER. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-506-1859. — ⁽¹²³⁾ T. W. RICHARDS. Am. Chem. J. **21**-172-1899. — ⁽¹²⁴⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4) **28**-5. — ⁽¹²⁵⁾ SEABROKE. Ph. Mag. (4) **43**-155-1872. — ⁽¹²⁶⁾ SECCHI. C. R. **70**-79-1870. — ⁽¹²⁷⁾ SCHUSTER. Ar. Sc. ph. nat. **45**-414-1872. — ⁽¹²⁸⁾ SMYTH. An. Ph. Chem. Wied. B. **286**-1873. — ⁽¹²⁹⁾ SPÉE. An. Ph. Chem. Wied. B. **4**-614. — ⁽¹³⁰⁾ VOGEL. Monatsb. prüss. Akad. **586**-1879 et **192**-1880. — ⁽¹³¹⁾ WIEDEMANN. An. Ph. Chem. Wied. **10**-202-1850. — ⁽¹³²⁾ J. WILSING. Sitz. prüss. Akad. **38**-750. — ⁽¹³³⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Wied. **14**-555-1881. — ⁽¹³⁴⁾ KUNDT et RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Wied. **10**-257-1880. — ⁽¹³⁵⁾ ANDREWS. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-27 et **124**-360-1862. — ⁽¹³⁶⁾ NATTERER. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-456-1855. — ⁽¹³⁷⁾ CAILLETET. C. R. **85**-1270-1877 et An. Ch. Ph. (5) **15**-152-1878. — ⁽¹³⁸⁾ R. PICTET. An. Ch. Ph. (5) **13**-145-1878. — ⁽¹³⁹⁾ WROBLEWSKI. C. R. **100**-979-1885. — ⁽¹⁴⁰⁾ OLSZEWSKI. C. R. **99**-175 ; **101**-258-1885. — ^(140 a) TRAVERS. Ph. Mag. (6) **3**-555-1902. — ^(140 b) OLSZEWSKI. An. Ch. Ph. (7) **29**-289-1905. — ⁽¹⁴¹⁾ J. DEWAR. Proc. Roy. Soc. **63**-256-1898 ; Proc. Chem. Soc. **146**-1897-98 ; An. Ch. Ph. (7) **17**-12-1899 et **23**-417-1901. — ⁽¹⁴²⁾ W. TRAVERS et A. JAQUERON. Chem. N. **86**-61-1902. — ⁽¹⁴³⁾ DEWAR. Chem. N. **84**-293-1901 ; C. R. **129**-451-1899 :

La densité de l'hydrogène liquide au point d'ébullition est seulement 0,07, ce qui conduit à un volume atomique de 14,5. La densité du gaz à cette même température est 0,55 par rapport à l'air, c'est-à-dire huit fois plus grande qu'à la température ordinaire. Le rapport des deux densités du liquide et du gaz est voisin de 100, tandis que pour l'oxygène il est égal à 255.

Le point critique est voisin de -241° , avec une pression critique de 15 atmosphères (Dewar).

La chaleur spécifique de l'hydrogène liquide est 6,4 : c'est le liquide de chaleur spécifique maxima (Dewar).

5° Hydrogène solide. — En évaporant, sous 50 millimètres, l'hydrogène liquide, il se solidifie en un corps incolore et transparent. Point de fusion : -256° à -257° (Dewar)⁽¹⁴³⁾, $-258^{\circ},9$ (Travers et Jaquerod)⁽¹⁴⁴⁾. La tension de vapeur saturée de l'hydrogène solide, au point de fusion, est 55 millimètres.

Occlusion de l'hydrogène par divers métaux. — Divers métaux peuvent fixer, dans certaines conditions, des doses plus ou moins importantes d'hydrogène : leur aspect métallique n'est pas modifié ; mais il y a altération de la densité et de diverses propriétés physiques. En outre l'hydrogène ainsi fixé possède généralement une activité chimique supérieure à celle de l'hydrogène libre. Graham a désigné sous le nom d'*occlusion* cette fixation dont il a soigneusement étudié les lois⁽¹⁴⁴⁾. On réalise l'occlusion soit en chauffant le métal dans l'hydrogène et le laissant refroidir dans ce gaz, soit en plaçant le métal au pôle négatif d'un voltamètre à eau : une partie de l'hydrogène y reste fixée. La fixation est très énergique et résiste, au moins en partie à l'action du vide, l'hydrogène ne pouvant être dégagé complètement que par le concours du vide et d'une température élevée. Les volumes d'hydrogène occlus varient beaucoup pour un même métal selon son état, et augmentent avec l'étendue de sa surface. Le tableau suivant indique les volumes de gaz absorbés par un volume de métal (chaleur ou électrolyse) (Graham)^(145 à 151) :

	Vol.		Vol.
Argent (fil)	0,21	Or (lames)	0,48
Argent (poudre)	0,01 à 0,95	Or précipité	37 à 46
Aluminium (feuille)	1,1 à 2,7	Palladium forgé	376 à 643
Cobalt (réduit)	59 à 153	Palladium (fil)	950
Cuivre en fil	0,3	Palladium (mousse)	680 à 852
Cuivre réduit	0,6 à 4,8	Palladium fondu	68 à 200
Fer en fil	0,46	Platine (mousse)	1,5 à 49
Fer forgé	0,57 à 0,8	Platine (lame)	0,8 à 1,5
Fer réduit	9,4 à 19,2	Plomb	0,11 à 0,15
Magnésium	1,4	Zinc (électrol.)	traces.
Nickel réduit	17 à 18		

An. Ch. Ph. (7)-23-417-1901. — (144) TH. GRAHAM, Ph. Mag. (4)-32-401-505 ; 47-524 ; Proc. Roy. Soc. 15-223-502 ; 16-429 ; 17-212-500 ; C. R. 68-1511. — (145) BERTHELOT, C. R. 94-1377-1882 ; An. Ch. Ph. (5)-30-519-1885. — (146) LEEDS, An. Chem. Pharm. Lieb. 7-185. — (146 bis) LENZ, Chem. Centr. Bl. 190-1870. — (147) G. NEUMANN et F. STREINTZ, Monatsh.

L'or divisé, le cobalt réduit, le platine et surtout le palladium fournissent les occlusions les plus importantes.

Une feuille de palladium forgé récemment, portée au rouge dans le vide, absorbe à froid 576 volumes d'hydrogène; à 90°, 645 volumes; à 245°, 526 volumes. Du palladium électrolytique chauffé au-dessus de 100°, puis refroidi à 11° dans l'hydrogène, en a absorbé 982 volumes (Graham).

La fixation est encore plus énergique quand le métal forme l'électrode négative du voltamètre à eau : une feuille de palladium qui, chauffée dans le gaz, ne pouvait fixer que 90 volumes d'hydrogène, en a occlus plus de 200 au pôle négatif, où pendant assez longtemps tout dégagement gazeux a été suspendu.

Le métal augmente de volume pendant l'occlusion, proportionnellement à la dose de gaz fixé (Thoma)⁽¹⁵²⁾. Un fil de palladium, formant pôle négatif, fixa 955 volumes d'hydrogène en s'allongeant de 1,6 pour 100 de sa longueur primitive. Dans un autre cas, où la fixation fut de 956 volumes, le volume du métal fut accru de 9,85 pour 100. A partir de cet accroissement de volume, Graham a calculé la densité qui devait être attribuée à l'hydrogène occlus (*hydrogenium*), et a trouvé 0,755. Dewar a obtenu 0,62⁽¹⁵³⁾. La densité de l'hydrogène liquide est beaucoup moindre, puisqu'elle est seulement 0,07 au point d'ébullition.

La chaleur spécifique de l'hydrogène occlus dans le palladium est comprise entre 5,8 et 5,88⁽¹⁵⁴⁾, (celle de l'hydrogène liquide est 6,4).

Graham a indiqué que le palladium hydrogéné est plus fortement magnétique que le palladium, bien que l'hydrogène libre soit diamagnétique. Ce résultat a été contesté par Blondlot⁽¹⁵⁵⁾.

D'après Mond, Ramsay et Shields⁽¹⁵⁶⁾, une feuille neuve de palladium n'absorbe pas d'hydrogène ni à chaud, ni à froid; il faut qu'elle ait été d'abord oxydée, puis réduite à une température plus haute. La mousse ainsi traitée absorbe 852 volumes de gaz, quelle que soit la pression que ce dernier exerce pendant l'occlusion, pourvu qu'elle ne soit pas trop faible : car le vide enlève à froid, 98 pour 100 du gaz (voir aussi Dewar⁽¹⁵⁶⁾). La chaleur dégagée pendant la fixation est, par gramme d'hydrogène fixé, + 4370^{cal} (Mond, Ramsay et Shields), + 4150^{cal} (Favre)⁽¹⁵⁷⁾ : elle est la même pour les fractions successives de gaz fixé.

L'importance de l'occlusion maxima correspond à peu près à H² pour Pd³, ce qui autorise à admettre la formation d'un hydrure défini Pd³H² (Dewar)⁽¹⁵⁶⁾. Troost et Hautefeuille⁽¹⁵⁰⁾ avaient conclu à l'existence d'un composé défini Pd²H, correspondant à la fixation de 600 volumes de gaz,

Chem. 12-642-1891. — ⁽¹⁴⁸⁾ L. MOND, W. RAMSAY et SHIELDS. Ph. T. Roy. Soc. 186-657-1896; Proc. Roy. Soc. 62-50-290-1897. — ⁽¹⁴⁹⁾ RAOULT. C. R. 69-826-1869. — ⁽¹⁵⁰⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-2-273-1874; C. R. 78-686-1874. — ⁽¹⁵¹⁾ WILLIAMS. Chem. N. 52-205-268-1885. — ⁽¹⁵²⁾ THOMA. Z. Ph. Chem. 3-69-1889. — ⁽¹⁵³⁾ J. DEWAR. Af. Sc. Ph. Nat. 50-207-1874. — ⁽¹⁵⁴⁾ BEKETOFF. Ber. Chem. Gesell. 686-1870. — ⁽¹⁵⁵⁾ BLONDLOT. C. R. 85-68-1877. — ⁽¹⁵⁶⁾ DEWAR. Chem. N. 76-274-1897. — ⁽¹⁵⁷⁾ FAVRE. C. R. 68-1506-1869;

et possédant une tension de dissociation régulière, le reste du gaz s'y trouvant simplement dissous.

D'après Berthelot, le noir de platine, préparé par réduction, au moyen d'acide formique, et séché à 100°, absorbe 114 fois son volume d'hydrogène, avec production de deux hydrures successifs, $Pt^{50}H^2$, formé avec dégagement de + 16900^{cal} par atome d'hydrogène fixé, puis $Pt^{50}H^5$, formé avec + 8700^{cal}, (voir Favre) ⁽¹⁵⁸⁾. L'hydrure $Pt^{50}H^5$ s'oxyde à froid dans l'air en donnant de l'eau et laisse le premier hydrure, qui n'est destructible qu'au rouge ⁽¹⁵⁵⁾.

Ramsay et Shields sont arrivés à des résultats fort différents. Leur noir de platine absorbait, à 20°, 310 volumes d'hydrogène, sur lesquels 200 volumes se combinaient avec les 100 volumes d'oxygène qui s'y trouvaient déjà naturellement occlus : 110 centimètres cubes demeureraient fixés, et cette quantité est la même quand la pression du gaz varie depuis 500 millimètres jusqu'à 4^{atm},5. Sous une pression inférieure à 200 millimètres, l'hydrogène se dégage en partie : dans le vide, il n'en reste que 55 volumes. Quant à la chaleur dégagée par l'occlusion, elle est la même, pour les premières et pour les dernières portions du gaz, si l'on prend la précaution de débarrasser complètement le noir de l'oxygène qui s'y trouve occlus ⁽¹⁵⁹⁾.

La mousse de platine ou le platine en lames ne donne lieu qu'à une occlusion beaucoup plus faible. Le prétendu *amalgame d'hydrogène* de Löws ⁽¹⁶⁰⁾ n'est en réalité qu'une mousse d'amalgame de platine gonflé par de l'hydrogène gazeux ⁽¹⁶¹⁾.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène gazeux ne produit à froid qu'un petit nombre de réactions. Il en fournit, au contraire, un grand nombre, lorsque les liens qui unissent les atomes dans la molécule se trouvent plus ou moins relâchés, soit par l'action de températures élevées, soit par l'effluve électrique ou par l'étincelle. Le dégagement d'hydrogène fourni par diverses réactions chimiques exothermiques coïncide avec divers effets, que ce gaz paraît réaliser grâce à une activité spéciale (*état naissant*). L'hydrogène occlus par les métaux est capable, comme s'il y était au moins en partie à l'état atomique, de réaliser beaucoup d'actions que l'hydrogène gazeux ne peut effectuer.

L'hydrogène gazeux se combine à froid avec le fluor gazeux, même à l'abri de la lumière ; la réaction a lieu avec flamme, en donnant de l'acide fluorhydrique (Moissan) ⁽¹⁶²⁾. Le fluor liquide à — 210° donne la même action, et il en est de même du fluor solide, au contact d'hydrogène liquide (Moissan et Dewar) ⁽¹⁶⁴⁾.

77-649-1873. — ⁽¹⁵⁸⁾ FAVRE. C. R. 77-649-1873 et 78-1257-1874. — ⁽¹⁵⁹⁾ L. MOND, RAMSAY et SHIELDS. Ph. T. Roy. Soc. 186-675-1896 ; Z. Ph. Chem. 25-657-1898. — ⁽¹⁶⁰⁾ LÖWS. J. prakt. Chem. (2)-1-507-1870. — ⁽¹⁶¹⁾ SEELY. Chem. N. 21-265-1870. — ⁽¹⁶²⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-224-1891. — ⁽¹⁶³⁾ BERTHELOT et MOISSAN. C. R. 109-209-1889. — ⁽¹⁶⁴⁾ MOISSAN et DEWAR. B. Soc. Ch. (3)-17-952-1897 ; C. R. 136-1905. — ⁽¹⁶⁶⁾ J. H.

Le chlore gazeux ne se combine pas à l'hydrogène dans l'obscurité à froid, mais seulement au-dessus de 400° , ou sous l'action de la lumière, lentement à la lumière diffuse, avec explosion sous l'action directe des rayons solaires. La combinaison avec le brome a lieu soit au-dessus de 400° , soit lentement à la lumière à partir de 100° (Kastle et Beatty) ⁽¹⁶⁵⁾. Avec l'iode, la réaction commence au-dessus de 200° .

L'hydrogène brûle dans l'oxygène ou dans l'air avec une flamme très chaude, mais très pâle, en produisant de l'eau : sous pression, la flamme est éclairante (Frankland) ⁽¹⁶⁶⁾.

La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène commence très lentement à partir de 180° (Gautier et Hélier) ⁽¹⁶⁷⁾; encore lente à 500° , elle devient de plus en plus rapide, puis explosive, vers 550° ou seulement à 840° ⁽¹⁶⁷⁻¹⁶⁹⁾. Les deux gaz parfaitement desséchés ne se combinent pas, même à la température de fusion de l'argent (vers 1000°) (Brareton-Baker) ⁽¹⁷⁰⁾. La combinaison se produit lentement à froid sous l'action de la lumière solaire (Brareton-Baker) ⁽¹⁷⁰⁾.

L'hydrogène s'unit à partir de 250° avec le soufre ou le sélénium (Pélabon), de 400° avec le tellure. L'union de l'hydrogène et de l'azote n'a pas lieu par élévation de température, mais seulement par l'étincelle (Berthelot) ⁽¹⁷¹⁾ ou par l'effluve (Chabrier, Donkin) ⁽¹⁷²⁻¹⁷³⁾. On ne peut pas réaliser par la chaleur la combinaison directe de l'hydrogène avec le phosphore ^(174 et 175), avec l'arsenic ⁽¹⁷⁶⁾, l'antimoine, le bore, le silicium.

L'union du carbone avec l'hydrogène a été atteinte par Berthelot, en produisant l'arc voltaïque entre deux pointes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène ⁽¹⁷⁷⁾ : l'acétylène ainsi obtenu est accompagné d'un peu de méthane (Jerdan). Une température de 1200° suffirait pour former à partir des éléments une certaine proportion de ce dernier gaz (Jerdan) ⁽¹⁷⁸⁾.

Les métaux alcalins, chauffés dans l'hydrogène, absorbent directement ce gaz, et, contrairement aux résultats de Troost et Hautefeuille qui avaient cru obtenir un hydrure M^2H d'aspect métallique ⁽¹⁷⁹⁾, on peut arriver à un hydrure blanc défini MH (Moissan). Le lithium brûle dans l'hydrogène en donnant LiH (Guntz) ⁽¹⁸⁰⁾. Le potassium, le sodium, le rubidium, le césium fournissent directement à 560° les hydrures correspondants (Moissan) ⁽¹⁸¹⁾. Les métaux alcalino-terreux se comportent d'une manière analogue : le calcium brûle au rouge sombre dans l'hydrogène en donnant l'hydrure blanc CaH_2 (Moissan) ⁽¹⁸²⁾. Le strontium

KASTLE et W. A. BEATTY. *Am. Chem. J.* **20**-159-1898. — ⁽¹⁶⁶⁾ FRANKLAND. *An. Ch. Ph.* (4)-**16**-105-1869. — ⁽¹⁶⁷⁾ A. GAUTIER et HÉLIER. *B. Soc. Ch.* (5)-**15**-468-1896. — ⁽¹⁶⁸⁾ BERTHELOT. *C. R.* **125**-271-1897; *An. Ch. Ph.* (7)-**13**-30-1898. — ⁽¹⁶⁹⁾ V. MEYER et W. RAUM. *Ber. Chem. Gesell.* **28**-204-1895. — ⁽¹⁷⁰⁾ H. BRARETON-BAKER. *Proc. Chem. Soc.* **18**-40-1902. — ⁽¹⁷¹⁾ BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (5)-**21**-385-1880. — ⁽¹⁷²⁾ CHABRIER. *C. R.* **75**-489-1872. — ⁽¹⁷³⁾ DONKIN. *Proc. Roy. Soc.* **31**-281-1881. — ⁽¹⁷⁴⁾ FOURCROY et VAUQUELIN. *An. Ch.* **21**-202-1797. — ⁽¹⁷⁵⁾ TICHENKO et ZAVOIKO. *J. Soc. Ch. russe.* **7**-265. — ⁽¹⁷⁶⁾ VAN DER VELDE. *B. Ac. Belg.* (5)-**30**-78. — ⁽¹⁷⁷⁾ BERTHELOT. *C. R.* **54**-640-1862. — ⁽¹⁷⁸⁾ D. S. JERDAN. *J. Chem. Soc.* **71**-72-41-1897. — ⁽¹⁷⁹⁾ L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE. *An. Ch. Ph.* (5)-**2**-275-1874. — ⁽¹⁸⁰⁾ GUNTZ. *C. R.* **122**-244-1896. — ⁽¹⁸¹⁾ H. MOISSAN. *B. Soc. Ch.* **27**-1441-1902; *C. R.* **136**-1905. — ⁽¹⁸²⁾ H. MOISSAN. *B. Soc.*

fournit Sr II^2 (Guntz) ⁽¹⁸⁵⁾. Winkler a signalé la combinaison directe de l'hydrogène avec divers métaux divisés : cérium, yttrium, lanthane, obtenus par réduction de l'oxyde avec du magnésium en poudre ⁽¹⁸⁴⁾.

L'hydrogène libre peut déplacer un certain nombre de métaux de leurs combinaisons avec l'oxygène, le chlore, le soufre, etc. Berthelot a montré que le déplacement est facile à réaliser, toutes les fois qu'il est nettement exothermique. Ainsi les oxydes de cuivre, de plomb, de cadmium, de nickel, d'antimoine, de cobalt, de fer, etc., sont ramenés à l'état de métal, avec production d'eau, quand on les chauffe dans l'hydrogène, à des températures plus ou moins élevées.

L'oxyde d'argent Ag^2O est déjà réduit à froid ; à 100° la réduction va plus vite, et elle est totale, ce qui permet de séparer l'hydrogène de gaz réducteurs qui lui sont mélangés (Colson) ⁽¹⁸⁵⁾. L'oxyde palladeux PdO est réduit à froid en donnant une vive incandescence ⁽¹⁸⁶⁾. Le chlorure palladeux Pd Cl^2 , sec ou dissous, est réduit à froid par l'hydrogène, comme d'ailleurs par l'oxyde de carbone ou le méthane ^(187 à 190).

Les solutions de nitrate d'argent sont réduites à froid, plus rapidement à chaud, par l'hydrogène gazeux ; la mise en liberté d'acide nitrique limite le dépôt d'argent, qui est produit d'ailleurs par l'hydrogène tout à fait pur, obtenu par électrolyse et passage sur du cuivre chauffé au rouge (Senderens) ^(191 à 194). Les solutions de permanganate de potassium sont lentement réduites par l'hydrogène gazeux. L'action est plus discutée pour les chlorures de platine, d'or, le chlorure ferrique, ainsi que pour le nitrate cuivrique, qui, d'après Russel, serait ramené à l'état de nitrite ^(189, 195 à 198).

L'anhydride iodique n'est pas réduit à 250° (Philipps) ⁽¹⁸⁹⁾.

ACTION DE L'HYDROGÈNE OCCLUS OU EN CONTACT AVEC DES MÉTAUX DIVISÉS. — L'hydrogène occlus par le palladium est plus actif que le gaz libre : il s'unit, même à l'obscurité, au chlore et à l'iode, et peut à froid se combiner avec l'oxygène (Böttger) ⁽¹⁹⁹⁾. Il réduit les chlorates en chlorures, les nitrates en nitrites et même en ammoniac, le chlorure mercurique en chlorure mercurieux, les sels ferriques en sels ferreux ; le ferricyanure de potassium est changé en ferrocyanure, l'indigo bleu est décoloré, l'anhydride sulfureux est transformé en acide sulfhydrique, l'anhydride arsénieux est réduit en arsenic (Gladstone et Tribe) ⁽²⁰⁰⁾. Le chlorure de benzoïle donne de l'aldéhyde benzoïque, la nitrobenzine fournit de l'aniline ⁽²⁰¹⁾.

Chim. (5)-21-876-1899. — ⁽¹⁸⁵⁾ GUNTZ. C. R. 133-1209-1901 ; 134-838-1902. — ⁽¹⁸⁴⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 24-884-1891. — ⁽¹⁸⁸⁾ A. COLSON. C. R. 130-350-1900. — ⁽¹⁸⁶⁾ WENHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 174-60-1874. — ⁽¹⁸⁷⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 76-255-1859. — ⁽¹⁸⁹⁾ FODOR. Z. Anal. Chem. 81-1885. — ⁽¹⁸⁹⁾ PHILIPPS. Am. Chem. J. 16-255. — ⁽¹⁹⁰⁾ E. D. CAMPBELL et E. B. HART. Am. Ch. J. 18-294-1896. — ⁽¹⁹¹⁾ LEEDS. Ber. Chem. Gesell. 1456-1876. — ⁽¹⁹²⁾ REICHARDT. Ar. der Pharm. 21-585-1883. — ⁽¹⁹³⁾ POLECK et TRÜMEL. Ber. Chem. Gesell. 2455-1883. — ⁽¹⁹⁴⁾ J. B. SENDERENS. B. Soc. Ch. 15-991-1896. — ⁽¹⁹⁸⁾ PELLET. C. R. 77-112-1873. — ⁽¹⁹⁶⁾ WANKLYN et COOPER. Ph. Mag. (5)-30-431-1890. — ⁽¹⁹⁷⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 146-263-1868. — ⁽¹⁹⁸⁾ RECKLINGSHAUSEN. Ber. Chem. Gesell. 2549-2828-1896. — ⁽¹⁹⁹⁾ BÖTTGER. Ber. Chem. Gesell. 1306-1873. — ⁽²⁰⁰⁾ GLADSTONE et TRIBE.

L'hydrogène occlus par le platine ou le cuivre peut aussi donner des effets analogues (Gladstone et Tribe)⁽²⁰⁰⁾, Cooke⁽²⁰²⁾.

L'hydrogène paraît donc exister dans ces métaux sous une forme immédiatement disponible pour la combinaison : c'est ce que Ramsay exprimait en disant qu'il s'y trouve à l'état atomique.

Il faut rapprocher de cette activité, celle que l'hydrogène gazeux manifeste au contact de certains métaux divisés, mousse ou noir de platine, nickel, cobalt, fer, cuivre réduits de leurs oxydes.

La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, dès la température ordinaire, est réalisée de suite au contact de mousse de platine, et dans ce cas la chaleur dégagée par l'occlusion des gaz dans le métal qui se trouve porté à l'incandescence suffit pour expliquer la réaction. La mousse de platine rend très rapide à 400° la combinaison de l'hydrogène avec l'iode. Elle peut provoquer immédiatement la réduction, par ce gaz, de l'oxyde azotique avec formation d'ammoniac (Kuhlmann)⁽²⁰³⁾.

Le nickel récemment réduit de son oxyde provoque une activité encore plus grande de l'hydrogène, et permet de réaliser la réaction de ce corps dans un grand nombre de cas, particulièrement en chimie organique, où il fournit ainsi une méthode très générale de réduction et d'hydrogénation (P. Sabatier et Senderens) : l'oxyde azoteux donne à froid de l'azote et de l'eau ; l'oxyde azotique, le peroxyde d'azote sont changés en ammoniac ; les oxydes du carbone sont transformés en méthane. Les dérivés nitrés gras ou aromatiques fournissent les amines correspondantes. Les carbures gras incomplets éthyléniques ou acétyléniques fixent, à température peu élevée, 2 ou 4 atomes d'hydrogène en donnant des carbures forméniques. Le benzène et les divers carbures aromatiques passent à l'état de carbures saturés cyclohexaniques, etc. Les aldéhydes et les cétones peuvent être facilement transformés en alcools. Le nickel n'est pas modifié, et peut servir indéfiniment à provoquer les mêmes réactions.

Le cobalt, le fer, le cuivre réduits agissent, par catalyse, de la même façon avec des activités plus ou moins restreintes. C'est à une occlusion temporaire, qui rend l'hydrogène actif, sans doute par la production intermédiaire d'hydrures très instables, qu'il convient d'attribuer ces divers effets⁽²⁰⁴⁾.

HYDROGÈNE NAISSANT. — Certains systèmes chimiques qui, considérés seuls, dégagent de l'hydrogène, peuvent se comporter comme hydrogénants, quand on les met en présence de matières réductibles ou capables de fixer de l'hydrogène : tout se passe comme si l'hydrogène dégagé par ces systèmes possédait une activité supérieure à celle du gaz libre : on l'a nommé hydrogène *naissant*. De tels systèmes sont réalisés par les métaux alcalins, leurs amalgames, ainsi que les amalgames de magnésium

Chem. N. 37-68-1878. — ⁽²⁰¹⁾ KOLBE et SAITZEFF. J. prakt. Chem. (2)-4-418-1871. — ⁽²⁰²⁾ COOKE. Chem. N. 58-105-1888. — ⁽²⁰³⁾ KUHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-272-1839. — ⁽²⁰⁴⁾ PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS. C. R. 124-1358-1897 ; 128-1173-1899 ; 130-1559-1628 et 1761-1900 ; 131-40-1900 ; 132-210-566 et 1254-1901 ; 133-321-1901 ; 134-514-689 et

ou aluminium au contact de l'eau (hydrogénation des aldéhydes et des cétones); le zinc, le fer ou l'étain avec les acides chlorhydrique, sulfurique ou acétique dilués (transformation des dérivés nitrés en amines), les solutions concentrées d'acide iodhydrique, qui se dissocient lentement en tube scellé de 150° à 275° (production de carbures saturés)⁽²⁰⁵⁾, etc.

Certains chimistes pensent que l'hydrogène possède, au moment où il se dégage, une activité plus grande, soit parce qu'il serait encore partiellement à l'état d'atomes libres, soit parce que, par suite de la chaleur dégagée par la réaction toujours exothermique qui le fournit, la vitesse cinétique de ses molécules serait d'abord plus grande. Au contraire, Berthelot considère que l'on a affaire à des systèmes réducteurs, où le dégagement d'hydrogène n'est qu'une réaction latérale, indépendante de l'action utile exercée : il y a d'ailleurs beaucoup de sources dites d'hydrogène naissant, solution d'anhydride sulfureux (hydrogénation des quinones), hydrates ferreux (hydrogénation de l'indigotine), sulphydrate d'ammonium (réduction de la nitrobenzine), qui ne dégagent jamais d'hydrogène et sont seulement, dans tous les cas, des systèmes réducteurs.

Caractères et analyse. — La présence de l'hydrogène dans un mélange gazeux peut être établie par son spectre de lignes. Le gaz, dirigé sur une colonne d'oxyde de cuivre, chauffé au rouge, donne lieu à une formation d'eau qui, en l'absence d'hydrures généralement faciles à caractériser, permet de conclure à la présence d'hydrogène libre. Le problème est plus délicat quand il est mélangé d'hydrocarbures, mais dans ce cas, on peut y affirmer son existence s'il y a plus de 2H²O produits pour 1 molécule d'anhydride carbonique.

L'oxyde d'argent, qui est réduit à froid et surtout à 100° par l'hydrogène et non par les hydrocarbures (Colson)⁽¹⁸⁵⁾, permet de caractériser l'hydrogène dans un tel mélange. La solution à 1 pour 100 de chlorure palladeux, qui est réduit à froid par l'hydrogène, est un réactif très sensible de ce gaz, qui permet d'en reconnaître 1/2000 dans un mélange (Philipps)⁽¹⁸⁹⁾. L'absorption, qui est totale en deux heures, peut servir à doser l'hydrogène (Campbell et Hart)⁽¹⁹⁰⁾.

En l'absence d'hydrocarbures et d'autres gaz combustibles, l'hydrogène est généralement dosé par combustion eudiométrique au moyen d'un excès d'oxygène : son volume est égal aux 2/3 de la contraction observée.

L'hydrogène combiné, par exemple dans les matières organiques, est évalué par combustion au moyen d'oxygène ou d'oxyde de cuivre, et mesure du poids d'eau formée.

Poids atomique. — Pendant longtemps, le poids atomique de l'hydrogène, qui est le plus petit de tous, a été pris pour unité. En posant ainsi H = 1, le poids atomique de l'oxygène déterminé par divers savants fut trouvé exactement égal à 16, et depuis lors un grand nombre de

1127-1902: 135-87 et 225-1902; 137-1903. — (205) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-20-302-

déterminations précises de poids atomiques ont été effectuées par rapport à ce poids 16 de l'oxygène, considéré comme bien établi. Des recherches entreprises depuis moins de vingt ans sur le rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène ont montré que ce rapport est réellement plus petit que 16 et, par suite, il fallait modifier presque tous les poids atomiques. On a décidé de maintenir pour l'oxygène le poids 16 : l'hydrogène doit donc avoir un poids atomique un peu supérieur à 1.

La valeur du rapport $\frac{O}{H}$ a été évaluée par diverses voies. La méthode de Dulong et Berzélius⁽²⁰⁶⁾, perfectionnée par Dumas⁽²⁰⁷⁾ en 1845, et suivie aussi par Erdmann et Marchand⁽²⁰⁸⁾, consistait à réduire par l'hydrogène un poids connu d'oxyde de cuivre : on pesait l'eau formée et le cuivre restant; l'hydrogène était évalué par différence. Keiser a suivi la même voie, mais en fournissant un poids connu d'hydrogène au moyen de palladium hydrogéné⁽²⁰⁹⁾, et par Cooke et Richards, qui employaient une masse connue d'hydrogène, chassée par un courant d'azote pur⁽²¹⁰⁾, ainsi que par Noyes, qui évaluait par oxydation consécutive la dose de cuivre réduit dans la réaction⁽²¹¹⁾.

D'autres déterminations ont été faites par lord Rayleigh⁽²¹²⁾ et par Morley⁽²¹³⁾, en combinant des poids connus des deux gaz, et analysant eudiométriquement le gaz qui reste; par Keiser en oxydant un poids connu d'hydrure de palladium⁽²¹⁴⁾; par Thomsen, en évaluant le poids d'hydrogène que l'aluminium dégage en se dissolvant dans la potasse, et pesant l'eau qui résulte de sa combustion⁽²¹⁵⁾.

La détermination du rapport peut résulter de la connaissance exacte des densités en tenant compte du léger accroissement de volume, d'environ 1/1000, qui accompagne le mélange de 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène (A. Leduc)⁽²¹⁶⁾.

Le tableau suivant réunit les diverses valeurs qui ont été trouvées pour le rapport $\frac{O}{H}$.

Berzélius et Dulong . . .	1820	16,02	Noyes	1891	15,898
Dumas	1843	16,00	Thomsen	1896	15,869
Erdmann et Marchand . . .	1843	16,00	Keiser	1897	15,879
Keiser	1887	15,949	Morley	1897	15,878
Cooke et Richards . . .	1888	15,953	Leduc	1899	15,878
Lord Rayleigh	1889	15,89			

Voir aussi Dittmar⁽²¹⁷⁾, Dittmar et Henderson⁽²¹⁸⁾, Clarke⁽²¹⁹⁾, Hinrichs⁽²²⁰⁾, Leduc⁽²²¹⁾.

1870. — ⁽²⁰⁶⁾ BERZÉLIUS et DULONG. An. Ch. Ph. (2)-15-586-1820. — ⁽²⁰⁷⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-8-189-1843. — ⁽²⁰⁸⁾ ERDMANN et MARCHAND. An. Ch. Ph. (3)-8-212-1843. — ⁽²⁰⁹⁾ KEISER. Ber. Chem. Gesell. 2523-1887. — ⁽²¹⁰⁾ COOKE et RICHARDS. Am. Ch. J. 10-191-1888. — ⁽²¹¹⁾ NOYES. Am. Ch. J. 11 et 12-441-1889; 13-354-1891. — ⁽²¹²⁾ LORD RAYLEIGH. Chem. N. 59-147-1889. — ⁽²¹³⁾ W. MORLEY. Z. Phys. Chem. 20-417-1890. — ⁽²¹⁴⁾ E. H. KEISER. Am. Ch. J. 20-735-1898. — ⁽²¹⁵⁾ J. THOMSEN. Z. An. Chem. 11-14-1896. — ⁽²¹⁶⁾ A. LEDUC. C. R. 128-1851-1899. — ⁽²¹⁷⁾ DITTMAR. Chem. N. 61-1890. — ⁽²¹⁸⁾ DITTMAR et HENDERSON. Chem. N. 67-1893. — ⁽²¹⁹⁾ CLARKE. Ph. Mag. (5)-12-101-1881. — ⁽²²⁰⁾ HINRICHS. C. R. 117-

On peut adopter le rapport 15,88, d'où se déduit pour le poids atomique de l'hydrogène 1,0075, ou pratiquement 1,01. La molécule H² pèse 2,02.

Classification et valence. — L'hydrogène, placé d'ordinaire en tête des métalloïdes, a été fréquemment rapproché des métaux, parce que, dans un très grand nombre de cas, il se substitue directement à ces derniers ou est remplacé par eux : la notion des acides et des sels repose sur cette conception, les acides étant les sels d'hydrogène.

Comme argument en faveur de la nature métallique de l'hydrogène, on invoquait le caractère métallique et instable de ses combinaisons avec les métaux alcalins, ainsi que certaines de ses propriétés physiques (conductibilité). Contrairement à cette notion, les hydrures définis alcalins (II. Moissan) et alcalino-terreux ont été depuis lors isolés sous forme de corps stables et d'aspect salin. Physiquement, l'hydrogène solide n'a rien de métallique et se rapproche de l'azote. Il constitue, en réalité, un corps simple d'individualité bien spéciale qui le met à part dans la classification. Aussi Mendéléeff l'a isolé dans la classification périodique. Quelques chimistes, Crookes, Ramsay, Ostwald, ont proposé de le placer en tête de la famille des halogènes, dont le différencient complètement sa grande affinité pour l'oxygène. Martin a voulu le placer en tête de la série des métaux alcalins ⁽²²²⁻²²³⁾. Moissan en forme avec l'hélium la première famille des métalloïdes.

La molécule d'hydrogène est diatomique. Sa valence a été prise pour unité dans l'évaluation des valences des divers éléments simples.

Applications. — L'hydrogène est employé pour gonfler les aérostats : il est six fois plus léger que le gaz d'éclairage et son emploi permet de réduire beaucoup le volume du ballon, ce qui le rend préférable pour l'aéronautique militaire.

Il a été employé pour l'éclairage à incandescence, mais on lui a substitué avantageusement le *gaz à l'eau* et le gaz de houille. Le chalumeau à hydrogène avec soufflerie d'air a été utilisé pour la soudure autogène des grands récipients de plomb et particulièrement des chambres servant à préparer l'acide sulfurique (Desbassins de Richemond) ⁽²²⁴⁾.

Dans les laboratoires, il est fréquemment employé pour obtenir les métaux par réduction de leurs oxydes.

PAUL SABATIER,

Correspondant de l'Institut,
Professeur à l'Université de Toulouse.

663-1893. — ⁽²²¹⁾ LEDUC. C. R. 116-383-1893. — ⁽²²²⁾ G. MARTIN. Chem. N. 84-154-1901. — ⁽²²³⁾ BOHUSLAV BRAUNER. Chem. N. 84-253-1901. — ⁽²²⁴⁾ PAYEN. Chim. Industr. 1-247.

HÉLIUM $\text{He} = 4$

Historique. — Pendant l'éclipse totale du 18 août 1868, plusieurs savants, Janssen, Rayet, Norman Lockyer, Secchi, etc., observèrent pour la première fois que les protubérances solaires donnent un spectre formé de raies brillantes, parmi lesquelles, à côté de celles de l'hydrogène, se montre une raie jaune d'un grand éclat, très voisine de la raie D du sodium, mais simple et un peu plus réfrangible. Norman Lockyer en attribua la cause à la présence dans l'atmosphère solaire d'un élément encore inconnu, qu'il désigna sous le nom d'hélium⁽¹⁾.

En 1882, la même raie fut signalée par Palmieri dans un produit issu de la lave du Vésuve⁽²⁾. La clévéite, minéral, découvert en Norvège, qui renferme de l'uranium, du plomb et diverses terres rares, dégage par calcination un certain volume de gaz que Hillebrand indiqua être de l'azote⁽³⁾. En 1895 Ramsay, espérant y rencontrer de l'argon, élimina l'azote en produisant, dans le mélange de ce gaz avec un excès d'oxygène, une série d'étincelles en présence de soude caustique, et il obtint un résidu gazeux dont le spectre montrait, parmi d'autres raies, la raie jaune de l'hélium hypothétique de Lockyer⁽⁴⁾. De son côté, Clève arriva au même résultat⁽⁵⁾. L'hélium put être isolé, et, depuis lors, il a été retrouvé dans un assez grand nombre de produits minéraux naturels, et même dans l'atmosphère.

État naturel. — L'hélium existe dans divers minéraux, dont la plupart contiennent de l'uranium et des métaux rares, yttrium, thorium, etc. : ces minéraux comprennent la clévéite, l'yttrantalite, la fergusonite, l'orangite, l'œschinite, la bröggerite, l'éliasite, la gunnite, le pyrochlor, la polycrase, le xénotime, l'uranite, la monazite, etc.^(6,8). Ces minéraux dégagent de l'hélium quand on les chauffe au rouge, seuls ou avec du bisulfate de potassium, sous pression réduite ; quelques-uns deviennent incandescents pendant ce dégagement (Ramsay et Travers, Thomsen)⁽⁹⁾. L'hélium s'y trouve contenu sous une forme qu'il est encore fort difficile de préciser⁽¹⁰⁾.

Le fer météorique d'Augusta County (États-Unis) contenait de l'hélium⁽¹¹⁾. La présence de ce gaz a été constatée dans les gaz dégagés par un certain nombre de sources minérales, où il existe seul (source des

(1) NORMAN LOCKYER. Proc. Roy. Soc. 17-91-1868. — (2) PALMIERI. Acad. de Naples. 20-233-1882. — (3) HILLEBRAND. Bull. U. S. A. Geolog. Survey. 78-43-1891. — (4) BERTHELOT. C. R. 120-660-1895. — (5) CLÈVE. C. R. 120-834-1895. — (6) W. RAMSAY, J. N. COLLIE et M. TRAVERS. Chem. N. 67-217-1895. — (7) TCHERNIAK. J. Soc. Ch. Russe 29-295-1897. — (8) THOMSEN. Z. phys. Chem. 25-112-1898. — (9) RAMSAY et TRAVERS. Chem. N. 77-64-1898. — (10) TILDEN. Proc. Roy. Soc. 19-1549. — (11) RAMSAY. C. R. 120-1049-1895. — (12) CH. BOU-

Bois, à Cauterets)⁽¹²⁾ ou, le plus souvent, à côté d'argon (sources de Bath⁽¹³⁾, de Wildbad⁽¹⁴⁾, de la Raillère à Cauterets⁽¹⁵⁾, d'Eaux-Bonnes, source Vieille⁽¹⁶⁾, de Maizières, dans la Côte-d'Or), où le gaz dégagé est de l'azote associé avec une proportion d'argon et d'hélium qui atteignent ensemble 10 pour 100 du volume total⁽¹⁶⁾. Les fumerolles des *suffioni* de Toscane renferment jusqu'à 1 pour 100 d'hélium⁽¹⁷⁾.

L'air atmosphérique contient une très petite quantité d'hélium, qui se retrouve, à côté d'hydrogène, dans les parties les plus volatiles de l'air liquéfié (Liveing et Dewar)⁽¹⁸⁾. L'air dissous dans les eaux naturelles de surface, eau de Seine, eau de mer, ne renferme que des traces douces d'hélium (Troost et Ouvrard)⁽¹⁹⁾.

L'hélium existe, à côté d'hydrogène, dans le soleil et dans beaucoup d'étoiles⁽²⁰⁾.

Préparation. — On part de la clévéite, de la bröggerite, ou de l'yttrantalite. Le minerai pulvérisé est placé dans un réservoir en verre dur de Bohême, où on fait le vide avec un aspirateur à mercure ; ensuite, on chauffe au rouge jusqu'au ramollissement du verre ; les gaz, extraits par l'aspirateur, sont débarrassés de la vapeur d'eau, de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène sulfuré (dans le cas de la bröggerite), en passant sur de la chaux sodée et sur de l'anhydride phosphorique. Ils renferment de l'hydrogène, de l'azote, de l'hélium, et parfois un peu d'hydrocarbures. En les faisant circuler sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, puis à plusieurs reprises sur un mélange chauffé au rouge de chaux et de magnésium (calcium divisé), puis de nouveau sur la chaux sodée et sur l'anhydride phosphorique, on enlève l'hydrogène, les hydrocarbures et l'azote. La pureté du gaz est vérifiée par l'examen de son spectre sous pression réduite dans le tube de Plücker (Ramsay, Collie et Travers)⁽²¹⁾.

Pour séparer l'hélium de l'argon et du crypton qu'il contient en général en certaine proportion, le seul procédé consiste à refroidir le mélange au moyen d'hydrogène liquide qui les condense en liquides dont la tension est très faible au-dessous de -252° , sans liquéfier l'hélium (Travers et Jaquerod)⁽²¹⁾.

Propriétés physiques. — L'hélium est un gaz incolore, sans odeur ni saveur appréciables. Sa densité, mesurée sur le gaz de la clévéite, par Langlet, fut trouvée de 2,02 par rapport à l'hydrogène⁽²²⁾. Évaluée ultérieurement avec du gaz purifié par les méthodes chimiques, la densité fut trouvée égale à 2,155 (Ramsay, Collie, Travers)⁽²²⁾. L'opi-

CHARB. C. R. 121-502-1895. — (13) LORD RAYLEIGH. Chem. N. 75, 247, 1896. — (14) H. KAYSER. Chem. Zeit. 19-1549. — (15) CH. MOUREU. B. Soc. Chim. (3)-29-204-1905. — (16) CH. MOUREU. C. R. 121-819-1895. — (17) R. NASINI et F. ANDERLINI. Gaz. Ch. It. 28-81. — (18) S. D. LIVEING et J. DEWAR. An. Ch. Ph. (7)-22-482-1901. — (19) L. TROOST et OUVRARD. C. R. 121-798-1895. — (20) NORMANN LOCKYER. C. R. 121-546-1895. — (21) M. W. TRAVERS et A. JAQUEROD. Chem. N. 86-61-1902. — (22) CLÈVE. C. R. 120-1212-1895. — (23) RUNGE et PASCHEN.

nion ayant été avancée ⁽²⁵⁾ que l'hélium pourrait être un mélange de deux gaz différents, Ramsay et Collie lui appliquèrent le procédé de séparation par diffusion au travers de tuyaux de pipe ⁽²⁴⁾. Après 1500 diffusions successives appliquées à environ 2 litres de gaz préparé aussi pur que possible, ils le séparèrent en deux fractions : l'une plus lourde montrait, au spectroscope, la présence d'argon ; l'autre, dont la densité ne changeait plus par de nouvelles diffusions, était de l'hélium pur ; sa densité est 1,98 par rapport à l'hydrogène, ou 0,137 par rapport à l'air.

Le coefficient de dilatation entre 0° et 100° est peu différent de celui de l'air (Kuenen et Randall) ⁽²⁵⁾.

La vitesse de diffusion de l'hélium est plus forte que celle qui correspond à sa densité (Ramsay et Collie). L'hélium est très peu soluble dans l'eau : 1 volume de ce liquide absorbe sous 760 millimètres :

A	0°	5°	10°	20°	30°	50°	Vol. d'hélium.
	0,01500	0,01460	0,01442	0,01386	0,01582	0,01404	—
							—
							—
							—
							—

Il y a un minimum de solubilité vers 25° ⁽²⁶⁾. Il est très peu soluble dans l'alcool, le benzène, etc.

La vitesse du son, mesurée dans l'hélium de densité 2,155, a conduit, pour la valeur du rapport $\frac{C_p}{C_v}$, à 1,652, valeur peu différente de 1,66, qui correspond aux gaz monoatomiques, où le travail interne d'échauffement à volume constant est nul. On en déduit que la molécule d'hélium est monoatomique (Ramsay) ⁽²⁷⁾. La chaleur spécifique moléculaire à volume constant est 3,07 ; celle à pression constante 5,07.

L'hélium est le moins réfringent de tous les gaz connus (Rayleigh). Le mélange d'hélium et de volume égal d'hydrogène possède un pouvoir réfringent qui est de 3 pour 100 plus faible que celui qu'on pourrait calculer par la loi des mélanges (Ramsay et Travers) ⁽²⁸⁾.

Le spectre de l'hélium a été étudié par divers savants, Crookes ⁽²⁹⁾, Norman Lockyer, Runge et Paschen ⁽³⁰⁾, Braun, Liveing et Dewar ⁽³⁰⁾. Il comprend un assez grand nombre de raies brillantes, dont les plus caractéristiques sont les suivantes (longueurs d'onde exprimées en millièmes de millimètre) :

Rouge	667,8	Bleue	447,1
Jaune très intense	587,6	Indigo	438,6
Verte	501,6	Indigo	425,8
Verte	492,2	Violette	401,2
Bleue	471,3		

Sitz. Akad. Wien. 639-1895. — ⁽²⁴⁾ W. RAMSAY et J. N. COLLIE. C. R. 123-214-1896 ; An. Ch. Ph. (7)-13-461 ; Proc. Roy. Soc. 60-206 ; 62-5161. — ⁽²⁵⁾ KUENEN et RANDALL. Proc. Roy. Soc. 59-198. — ⁽²⁶⁾ TADEUSZ-ESTREICHER. Z. phys. Chem. 31-176-1899. — ⁽²⁷⁾ RAMSAY. An. Ch. Ph. (7)-13-476. — ⁽²⁸⁾ W. RAMSAY et M. W. TRAVERS. Proc. Roy. Soc. 62-225-1897. — ⁽²⁹⁾ W. CROOKES. Chem. N. 71-151 et 72-87-1895. — ⁽³⁰⁾ G. D. LIVEING et J. DEWAR. An.

Ces raies sont accompagnées d'un certain nombre d'autres qui changent selon l'origine de l'hélium examiné, et qui tiennent sans doute à la présence de matières diverses (Crookes).

La liquéfaction de l'hélium n'a pas encore été atteinte : de l'hélium comprimé à 60 atmosphères, dans un vase refroidi à 13° absolu (— 260°) par de l'hydrogène partiellement solide, ne s'y est pas liquéfié : il est donc actuellement le seul gaz qui n'ait pas été amené à l'état liquide. Les analogies permettent de prévoir que le point critique de l'hélium est voisin de 10° absolu; son point d'ébullition s'écartera peu de 6° absolu, soit — 267° (Travers et Jaquerod) ⁽²¹⁾.

Propriétés chimiques. — Ramsay et Collie ont vainement essayé de réaliser une combinaison de l'hélium avec un autre élément quelconque ⁽⁵²⁾. Pourtant, d'après Berthelot, l'action prolongée de l'effluve sur un mélange d'hélium et de benzène, ou de sulfure de carbone, produit des matières condensées, où entre une certaine proportion d'hélium ⁽⁵³⁾. D'après Troost et Ouvrard, l'hélium, maintenu dans un tube de Plücker à électrodes de magnésium, et soumis à de fortes décharges, est absorbé peu à peu par le métal ⁽⁴⁹⁾. Le platine donne lieu à un phénomène similaire (Travers) ⁽⁵⁴⁾; l'hélium absorbé peut d'ailleurs être dégagé par l'action de la chaleur rouge, la fixation étant sans doute analogue à l'occlusion de l'hydrogène par les métaux.

Poids atomique. — D'après la valeur du rapport $\frac{C_p}{C_v}$, l'hélium possède une molécule monoatomique; par suite, son poids atomique est égal au poids moléculaire, c'est-à-dire au double de sa densité par rapport à l'hydrogène, 1,98. Il est donc 3,96, nombre très voisin de 4.

Dans la classification naturelle périodique, l'hélium vient se placer, d'après Ramsay, entre l'hydrogène et le lithium ⁽⁵⁵⁾, et forme le point de départ d'une famille très naturelle de gaz, dont les termes successifs sont l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon, tous découverts dans l'air atmosphérique ⁽⁵⁶⁾.

PAUL SABATIER,
Correspondant de l'Institut
Professeur à l'Université de Toulouse.

Ch. Ph. (7)-22-482-1901. — ⁽⁵¹⁾ DEWAR. Chem. N. 73-40-1896. — ⁽⁵²⁾ RAMSAY et COLLIE. Proc. Roy. Soc. 60-55. — ⁽⁵³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-44-154. — ⁽⁵⁴⁾ M. TRAVERS. Proc. Roy. Soc. 60-449. — ⁽⁵⁵⁾ RAMSAY. Ber. Chem. Gesell. 31-3114-1898. — ⁽⁵⁶⁾ RAMSAY. Confér. mai 1902; Bull. Soc. Chim. 1902.

FLUOR $F=19$

État naturel. — Le fluor est l'élément le plus actif de la chimie, aussi ne se rencontre-t-il dans la nature qu'à l'état de combinaison; toutefois sa présence à l'état libre a été signalée exceptionnellement par Becquerel et Moissan⁽¹⁾ dans la fluorine de Quincié (Saône). Quelques auteurs avaient déjà observé que certains échantillons de fluorine émettaient parfois au moment de leur pulvérisation, une odeur pénétrante particulière, rappelant celle de l'ozone ou des composés oxygénés du chlore. Diverses hypothèses furent émises sur la nature de ce dégagement gazeux odorant, qui fut considéré tour à tour comme étant dû à l'acide hypochloreux⁽²⁾, à l'ozone^(3,4,5), ou même à du fluor, soit libre⁽⁷⁾, soit qu'il provint de la dissociation d'un perfluorure⁽⁸⁾. Les expériences de Becquerel et Moissan ne laissent subsister aucun doute sur ce sujet, et le fluor libre a été nettement caractérisé. Depuis, Lebeau⁽⁹⁾ a également retrouvé du fluor libre dans des inclusions, de couleur foncée, de l'émeraude de Chanteloube (Haute-Vienne).

Les véritables minerais de fluor sont la fluorine CaF^2 et la cryolithe $Al^3F^6.6NaF$. On rencontre encore cet élément comme principe constituant d'un assez grand nombre d'espèces minérales beaucoup moins abondantes telles que la fluocérine, la basicérine, l'ytrocérite, la topaze, etc.... Le fluor se trouve en petite quantité dans les apatites et dans les différentes variétés de phosphates naturels. Sa présence a été également signalée dans beaucoup de minéraux silicatés. Quelques eaux minérales^(10 à 25) contiennent une petite quantité de fluorures solubles. L'une des plus riches en fluor serait celle de Gerez (Portugal), qui renfermerait 22 à 25 milligrammes de fluorures alcalins par litre⁽²⁵⁾.

A l'état de fluorure de calcium, le fluor existe dans les os fossiles, où il fut déjà signalé en 1806 par Proust⁽²⁶⁾ et par Delamétherie⁽²⁷⁾. Ce fait a été confirmé par différents auteurs, et le fluor a été rencontré ensuite dans les

(1) BECQUEREL et MOISSAN. C. R. **111**-669-1890. — (2) SCHAFFHÜTL. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-344-1843. — (3) SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. **41**-725-1860. — (4) SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **74**-325-1858; **83**-95-1861. — (5) MEISSNER. Untersuchungen über der Sauerstoff. Hanovre 1863. — (6) WYROUBOFF. B. Soc. Ch. (2)-**5**-554-1866. — (7) KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. **11**-16-1855. — (8) LÖW. Ber. Chem. Gesell. **14**-1144-1881. — (9) LEBEAU. C. R. **121**-601-1895. — (10) WILSON. Am. J. Sc. (2)-**9**-118-1850. — (11) BOUQUET. An. Ch. Ph. (3)-**42**-278-1854. — (12) NICHLÈS. C. R. **44**-783-1857. — (13) H. MÈNE. C. R. **50**-731-1860. — (14) GOUVENAIN. C. R. **76**-1065-1873. — (15) WILLM. C. R. **90**-650-1880. — (16) MONHEIM. J. prakt. Chem. **85**-100-1862. — (17) WILDENSTEIN. Jahresb. 810-1862. — (18) MARCRAND. J. Pharm. Ch. (3)-**38**-150-1860. — (19) MÈNE. C. R. **50**-731-1860. — (20) CASARES. Z. anorg. Chem. **34**-546-1895. — (21) CARLES. J. Pharm. Ch. (6)-**8**-566-1898. — (22) PARMENTIER. C. R. **128**-1100 et 1409-1899. — (23) LEPIERRE. C. R. **128**-1289-1899. — (24) SESTINI. L'Orosi, **19**-253-1896. — (25) BONJEAN. B. Soc. Ch. (5)-**23**-405-1900. — (26) PROUST. J. Phys. **42**-224-1806. — (27) DELAMÉTHÉRIE. J. Phys. **42**-225-

os des animaux vivants^(38 à 42). Carnot⁽⁴³⁾ trouve dans les os modernes 0,20 à 0,65 de fluorure de calcium et 0,88 à 6,21 dans les os fossiles. La proportion de fluorure de calcium est d'autant plus grande, que les fossiles appartiennent à une époque géologique plus ancienne. L'émail des dents^(44 à 49) renferme également du fluorure de calcium, 0,65 à 1,40 pour 100 d'après Wrampelmeyer⁽⁴⁹⁾. La présence de ce fluorure a été encore caractérisée dans diverses autres parties de l'organisme animal et particulièrement dans le cerveau⁽⁵⁰⁾, dans le sang^(51 à 55 bis) et dans le lait⁽⁵⁵⁾. Dans le règne végétal, on en trouve également dans les cendres des végétaux^(54 à 57), notamment dans celles des graminées⁽⁵⁸⁾. Les fluorures avaient d'ailleurs été décelés déjà dans les bois fossiles et dans la houille^(58-9 et 49).

La diffusion du fluor dans les trois règnes a donc été nettement constatée par de nombreux savants. Son rôle dans l'organisme n'a pu encore être défini; au contraire, son action minéralisatrice a été mise en évidence dans un très grand nombre de phénomènes naturels, et utilisée fréquemment dans les synthèses minéralogiques. C'est par l'action de ses composés gazeux, fluorure de bore, fluorures de phosphore, fluorure de silicium, acide fluorhydrique, qu'il semble être intervenu dans la plupart des cas. Daubrée⁽⁶⁰⁾ a fait, de sa présence dans les minéraux, la caractéristique de tout un groupe de filons de formation comparable, qu'il a désignés sous le nom de filons fluorifères.

Historique. — La fluorine fut le premier minéral fluoré connu. Basile Valentin et Agricola⁽⁶¹⁾ mentionnent son application comme fondant dans les opérations métallurgiques. Mais c'est seulement après la préparation de l'acide fluorhydrique par Scheele⁽⁶²⁾ que commence l'étude chimique des composés du fluor. L'acide fluorique de Scheele fut d'abord considéré comme un composé oxygéné. En 1810, Ampère⁽⁶³⁾ émit l'opinion que ce corps pouvait être comparé à l'acide chlorhy-

1806. — ⁽²⁸⁾ DAUBENY. Ph. Mag. 25-122-1844. — ⁽²⁹⁾ MIDDLETON. Ph. Mag. 25-260-1844. — ⁽³⁰⁾ SMITH. Am. J. Sc. (1)-48-99-1845. — ⁽³¹⁾ WILSON. Am. J. Sc. (2)-2-114-1846. — ⁽³²⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 77-267-1849. — ⁽³³⁾ CLAUS. Jahrb. 980-1852. — ⁽³⁴⁾ GREENE. Jahrb. 615-1853. — ⁽³⁵⁾ GÖBEL. Jahrb. 549-1862. — ⁽³⁶⁾ CHEVREUL. C. R. 63-402-1866. — ⁽³⁷⁾ BAUMERT. Jahrb. 595-1851. — ⁽³⁸⁾ ZALESKY. Jahrb. 757-1866. — ⁽³⁹⁾ FREY. An. Ch. Ph. (3)-47-5-1856. — ⁽⁴⁰⁾ GIRARDIN et PREISSER. An. Ch. Ph. (3)-9-370-1843. — ⁽⁴¹⁾ GABRIEL. Z. anal. Chem. 34-522-1892. — ⁽⁴²⁾ VAN BEMMEL. Z. anorg. Chem. 15-84-1901. — ⁽⁴³⁾ CARNOT. C. R. 114-1189 et 115-246-1892. — ⁽⁴⁴⁾ ORTO MEYER. Z. anorg. Chem. 111-1891. — ⁽⁴⁵⁾ HOPPE. Jahrb. 547-1862. — ⁽⁴⁶⁾ WICKE. An. Pharm. Chem. Lieb. 90-100-1854. — ⁽⁴⁷⁾ JOBLBAUER. Z. Biolog. 41-487-1901. — ⁽⁴⁸⁾ HEMPEL. Chem. Centr. Bl. 2-378-1900. — ⁽⁴⁹⁾ WRAMPELMEYER. Z. anal. Chem. 32-342-1893. — ⁽⁵⁰⁾ HORSFORD. An. Chem. Pharm. Lieb. 149-202-1869. — ⁽⁵¹⁾ REES. Ph. Mag. (3)-15-558-1859. — ⁽⁵²⁾ TAMMANN. J. Pharm. Ch. (5)-18-109-1888. — ⁽⁵³⁾ NICKLÈS. C. R. 43-885-1856. — ^(53 bis) Aso. B. of the College of Agricult. Tokio. 5-187-1902; Ch. Centr. Bl. 73-1531-1902. — ⁽⁵⁴⁾ WILSON. J. prakt. Chem. 57-246-1852. — ⁽⁵⁵⁾ HORSTMAN. An. Ph. Chem. Pogg. 111-559-1860. — ⁽⁵⁶⁾ NICKLÈS. An. Ch. Ph. (3)-53-453-1858. — ⁽⁵⁷⁾ Ost. Ber. Chem. Gesell. 26-151-1893. — ⁽⁵⁸⁾ PRIPSON. C. R. 115-473-1892. — ⁽⁵⁹⁾ ROGERS. Am. J. Sc. (2)-2-124-1846. — ⁽⁶⁰⁾ DAUBRÉE. Géologie expérimentale 1879. — ⁽⁶¹⁾ AGRICOLA. Bermannus sine de re metallica publié dans le recueil intitulé: De ortu et causis subterraneorum, etc. Bâle. 458-1558. — ⁽⁶²⁾ SCHEELÉ. J. Ph. Ch. Nat. 2-473-1771. —

drique, c'est-à-dire qu'il devait résulter de la combinaison de l'hydrogène avec un élément analogue au chlore qu'il désigna sous le nom de fluorine. Il soumit cette hypothèse à Humphry Davy, qui entreprit alors des recherches dans le but d'isoler ce nouveau corps simple, après avoir préalablement démontré que, conformément aux prévisions de son illustre collègue français, l'acide fluorique était exempt d'oxygène⁽⁶⁴⁾.

Les recherches de Davy forment deux séries distinctes. Les unes eurent pour objet d'appliquer à la décomposition de l'acide fluorhydrique sa méthode d'électrolyse, qui lui avait fourni de si brillants résultats; les autres, d'ordre purement chimique, consistaient dans l'étude de l'action exercée par le chlore sur les fluorures. Il fit un très grand nombre d'expériences, à la suite desquelles il fut conduit à penser que le fluor devait posséder une activité chimique plus grande que celle des corps simples déjà connus. Les nombreuses tentatives, tout aussi infructueuses, qui furent faites depuis, étaient basées sur les mêmes idées. Elles comprennent des recherches ayant eu pour but de libérer le fluor des fluorures par l'action du chlore, du brome ou de l'iode sur ces composés^(65 à 71), et aussi des essais d'électrolyse de l'acide fluorhydrique ou des fluorures métalliques^(65, 67 et 71). Citons encore les réactions poursuivies en vue d'obtenir le fluor par voie d'oxydation, réactions analogues à celle qui permet de préparer le chlore^(72 à 76) et l'étude de la décomposition de quelques composés perfluorés de Brauner⁽⁷⁷⁾.

En 1884, Moissan⁽⁷⁸⁾ commença la publication d'un ensemble de recherches sur l'isolement du fluor, comprenant quatre groupes distincts : 1° Action de l'étincelle d'induction sur quelques gaz fluorés. 2° Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore et de silicium. 3° Électrolyse du fluorure d'arsenic. 4° Électrolyse de l'acide fluorhydrique. Cette dernière étude le conduisit à la préparation du fluor, qui fut isolé pour la première fois le 26 juin 1886⁽⁷⁹⁾.

Préparation. — L'acide fluorhydrique, rigoureusement anhydre, ne conduit pas l'électricité, ainsi que l'ont observé divers expérimentateurs. Moissan, qui fit la même constatation, parvint à le rendre conducteur en y dissolvant du fluorhydrate de fluorure de potassium. Grâce à l'intervention de ce sel, un courant électrique, d'intensité suffisante, peut produire la décomposition de l'acide avec dégagement d'hydrogène au pôle négatif

(65) AMPÈRE. *An. Ch. Ph.* (6)-4-5-1885. — (64) DAVY. *An. Ch. Ph.* (1)-88-271-1813; *Ph. T. Roy. Soc.* 103-265-1815; *Ph. T. Roy. Soc.* 104-62-1814. — (63) FLEMING. *An. Ch. Ph.* (3)-47-5-1856. — (66) AIMÉ. *An. Ch. Ph.* (2)-55-443-1854. — (67) G.-J. KNOX et TH. KNOX. *Ph. Mag.* 9-107-1836; *Proc. Roy. Irish Academy* 1-54-1841. — (68) LOUYET. *C. R.* 23-960-1846 et 24-454-1847. — (69) KAMMERER. *J. prakt. Chem.* 85-452-1862. — (70) PFAUNDLER. *Sitz. Akad. Wien.* 46-258-1865. — (71) GORE. *Ph. T. Roy. Soc.* 160-227-1870 et 161-321-1871. — (72) BAURMONT. *C. R.* 2-421-1856. — (73) H. REINSCH. *Neues Jahrbuch für Pharmacie.* 12-1-1859. — (74) PHIPSON. *Chem. N.* 4-215-1861. — (75) PRAT. *C. R.* 64-315 et 511-1867. — (76) GILLIS. *Z. Chem. Ph. Math.* (2)-4-660-1868. — (77) BRAUNER. *J. Chem. Soc.* 41-68-1882 et 65-595-1894. — (78) MOISSAN. *An. Ch. Ph.* (6)-12-472-1887. — (79) MOISSAN. *C. R.* 102-1543 et 103-

et de fluor au pôle positif. L'appareil primitivement employé par Moissan était en platine; des recherches plus récentes lui ont permis de remplacer ce métal coûteux par le cuivre ⁽⁸⁰⁾.

L'électrolyseur (fig. 1) se compose d'un tube en U en cuivre, de

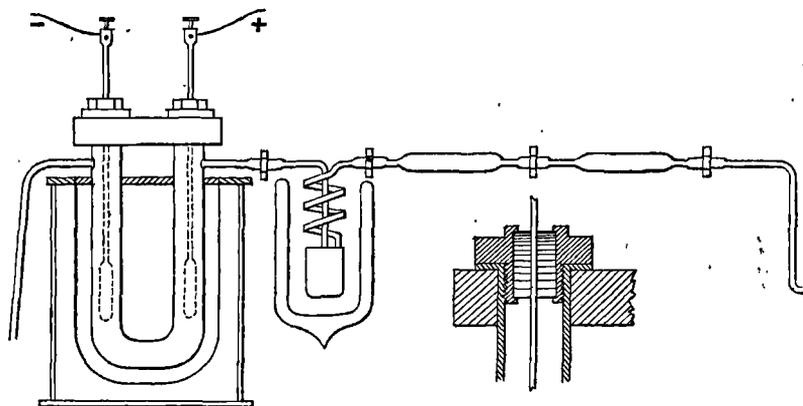


Fig. 1. — Appareil pour la préparation du fluor.

500^{cc} de capacité, dans lequel on introduit 200^{cc} d'acide fluorhydrique anhydre et 60 gr. de fluorhydrate de fluorure de potassium. Chacune des branches de ce tube est fermée à l'aide d'un bouchon à vis dans lequel est serti un cylindre de fluorine traversé lui-même par une électrode en platine. Cette électrode est terminée en forme de massue, et pénètre à une petite distance de la courbure du tube. Ce dernier porte en outre sur chaque branche un tube à dégagement. Celui qui communique avec l'atmosphère sert au départ de l'hydrogène; l'autre est relié à un serpentin de cuivre refroidi à -80° puis à une série de tubes renfermant du fluorure de sodium sec ⁽⁸¹⁾. Ces appareils ont pour but de retenir l'acide fluorhydrique entraîné par le courant de fluor. Les joints sont obtenus à l'aide du serrage, au moyen d'un écrou, d'ajutages tronconiques qui viennent écraser de petites rondelles de plomb.

La mise en marche d'une expérience exige la préparation préalable de l'acide fluorhydrique anhydre. Cette opération sera décrite plus loin, dans le chapitre concernant ce composé.

L'acide fluorhydrique (PE : $19^{\circ},4$) est refroidi énergiquement et versé aussi rapidement que possible dans le tube en U, qui est lui-même à la température de -50° . On ajoute ensuite le fluorhydrate de fluorure de potassium par petites portions. On ferme l'appareil, et l'on ajuste les différentes parties, puis on fixe sur les électrodes les fils conducteurs permettant de faire passer le courant. Après quelques minutes, le fluor se dégage très régulièrement. Avec un courant de 50 volts et de 15 ampères, on

202-256-1886; Le fluor et ses composés. Steinheil 1899. — ⁽⁸⁰⁾ MOISSAN. C. R. 128-1545-1899, — ⁽⁸¹⁾ MOISSAN. C. R. 109-861-1889. — ⁽⁸²⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-224-1891. —

obtient un rendement d'environ 5 litres par heure. En maintenant le serpentín de cuivre à -80° et en employant deux ou trois ampoules à fluorure de sodium, le fluor dégagé est pur et complètement débarrassé d'acide fluorhydrique. On peut le recueillir par déplacement et même le conserver dans des flacons en verre très propres et bien secs.

Les réactions accomplies dans cette électrolyse sont assez complexes. Elles ne comprennent pas seulement la décomposition de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium, mais le platine de l'électrode positive intervient aussi. On constate en effet que cette électrode est assez rapidement corrodée et qu'une petite quantité de platine entre en solution, en même temps qu'il se dépose au fond du tube un composé de platine, de potassium et de fluor ou d'acide fluorhydrique⁽⁸²⁾.

C. Poulenc et M. Meslans^(82 a) ont étudié la préparation du fluor au point de vue industriel. Ils ont décrit un appareil en cuivre dans lequel ils ont substitué au tube en U de Moissan un dispositif à diaphragme. Ce dernier est constitué par une paroi de cuivre perforée, qui, au début de l'électrolyse, se recouvre d'une couche isolante de fluorure de cuivre. L'anode est en platine mais refroidie intérieurement. Elle est fixée sur cuivre et placée de telle sorte que le fluor, une fois libéré, n'est plus en contact qu'avec des parois de cuivre. L'isolement des différentes parties de l'appareil est obtenu avec le caoutchouc.

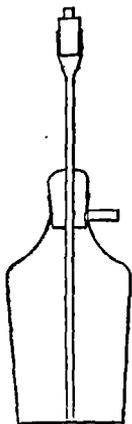


Fig. 2. — Flacon en platine pour la densité du fluor.

Propriétés physiques. — 1° Fluor gazeux. —

Le fluor est un gaz coloré : sous une épaisseur de 1 mètre, il possède une couleur jaune verdâtre, plus faible que celle du chlore. La teinte s'approche davantage du jaune⁽⁸³⁾.

La densité de cet élément a été trouvée égale à 1,26⁽⁸⁴⁾. La densité calculée pour $F = 19,05$ est 1,514. Brauner⁽⁸⁵⁾ attribue cette différence à l'existence d'un mélange d'atome F et de molécules F_2 . La détermination de cette densité a été faite par Moissan au moyen d'un flacon de platine muni d'un dispositif rappelant l'appareil de Chancel (fig. 2).

Le coefficient de dilatation du fluor gazeux, calculé par Sperber⁽⁸⁶⁾, serait 0,000504.

Le spectre d'émission du fluor a été étudié par Moissan⁽⁸⁵⁾ qui a reconnu 13 raies placées dans la partie rouge du spectre. Les spectres observés et comparés étaient produits par l'étincelle électrique jaillissant entre des électrodes d'or ou de platine au sein du fluor ou d'un composé fluoré gazeux, tel que le fluorure de silicium, le tétrafluorure de carbone, le trifluorure de phosphore, etc.... Salet⁽⁸⁷⁾ avait antérieurement, par la comparaison des spectres du chlorure et du fluorure de sili-

(82 a) C. POULENC et MESLANS. Revue générale de l'acétylène 250-1900. — (83) MOISSAN. C. R. 109-937-1889. — (84) MOISSAN. C. R. 109-861-1889. — (85) BRAUNER. Z. anorg. Chem. 7-1-1894. — (86) SPERBER. Z. anorg. Chem. 14-164-374-1897. — (87) SALET. Ar. Ch. Ph. (4)-28-

cium, attribué 5 raies au spectre du fluor. Elles concordent sensiblement avec celles déterminées par Moissan.

2° Fluor liquide. — Le fluor se liquéfie par son passage dans un tube de verre maintenu dans l'air liquide bouillant, sous pression normale. Si le tube est plongé dans l'oxygène liquéfié, la liquéfaction n'a plus lieu, que si ce dernier bout sous pression réduite (52^{cm},5 de mercure). Le point d'ébullition est voisin de -187° . La solidification du fluor ne s'effectue pas à -210° . La densité approchée du fluor liquide est 1,14 à -200° . En se servant de cette donnée et après corrections, Ramsay et Drugmann⁽⁸⁸⁾ ont calculé $D = 1,10$. Pour un abaissement de température de -187° à -210° , ce corps subit une diminution de volume de 1/14.

Le fluor liquide n'est pas magnétique, il ne possède point de spectre d'absorption pour une épaisseur de 1 centimètre. Sa constante capillaire est plus faible que celle de l'oxygène liquide. Toutes ces déterminations ont été faites par Moissan et Dewar⁽⁸⁹⁾.

3° Fluor solide. — La solidification du fluor a été produite récemment par Moissan et Dewar^(89 a). Le fluor gazeux était emprisonné dans un tube de verre scellé, terminé à l'une de ses extrémités par une partie plus étroite que l'on plongeait dans l'hydrogène liquide. Le fluor se condensait rapidement à l'état liquide, puis prenait l'état solide. En maintenant le tube dans l'hydrogène liquide un temps suffisant pour que la matière atteigne la température de 20°,5 absolus, le fluor solide devenait blanc. Ce phénomène de décoloration est identique à celui que l'on observe pour le chlore, le brome et le soufre. Le point de fusion du fluor est voisin de 40° absolus, c'est-à-dire de -253° du thermomètre centigrade. Le rapport de la température de fusion à celle de l'ébullition est un peu plus faible que les rapports correspondants pour le chlore et le brome.

Propriétés chimiques. — **1° Fluor gazeux.** — ACTION SUR LES MÉTALLOÏDES. — L'hydrogène se combine au fluor à froid et à l'obscurité sans l'intervention d'une énergie étrangère. Le fluor se dégageant, à l'extrémité d'un tube de platine, dans une atmosphère d'hydrogène brûle avec une flamme bleue bordée de rouge, en produisant de l'acide fluorhydrique (H. Moissan).

Le chlore ne produit avec le fluor aucune réaction sensible. Le brome réagit à froid avec production d'une flamme peu éclairante. L'iode est également attaqué avec flamme, en donnant un liquide incolore fumant à l'air, le pentafluorure d'iode IF^5 (H. Moissan).

Le fluor et l'oxygène ne paraissent pas devoir se combiner directement; le mélange des deux gaz ne donne lieu à aucun phénomène calorifique appréciable. L'ozone même semble être sans action.

La combustion du soufre dans le fluor a lieu à la température ordinaire

54-1875. — (83) RAMSAY et DRUGMANN. Proc. Chem. Soc. 16-172-1901. — (89) MOISSAN et DEWAR. C. R. 124-1202 et 125-505-1897. — (89 a) MOISSAN et DEWAR. C. R. 136-641-1903. —

avec une flamme blafarde. Si le verre n'intervient pas dans la réaction, on obtient l'hexafluorure de soufre SF_6 à peu près pur. Le sélénium et le tellure s'unissent aussi au fluor avec incandescence.

Le fluor et l'azote n'ont pu jusqu'ici être combinés. Le phosphore fournit avec le fluor du pentafluorure de phosphore PF_5 . A la température ordinaire, l'arsenic donne avec le fluor un liquide fumant, incolore, ayant les propriétés du trifluorure d'arsenic AsF_3 . La réaction a lieu avec incandescence. Dans les mêmes conditions l'antimoine fournit un fluorure solide blanc.

Le bore pur brûle à froid dans le fluor avec incandescence et production de trifluorure de bore BF_3 .

Le carbone s'unit d'autant plus facilement au fluor qu'il est moins polymérisé. Les variétés amorphes non calcinées brûlent à froid, le graphite exige une température un peu inférieure au rouge, le diamant n'est pas sensiblement attaqué vers 700° .

Le silicium amorphe ou cristallisé réagit sur le fluor énergiquement à froid, avec une vive lumière et formation de fluorure de silicium SiF_4 .

ACTION SUR LES MÉTAUX. — Les métaux alcalins se combinent à la température ordinaire au gaz fluor. Il y a incandescence et formation de fluorures.

Le calcium produit de même une réaction très violente, et le fluorure de calcium qui en résulte est presque toujours fondu.

Le thallium, mis au contact du fluor à froid, se recouvre d'abord d'une couche blanche, puis entre en fusion et est porté au rouge. Il se transforme entièrement en une masse liquide brune qui se solidifie par refroidissement.

Le magnésium, en lingots ou en fils, est attaqué superficiellement à froid. Au rouge sombre et à l'état de limaille, il brûle avec beaucoup d'éclat en donnant un fluorure blanc. Le zinc ne se combine pas à froid au fluor; par une faible élévation de température, la combinaison se produit avec une vive lumière.

Une tige de fer polie placée dans une atmosphère de fluor se recouvre aussitôt d'une couche légère de fluorure. L'attaque ne se continue que très lentement. Le fer porphyrisé se comporte de même, mais au-dessous du rouge il se produit une violente incandescence et il se dégage des vapeurs très denses. Le fer réduit par l'hydrogène se combine à froid avec une très grande énergie et formation d'un fluorure de fer anhydre blanc, soluble dans l'eau. Le manganèse et le chrome pulvérisés et légèrement chauffés brûlent avec éclat dans le fluor.

L'aluminium bien décapé se recouvre, en présence du fluor, d'une petite couche de fluorure d'aluminium qui empêche une attaque plus profonde. Si l'on porte l'aluminium au rouge sombre, la réaction devient vive et donne du fluorure d'aluminium avec incandescence.

Le fluor ne réagit pas à froid sur le molybdène en fragments; mais, lorsque ce métal est grossièrement pulvérisé, il se fait un fluorure volatil.

Le tungstène est attaqué à la température ordinaire en donnant également un fluorure volatil. L'uranium en poudre fine, préparé par électrolyse, prend feu dans le fluor, il brûle avec un grand éclat et produit un fluorure volatil de couleur verte.

L'étain paraît se combiner lentement à froid au fluor; à 100°, il se produit une réaction énergique avec formation d'un fluorure blanc. Le bismuth donne seulement au rouge sombre un enduit de couleur foncée.

Le plomb peut être complètement transformé à froid en un fluorure blanc. A chaud, il y a incandescence et production de fluorure de plomb fondu. Le mercure est attaqué dès qu'il est en contact avec le fluor, alors même que ce dernier est dilué dans un autre gaz. Cependant la couche de fluorure formé ralentit considérablement l'attaque, et l'on peut conserver une éprouvette de fluor retournée sur le mercure pendant un temps assez long.

En présence du fluor le cuivre ne donne à froid qu'un enduit très superficiel qui protège le métal; la transformation complète en fluorure n'a lieu qu'au rouge. Cette propriété du cuivre, et celle qu'il possède de n'être pas attaqué par l'acide fluorhydrique anhydre, ont permis de substituer ce métal au platine pour la fabrication des appareils à fluor.

L'argent ne donne à la température ordinaire qu'une attaque très lente, qui devient sensible déjà à 100°, et qui s'accélère au fur et à mesure que la température s'élève. La limaille d'argent, portée au rouge sombre, dans un courant de fluor, se transforme en fluorure avec incandescence.

L'or n'est pas attaqué à froid. Au rouge sombre, des fils d'or, maintenus dans un courant de fluor, se recouvrent d'une substance jaune chamois très hygroscopique.

Le fluor pur réagit fortement sur le platine vers 500 à 600°, en donnant le fluorure PtF^4 et une petite quantité de protofluorure. Le palladium, le ruthénium et l'iridium ne sont pas attaqués à froid par le fluor, mais fournissent des fluorures au-dessous du rouge sombre. Le fluorure de ruthénium est volatil et sa vapeur est fortement colorée.

ACTION SUR LES COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DES MÉTALLOÏDES. — Les hydrides halogènes, sauf l'acide fluorhydrique, sont violemment décomposés par le fluor lorsqu'ils sont à l'état gazeux ou à l'état de solution aqueuse. Il y a production du métalloïde correspondant et d'acide fluorhydrique.

Le fluor décompose l'eau à la température ordinaire avec formation d'acide fluorhydrique et d'ozone⁽⁸⁰⁾. La combustion du fluor se produit au contact d'une atmosphère d'hydrogène sulfuré, en donnant lieu à des composés fluorés du soufre et à de l'acide fluorhydrique. En présence du gaz humide, il se forme surtout du fluorure de sulfuryle SO^2F^2 ⁽⁸¹⁾.

Le gaz ammoniac est décomposé par le fluor, avec production d'une flamme jaune. Dans la solution ammoniacale, chaque bulle de

(80) MOISSAN, C. R. 119-570-1899. — (81) MOISSAN et LEBEAU, *Ann. Ch. Ph.* (7) 26-5-1902. —

fluor produit une flamme accompagnée de détonations (II. Moissan).

ACTION DE QUELQUES ANHYDRIDES DE MÉTALLOÏDES. — L'action du fluor sur le gaz sulfureux est assez différente, suivant les conditions de l'expérience. Lorsque l'on fait arriver quelques bulles d'anhydride sulfureux dans une éprouvette de verre remplie de fluor, la combinaison est violente, elle se produit avec explosion et une grande partie du gaz est rejetée hors de l'éprouvette. Dans ces conditions, il se forme un mélange de fluorure de thionyle, d'oxygène et d'une petite quantité d'un oxyfluorure de soufre, non absorbable par l'eau et décomposable par une solution alcaline. Au contraire, si l'on fait arriver le courant de fluor dans une atmosphère de gaz sulfureux, il ne se produit pas de réaction immédiate, mais dès que le fluor atteint dans le mélange une certaine tension, il se fait une explosion violente et l'appareil est brisé. Enfin, si l'on détermine, en élevant la température la combinaison continue du fluor et de l'anhydride sulfureux, la réaction se poursuit tranquillement et l'on obtient le fluorure de sulfuryle SO^2F^2 (²¹).

L'anhydride phosphorique est attaqué au rouge sombre avec dégagement gazeux de fluorure et d'oxyfluorure de phosphore. L'anhydride arsénieux est attaqué à froid avec violence. Il brûle au contact du fluor avec une flamme livide et production d'un composé liquide.

L'anhydride carbonique ne réagit point à froid sur le fluor. La silice est transformée à froid en fluorure de silicium et oxygène avec une très belle incandescence.

La plupart des composés halogènes des métalloïdes sont attaqués par le fluor, dès la température ordinaire, et avec une grande énergie.

ACTION SUR LES COMPOSÉS DES MÉTAUX. — Le fluor décompose les sels halogènes métalliques en déplaçant le métalloïde, avec lequel il peut même se combiner dans le cas des bromures et des iodures, pour fournir un fluorure métallique. Par exemple, lorsque l'on met un fragment froid de chlorure de sodium, fondu au préalable, au contact du gaz fluor, il y a dégagement de chlore et formation de fluorure de sodium. Le fluor déplace de même à froid le chlore du chlorure de potassium, du chlorure de calcium, du chlorure d'argent, etc.... Pour les chlorures de mercure, il suffit d'élever légèrement la température pour que la réaction se produise.

Dans le cas du bromure de potassium, la réaction est très vive, le brome est déplacé à froid et se combine au fluor avec flamme, en même temps qu'il se forme du bromure de potassium. Avec l'iodure, il se produit une réaction analogue.

Le fluor réagit également d'une façon très active sur les cyanures avec formation d'un fluorure métallique.

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux sont attaqués à froid par le fluor. Au contact de ces derniers, la réaction se produit avec une incandescence très vive. Pour les autres oxydes, la décomposition exige le plus souvent une élévation de température. Les sulfures métalliques se comportent

d'une façon identique. Les azotures et les phosphures sont aussi très facilement détruits par le fluor.

La plupart des sels métalliques, sulfates, azotates, phosphates, carbonates, borates, silicates, etc., sont attaqués par le fluor même à la température ordinaire. Dans certains cas, la façon d'agir du fluor sur ces composés peut être considérablement modifiée par la présence d'une trace d'eau et par la formation d'acide fluorhydrique. C'est ainsi que Moissan⁽⁹²⁾ a pu constater que le fluor bien sec ne réagissait pas sur le verre jusqu'à la température de 100°. Une ampoule de verre, remplie de fluor, peut même être maintenue plusieurs heures à cette température sans être attaquée.

ACTION SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES. — L'action du fluor sur les composés organiques est généralement très violente. Dès que la décomposition du corps organique a commencé, la chaleur dégagée est assez grande pour que la destruction devienne totale et qu'il ne se produise que de l'acide fluorhydrique et des fluorures de carbone. Cette décomposition est surtout rapide pour les composés riches en hydrogène.

Les carbures d'hydrogène sont attaqués à froid avec flamme. Il se produit des mélanges gazeux dans lesquels on a caractérisé le fluorure de carbone, l'acide fluorhydrique et souvent aussi un dépôt de charbon.

Les alcools et les éthers sont attaqués à froid pour la plupart et la réaction se produit avec flamme. Il en est de même pour les aldéhydes et les acides. Toutefois, parmi ces dérivés, il en est quelques-uns qui ne s'attaquent qu'avec difficulté. Parmi les composés azotés, les amines, les alcaloïdes, sauf la strychnine, sont détruits par le fluor avec énergie dès la température ordinaire.

Il résulte de l'ensemble de ces propriétés que le fluor possède une activité chimique très remarquable. Il n'existe pas d'élément connu qui nous présente des réactions aussi énergiques. Les propriétés mentionnées ci-dessus ont été indiquées par Moissan.

2° Fluor liquide. — Moissan et Dewar^(93 et 92 a) ont pu réaliser l'étude de quelques propriétés chimiques du fluor liquide.

À la température de -210° , la combinaison du fluor et de l'hydrogène se produit encore avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Il semble en être de même pour les composés organiques hydrogénés ; ainsi l'essence de térébenthine, congelée et refroidie à -210° , s'enflamme au contact du fluor liquide.

L'oxygène liquide dissout le fluor, et, si nous laissons la température s'élever, les premières portions gazéifiées sont formées d'oxygène à peu près pur, les dernières portions au contraire, très riches en fluor, possèdent les réactions de ce gaz. Si l'air liquide a été abandonné à lui-même pendant quelque temps, le fluor y produit un précipité très détonant qui paraît être un hydrate de fluor. L'étude en est incomplète.

(92) MOISSAN.- C. R. 129-570-1899. — (93 a) MOISSAN et DEWAR. C. R. 136-785-1903. —

L'iode ne réagit point sur le fluor liquide. Le soufre s'y combine avec énergie en donnant une flamme bleue intense. Le sélénium réagit encore violemment. Le tellure est sans action.

Le phosphore et l'arsenic brûlent avec flamme au contact du fluor liquide, l'antimoine, au contraire, reste inaltéré et conserve son éclat métallique. Il en est de même pour le bore, le silicium et le carbone. Tous ces corps ont été refroidis à -210° , à l'abri de l'humidité, avant d'être mélangés au fluor liquide.

Certaines réactions, produites par des corps composés, sont aussi très énergiques à basse température. La chaux, par exemple, est violemment attaquée, avec incandescence. Le fluor présente donc encore vers -200° une affinité chimique très grande. Par contre, il ne réagit plus sur l'eau. A -200° , le fluor liquéfié forme, à la surface de la glace, une couche mobile qui, par une élévation de température d'une vingtaine de degrés, se volatilise sans réagir.

3° Fluor solide. — Moissan et Dewar^(89 a) ont pu constater que l'affinité du fluor pour l'hydrogène peut encore se manifester avec énergie lorsque l'hydrogène liquide est mis en contact avec le fluor solide. Une violente explosion se produit à 20° absolus. L'affinité chimique se maintient donc à des températures très basses.

Propriétés physiologiques. — Le fluor possède une odeur très pénétrante se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux et facile à différencier de l'odeur de l'ozone. Ce gaz irrite fortement les muqueuses, alors même qu'il n'existe dans l'atmosphère qu'à l'état de trace. Au contact de la peau, il provoque une vive sensation de brûlure, et il se produit une désorganisation immédiate des tissus. A l'état de combinaison, son rôle biologique est encore très incomplètement connu⁽⁹³⁾ et mériterait de nouvelles recherches.

Caractères et analyse. — Le fluor libre se reconnaît déjà à son odeur; c'est une réaction d'une grande sensibilité. Étant donnée l'activité chimique de cet élément, le nombre des réactions susceptibles de le déceler est très grand. A l'état de gaz à peu près pur, il réagit sur le silicium dès la température ordinaire avec incandescence et formation de fluorure gazeux (H. Moissan). Il enflamme également le noir de fumée ou un fragment de liège ou de bois incomplètement carbonisé. Lorsqu'il n'existe qu'en petite quantité, on pourra employer les réactions suivantes : coloration du papier ozonométrique, déplacement du chlore, du brome et de l'iode dans les chlorures, bromures ou iodures alcalins, décomposition de l'eau qui devient de suite acide avec production d'acide fluorhydrique facile à caractériser (H. Moissan).

Le dosage du fluor libre peut être effectué par un très grand nombre de méthodes, mais aucune n'a été encore précisée jusqu'ici. Lorsqu'il est

⁽⁸⁹⁾ BRUNDEL et TAPPEINER. Z. Biolog. 28-519-1891. — ⁽⁹⁴⁾ DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 64-1814. —

combiné, on l'amène généralement à l'état de fluorure alcalin et on le précipite sous forme de fluorure de calcium. Dans quelques procédés de dosage, on utilise sa transformation en fluorure de silicium.

Poids atomique. — Le poids atomique du fluor a été déterminé pour la première fois par Davy⁽⁹⁴⁾, en 1814, au moyen de la transformation du fluorure de calcium en sulfate de calcium. Il trouva pour $O=16$ le nombre 18,82. De nouvelles déterminations furent faites en 1818 et 1824 par Berzélius⁽⁹⁵⁾. Elles étaient basées sur l'analyse du fluorure d'argent et du fluorure de baryum ; elles le conduisirent à admettre les nombres 19,165 et 19,168. En 1849, Louyet⁽⁹⁶⁾, appliquant les mêmes méthodes, trouva $F=18,99$. Depuis, Fremy⁽⁹⁷⁾, Dumas⁽⁹⁸⁾, De Luca⁽⁹⁹⁾, Meyer et Seubert⁽¹⁰⁰⁾ furent conduits à des résultats semblables. Christensen⁽¹⁰¹⁾ procéda d'une manière toute différente, et obtint, pour $H=1$, $=F$ 18,96 ou, pour $O=16$, $F=18,99$, en titrant, par voie iodométrique, un dérivé ammoniacal bien cristallisé du fluorure manganique, ayant pour formule $Mn^2F^6 \cdot 4AzH^4F$. Enfin, en 1890, Moissan⁽¹⁰²⁾ trouva, comme moyenne de ses déterminations portant sur l'analyse des fluorures de calcium, de baryum et de sodium purs, le nombre 19,05. La commission internationale des poids atomiques a adopté pour le fluor $F=19,00$.

NOMBRE DONNÉ	AUTEUR	DATE	NATURE DE LA DÉTERMINATION
18,82 à 19,05	Davy.	1814	Calcination sulfurique du fluorure de calcium. $O=16$.
18,85 à 19,16	Berzélius.	1818	Analyse du fluorure d'argent et du fluorure de baryum.
»	»	1824	Analyse de la fluorine naturelle.
18,99 à 19,19	Louyet.	1849	Analyse de fluorures alcalino-terreux.
»	Fremy.	1856	Analyse des fluorures métalliques.
18,96	Dumas.	1859	Analyse de la fluorine.
18,99	De Luca.	1861	Analyse des fluorures alcalins et alcalino-terreux.
»	Meyer et Seubert	1885	Id.
18,99	Christensen.	1886	Analyse volumétrique du composé $Mn^2F^6 \cdot 4AzH^4F$. $O=16$.
19,05	Moissan.	1890	Analyse des fluorure de calcium, de baryum et de sodium. $O=16$.

Atomicité. — Le fluor se comporte comme un élément monovalent.

Applications. — Les difficultés que présente la préparation de cet élément, et aussi son prix de revient relativement élevé, en ont jusqu'ici retardé l'application à la solution des nombreux problèmes de l'industrie

⁽⁹⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-**41**-120-1819 et **27**-53-167-287-1824. — ⁽⁹⁵⁾ LOUYET. An. Ch. Ph. (5)-**25**-291-1849. — ⁽⁹⁷⁾ FREMY. An. Ch. Ph. (3)-**47**-15-1856. — ⁽⁹⁸⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-**55**-169-1859. — ⁽⁹⁹⁾ DE LUCA. J. Pharm. Ch. **39**-193-1861. — ⁽¹⁰⁰⁾ MEYER et SEUBERT. Poids atomiques des éléments. Leipzig 1885. — ⁽¹⁰¹⁾ CHRISTENSEN. J. prakt. Chem. **34**-41-1886. — ⁽¹⁰²⁾ MOISSAN. C. R. **111**-570-1890. — ⁽¹⁰³⁾ MATTEUCCI. C. R. **129**-65-1899. —

où il semble cependant indiqué surtout à cause de ses propriétés oxydantes.

ACIDE FLUORHYDRIQUE HIF = 20,01 (F = 94,95 H = 5,00).

État naturel. — L'acide fluorhydrique se rencontre rarement à l'état libre dans la nature. Il a été signalé par Matteuci⁽¹⁰³⁾ dans les produits gazeux des fumerolles du Vésuve.

Historique. — La propriété que possède l'acide fluorhydrique d'attaquer le verre était connue avant qu'il eût été caractérisé comme une espèce chimique distincte. Comme nous l'avons indiqué précédemment, Scheele⁽¹⁰⁴⁾, le premier, l'a considéré comme un acide particulier. Au début, cet acide était souillé d'une forte proportion de silice due à la corrosion des vases de verre dans lesquels on le préparait. Il fut étudié par un certain nombre de chimistes⁽¹⁰⁵⁻¹¹²⁾, dont quelques-uns firent ressortir la nécessité de réaliser sa préparation dans des récipients métalliques pour obtenir un produit pur. Nous avons vu également que cet acide fut tout d'abord regardé comme oxygéné, mais qu'Ampère en soupçonna la véritable nature, et que Davy⁽¹¹³⁾ put démontrer, en 1808, qu'il ne renfermait point d'oxygène. En 1809, Gay-Lussac et Thénard⁽¹¹⁴⁾ firent paraître un important mémoire sur ce composé. Enfin Fremy⁽⁹⁷⁾ indiqua un procédé permettant de le préparer pur et anhydre.

Préparation. — 1° Préparation de la solution d'acide fluorhydrique. — La solution d'acide fluorhydrique est la forme commerciale de ce composé. Elle est obtenue, le plus généralement, en faisant réagir l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium : $\text{SO}^2\text{H}^2 + \text{CaF}^2 = \text{SO}^2\text{Ca} + 2\text{HIF}$. Cette préparation se fait dans des cylindres en fonte horizontaux dans lesquels on introduit le mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure de calcium, soit 190 kg de fluorure et 80 kg d'acide à 66° B. On élève la température progressivement jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Les vapeurs sont condensées dans des serpentins de plomb. On produit ainsi avec les proportions de matières données plus haut 55 kg d'acide fluorhydrique à 40° B. Cet acide titre 70 pour 100 d'acide pur, on le ramène à 50 pour 100 par addition d'eau.

Pour la préparation de petites quantités de cette solution d'acide fluorhydrique, on peut chauffer le mélange de fluorure de calcium dans un appareil distillatoire en plomb ou en platine. Afin d'éviter la solidification de la masse, quand la préparation est terminée, ce qui peut entraîner la fusion du plomb ou tout au moins rendre difficile le nettoyage de l'appa-

⁽¹⁰⁴⁾ SCHEELÉ. J. Ph. Ch. Nat. 2-473-1775; Mém. Ch. 1-1-1785; An. Crell. 1-3-1786. — ⁽¹⁰⁵⁾ BUCHOLZ. Crells Entdeck. 3-50-1781. — ⁽¹⁰⁶⁾ MEYER. Schrift. Gesell. Berlin 1781. — ⁽¹⁰⁷⁾ MORVEAU. J. Phys. 17-216-1781. — ⁽¹⁰⁸⁾ KLAPROTH. An. Crell. 5-397-1784. — ⁽¹⁰⁹⁾ ACHARD. An. Crell. 6-145-1785. — ⁽¹¹⁰⁾ MONNET. An. Ch. (1)-10-42-1791. — ⁽¹¹¹⁾ PUNMAURIN. An. Crell. 3-407-1788. — ⁽¹¹²⁾ WIEGLEB. Crells Entdeck. 1-3-1781. — ⁽¹¹³⁾ DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 98-45-1808; 103-552-1812; 103-265-1815; 104-62-1814; An. Ch. (1)-96-178-1815; An. Ch. Ph. (2)-2-21-1816. — ⁽¹¹⁴⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. An. Ch. (1)-

reil, Luboldt⁽¹¹⁵⁾ conseille d'employer une partie de fluorure de calcium et deux parties d'acide sulfurique. Dans le même but, Stuart⁽¹¹⁶⁾ additionne le mélange de son poids de gypse. On peut encore obtenir l'acide fluorhydrique en traitant la cryolithe Al^2F^6NaF par l'acide sulfurique.

Industriellement, l'acide fluorhydrique est parfois expédié dans des tonneaux goudronnés intérieurement ou dans des cylindres en tôle plombée. On le conserve le plus souvent dans des bouteilles en plomb ou en gutta-percha. On peut également utiliser des récipients en ébonite.

Purification de l'acide commercial. — L'acide fluorhydrique commercial est un produit assez impur.

Les impuretés peuvent provenir des matières ayant servi à la fabrication de l'acide, ou des récipients dans lesquels il a été conservé. Un certain nombre d'auteurs⁽¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾ ont cherché à préparer un acide exempt de plomb tout en utilisant ce métal pour former l'appareil. Hamilton⁽¹²⁰⁾ substitue au serpentín de plomb, servant à la condensation de l'acide, un tube en caoutchouc noir, assez mince et plongeant dans l'eau froide. Il conseille, en outre, d'abandonner à lui même, pendant plusieurs jours, le mélange d'acide sulfurique et de fluorure avant de le soumettre à la distillation. Si le spath fluor renferme des sulfures, l'acide fluorhydrique est souillé d'hydrogène sulfuré, qui fournit à la longue un dépôt de soufre. Mais l'impureté la plus fréquente est l'acide hydrofluosilicique qui provient de la silice existant presque toujours dans le fluorure de calcium naturel. Comboni et Manzato⁽¹²¹⁾ ont trouvé dans l'acide du commerce de l'acide sulfurique, de l'acide hydrofluosilicique et une certaine quantité de fluosilicate de plomb. Le séjour dans les vases en gutta impure entraîne dans l'acide fluorhydrique la présence du fer⁽¹²²⁾. On doit à Stahl⁽¹²³⁾ l'exposé d'un très grand nombre d'observations concernant les impuretés, le transport et la conservation de l'acide industriel. Les analyses ci-dessous ont été empruntées à ce travail :

DENSITÉ DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE INDUSTRIEL	HF %	Si F ⁶ H ² %	SO ⁴ H ² %
1,254	35,5	10,6	1,6
1,244	48,6	5,0	1,9
1,247	48,6	6,3	0,8
1,253	48,1	4,7	4,0
1,264	44,3	10,1	0,8
1,264	51,1	6,8	1,4
1,282	54,2	8,1	1,2
1,299	42,2	14,9	0,8

69-204-1809. — ⁽¹¹⁵⁾ LUBOLDT. J. prakt. Chem. 76-350-1859. — ⁽¹¹⁶⁾ STUART. Am. Chem. J. 2-384-1872. — ⁽¹¹⁷⁾ BRIEGLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-380-1859. — ⁽¹¹⁸⁾ STRO-MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 100-92-1856. — ⁽¹¹⁹⁾ HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 18-1458-1885. — ⁽¹²⁰⁾ HAMILTON. Chem. N. 60-252-1889. — ⁽¹²¹⁾ COMBONI et MANZATO. Atti. Scuola Conegliano. 1-1896. — ⁽¹²²⁾ BÉNÉDICT. Chem. Zeit. 15-881-1891. — ⁽¹²³⁾ STAHL. Z.

[H. MOISSAN.]

L'élimination des impuretés de l'acide fluorhydrique industriel peut être obtenue par différents procédés : Gore⁽¹²⁴⁾ précipite tout d'abord le plomb par l'hydrogène sulfuré, puis l'acide silicique par le carbonate de potassium. Après décantation, l'excès d'acide sulfhydrique est détruit au moyen du carbonate d'argent. L'acide est ensuite distillé dans un appareil en plomb, muni d'un réfrigérant en platine. Thorpe et Hambley⁽¹²⁵⁾ traitent l'acide ordinaire par le permanganate de potassium, puis ils le distillent. L'acide est ensuite transformé en fluorure acide de potassium. Ce dernier est séché, puis décomposé par la chaleur, dans un alambic en platine; les vapeurs d'acide fluorhydrique sont condensées dans l'eau.

Moissan⁽¹²⁶⁾ prend un volume connu d'acide fluorhydrique du commerce, dont il neutralise le quart au moyen d'une solution de carbonate de potassium pur, obtenu par décomposition du bicarbonate. Les deux parties sont ensuite mélangées et l'on distille au bain d'huile, à 120°, dans une cornue de plomb. A cette température, le fluosilicate de potasse n'est pas décomposé et l'on recueille un acide débarrassé de la silice que l'acide fluorhydrique renferme en notable quantité.

Dans certains cas, on utilise l'acide fluorhydrique au moment même de sa formation, par exemple dans l'attaque des silicates. On condense l'acide dans un récipient contenant le produit à attaquer⁽¹²⁷⁻¹²⁸⁾.

2° Préparation de l'acide fluorhydrique anhydre. — La préparation de l'acide fluorhydrique anhydre est due à Frémy⁽⁶⁵⁾. Elle ne peut être séparée de celle du fluorhydrate de fluorure de potassium. C'est en effet ce sel qui, sous l'action de la chaleur, se décompose en donnant du fluorure de potassium et du gaz fluorhydrique : $\text{KFHF} = \text{KF} + \text{HF}$.

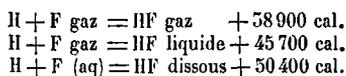
L'acide fluorhydrique aqueux pur, bien exempt de silice, doit titrer 40 à 45 pour 100 d'acide anhydre pour être employé avantageusement à la préparation du fluorhydrate de fluorure de potassium. On prend un volume déterminé de cet acide, que l'on divise en deux parties égales. L'une de ces parties est saturée par du carbonate de potassium, de manière à former une solution neutre de fluorure de potassium que l'on mélange ensuite à l'autre moitié de l'acide. On peut encore, ainsi que le fait Moissan, ajouter à 1 ou 2 kilogrammes d'acide fluorhydrique titré placés dans une bassine d'argent flottant dans une terrine pleine d'eau froide, la quantité calculée de carbonate de potassium pur et sec nécessaire pour produire le sel acide. L'addition du carbonate doit être faite par petites portions et en agitant constamment avec une spatule d'argent ou de bois. Le fluorhydrate de fluorure de potassium se dépose peu à peu sous forme de très petits cristaux produisant une espèce de gelée transparente. Après complet refroidissement, on jette sur une toile et on laisse égoutter 12 heures en remuant de temps à autre. Le sel est

angew. Chem. 225-1896. — (124) GORE. J. Chem. Soc. 22-568-1869. — (125) THORPE et HAMBLEY. J. Chem. Soc. 55-165-1889. — (126) MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-224-1891. — (127) ALLEN. Analyst. 21-87-1896. — (128) BLOUNT. Analyst. 21-87-1896. — (129) BERTHELOT et MOISSAN. An.

ensuite étendu sur des feuilles de papier à filtrer que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'elles ne soient plus sensiblement mouillées. A partir de ce moment, on active la dessiccation en divisant la masse à l'aide d'un rouleau de bois dur. Enfin, on achève de sécher le fluorhydrate en le disposant en couches peu épaisses dans une série de petites caisses en clinquant, que l'on dispose sous une cloche, avec un cristalliseur rempli de potasse. On maintient ce sel dans le vide sec pendant plusieurs jours. On le conserve dans des boîtes en fer-blanc hermétiquement closes.

Ce fluorhydrate sec est introduit rapidement dans un alambic en platine, que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps auparavant. On le maintient d'abord à une douce température, de façon que la décomposition commence très lentement; on perd la première portion d'acide fluorhydrique, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant exister dans le sel. Un récipient de platine est ensuite adapté au réfrigérant. Ce dernier consiste en un tube de platine autour duquel circule un courant d'eau glacée. Le vase dans lequel on recueille l'acide fluorhydrique est lui-même disposé au milieu d'un mélange de glace et de sel. On élève progressivement la température de manière à assurer la distillation aussi complète que possible de l'acide. L'opération doit durer environ une heure et demie pour 400 grammes de fluorhydrate. L'acide anhydre peut être conservé dans un flacon de platine bien bouché placé dans un endroit frais ⁽¹²⁶⁾.

Formation. — 1° UNION DIRECTE DU FLUOR ET DE L'HYDROGÈNE. — Nous avons mentionné, plus haut, que le fluor et l'hydrogène s'unissent directement à la température ordinaire et à l'obscurité, sans l'intervention d'une énergie étrangère. Berthelot et Moissan ⁽¹²⁹⁾ ont mesuré la chaleur dégagée dans cette réaction :



2° ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES FLUORURES MÉTALLIQUES. — Bien que le fluor s'unisse aux métaux avec facilité, sa combinaison avec l'hydrogène dégage elle-même une quantité de chaleur telle, que certains fluorures peuvent être réduits par ce gaz en donnant de l'acide fluorhydrique. Les fluorures d'argent ^(132 et 134) et de plomb sont assez facilement décomposés dans ces conditions.

3° DÉCOMPOSITION PAR L'EAU DE QUELQUES FLUORURES. — Quelques fluorures de métalloïdes sont attaqués par l'eau, avec formation d'acide fluorhydrique et d'un autre acide métalloïdique. Exemple :



Cependant cette action de l'eau sur ces corps n'est pas toujours aussi simple et, parfois, l'acide fluorhydrique reste en partie combiné avec

Ch. Ph. (6)-23-570-1891. — ⁽¹³⁰⁾ MOISSAN. Le fluor et ses composés. Steinheil, 1900. —

l'autre acide et n'est plus séparé par les réactifs ordinaires. C'est ainsi que le trifluorure de phosphore donne un acide fluophosphoreux, ainsi qu'il ressort des expériences de Moissan⁽¹³⁰⁾ et de Berthelot⁽¹³¹⁾.

L'eau réagit aussi sur les fluorures métalliques. Quelques-uns sont détruits à basse température; le fluorure platinique, par exemple, se décompose au contact de l'eau, en donnant de l'oxyde platinique hydraté et de l'acide fluorhydrique (Moissan)⁽¹³³⁾. Mais dans la plupart des cas, l'eau doit intervenir à l'état de vapeur et à haute température. La formation d'acide fluorhydrique est alors accompagnée généralement de la production d'un oxyde cristallisé. Cette réaction a été utilisée fréquemment pour les reproductions minéralogiques.

4° ACTION DES ACIDES SUR LES FLUORURES ET LES FLUOSILICATES. — L'acide sulfurique dégage facilement de l'acide fluorhydrique des fluorures et des fluosilicates. Avec l'acide chlorhydrique, il se produit des équilibres et l'action n'est pas totale. L'acide oxalique peut également décomposer un certain nombre de fluorures ou fluosilicates avec formation d'acide fluorhydrique.

5° ACTION DU FLUOR SUR LES COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DES MÉTALLOÏDES. — L'affinité du fluor pour l'hydrogène se manifeste dans son action sur les composés hydrogénés. Les hydracides, l'eau, l'ammoniac, sont décomposés à froid avec énergie et production d'acide fluorhydrique (Moissan).

6° ACTION DU FLUOR SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES. — Les carbures d'hydrogène, les alcools, les éthers, en un mot, la plupart des composés organiques sont violemment détruits par le fluor qui s'unit à la fois au carbone et à l'hydrogène (Moissan). Nous avons vu que l'essence de térébenthine est encore décomposée par le fluor à — 200°.

Propriétés physiques. — Le gaz fluorhydrique est incolore et fume abondamment à l'air. Il se solidifie à — 102°,5 en fournissant une masse incolore transparente qui, à plus basse température, devient blanche et opaque. Son point de fusion est — 92°,3⁽¹³⁴⁾.

L'acide fluorhydrique bout à 19°,4 (Moissan); sa densité, à l'état liquide, est 0,9879⁽¹³⁴⁾. Sa chaleur de vaporisation égale 7200^{cal}⁽¹⁴⁴⁾. La densité de l'acide gazeux serait, d'après Mallet⁽¹³⁵⁾, pour $H = 1$, $D = 59,32$, ce qui correspond à H^2F^2 . Elle décroît au-dessus de cette température, et au-dessus de 88° Thorpe et Hamblly⁽¹³⁵⁾ ont trouvé une valeur constante correspondant à H^2F .

Nous ajouterons ici que Blomstrand⁽¹³⁶⁾ tend à admettre pour l'acide fluorhydrique la molécule H^2F^2 . Son opinion est basée sur la composition des fluorhydrates de fluorures dans lesquels le fluor serait considéré comme bivalent, $F^2 = 58$. Il en résulterait une analogie entre ces composés et les sulfhydrates et les hydrates; leur formule serait $H - F^2 - M$. En étudiant

(131) BERTHELOT. *Ann. Ch. Ph.* (6)-6-358-1885. — (132) LOUVET. *C. R.* 24-454-1847. —

(133) MOISSAN. *C. R.* 109-807-1889. — (134) OLSZEWSKI. *Monatsh Chem.* 5-127-1884. —

(135) MALLET. *Chem. N.* (2)-44-164-1881. — (136) BLOMSTRAND. *Chem. der Jetztzeit*. Heidelberg

la chaleur de saturation de l'acide fluorhydrique par la silice, Thomsen ⁽¹³⁷⁾ a été amené à une conclusion semblable. Enfin par la cryoscopie, Paterno et Peratoner ⁽¹³⁸⁾ trouvent pour poids moléculaire de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse HF². Toutefois, en solution très étendue, la valeur du poids moléculaire se rapproche de HF.

L'acide fluorhydrique liquide, rigoureusement anhydre, ne conduit pas l'électricité ^(139-140-124 et 73). La solution aqueuse se laisse traverser par le courant, mais sa résistance augmente avec la concentration.

Dans les solutions de concentration moyenne, il se produit au pôle positif un dégagement d'oxygène ozonisé; avec une solution à 80 pour 100 d'acide anhydre, l'électrode de platine est attaquée avec formation de fluorure de platine (Gore) ⁽¹²⁴⁾.

L'eau dissout abondamment l'acide fluorhydrique. A basse température, l'acide anhydre liquide et l'eau sont miscibles en toutes proportions.

Bineau ⁽¹⁴¹⁾ considérait comme un acide quadrihydraté le produit de la distillation de la solution aqueuse. Cet hydrate, qui correspond à la formule atomique HF.2H²O et dont la densité serait 1,15, ne saurait être envisagé, d'après Roscoë ⁽¹⁴²⁾, comme un véritable hydrate. La teneur en acide varie en effet suivant la pression sous laquelle est effectuée la distillation. Metzner ⁽¹⁴³⁾ a soumis au refroidissement de l'acide fluorhydrique anhydre additionné de quantités croissantes d'eau. Une liqueur contenant 70 pour 100 d'acide anhydre ne se solidifie pas à - 70°; si, par des addi-

DENSITÉS DES SOLUTIONS D'ACIDE FLUORHYDRIQUE D'APRÈS ECKELT

DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ	HF %	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ	HF %	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ	HF %
1	1,0069	2,52	16	1,1259	32,78	31	1,2716	66,61
2	1,0139	4,04	17	1,1326	35,45	34	1,2828	68,70
3	1,0211	5,76	18	1,1415	37,53	35	1,2930	70,91
4	1,0283	7,48	19	1,1506	39,91	36	1,3059	73,06
5	1,0356	9,20	20	1,1598	42,29	37	1,3177	75,21
6	1,0431	10,82	21	1,1691	44,67	38	1,3298	77,36
7	1,0506	12,48	22	1,1786	47,04	39	1,3421	79,51
8	1,0583	14,04	23	1,1883	49,42	40	1,3546	81,66
9	1,0661	15,59	24	1,1981	51,57	41	1,3674	83,81
10	1,0740	17,15	25	1,2080	53,72	42	1,3804	85,96
11	1,0820	18,86	26	1,2182	55,87	43	1,3937	88,10
12	1,0901	21,64	27	1,2285	58,02	44	1,4072	90,24
13	1,0983	24,42	28	1,2390	60,17	45	1,4211	92,30
14	1,1067	27,20	29	1,2497	62,52		1,4350	94,54
15	1,1152	29,98	30	1,2605	65,47		1,4493	96,69

210 et 341-1869. — ⁽¹³⁷⁾ THOMSEN. Therm. Untersuch. 1-158 et 2-415-421. — ⁽¹³⁸⁾ PATERNO et PERATONER. Atti. Ac. Lincei (5) 6-606-1895. — ⁽¹³⁹⁾ BLECKRODE. An. Ph. Chem. Pogg. 3-161-1823. — ⁽¹⁴⁰⁾ HITTORF. An. Ph. Ch. Pogg. (2) 4-374-1854. — ⁽¹⁴¹⁾ BINEAU. An. Chem. Ph. (3) 7-272-1845. — ⁽¹⁴²⁾ ROSCOË. J. Chem. Soc. 13-162-1860. — ⁽¹⁴³⁾ METZNER. C. R. 119-682-

tions successives d'eau, on arrive à une teneur de 55 pour 100, il se produit, dans le creuset de platine dans lequel on opère, un dépôt cristallisé transparent. Les cristaux ainsi produits ont l'aspect de prismes tronqués au sommet; ils sont séparés du liquide et séchés sur des plaques de mousse de platine refroidies à -50° . Ils renferment 52,3 pour 100 d'acide anhydre et correspondent à la formule HF.H₂O. Leur PF = -35° .

Les densités des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique ont été données par Eckelt ⁽¹⁴⁴⁾ dont nous reproduisons page 81 les résultats.

Zellner ⁽¹⁴⁵⁾ donne pour un acide à 91,4 pour 100 une densité égale à 1,148. D'autres déterminations ont été faites plus récemment par Winteler ⁽¹⁴⁶⁾.

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE FLUORHYDRIQUE D'APRÈS WINTELER

DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ	HF 0/0	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ	HF 0/0	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ	HF 2/5
0,5	1,003	1	8,8	1,066	18	15,0	1,117	35
1,0	1,007	2	9,3	1,069	19	15,8	1,120	36
1,5	1,011	3	9,7	1,072	20	15,7	1,122	37
2,0	1,014	4	10,1	1,076	21	16,0	1,125	38
2,5	1,018	5	10,5	1,079	22	16,3	1,127	39
3,0	1,023	6	10,9	1,082	23	16,5	1,130	40
3,5	1,027	7	11,3	1,086	24	16,8	1,133	41
4,0	1,030	8	11,7	1,089	25	17,2	1,136	42
4,5	1,035	9	12,0	1,092	26	17,5	1,138	43
5,0	1,038	10	12,4	1,095	27	17,8	1,141	44
5,5	1,041	11	12,7	1,098	28	18,1	1,143	45
6,0	1,045	12	13,1	1,101	29	18,4	1,146	46
6,5	1,049	13	13,4	1,104	30	18,7	1,149	47
7,0	1,052	14	13,7	1,106	31	19,0	1,152	48
7,5	1,055	15	14,1	1,109	32	19,3	1,154	49
8,0	1,059	16	14,4	1,112	33	19,5	1,157	50
8,4	1,062	17	14,7	1,114	34			

La chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique est, d'après Guntz ⁽¹⁴⁷⁾, HF gaz + eau = $+11\ 800^{\text{cal}}$ et pour HF liq. = $+4600^{\text{cal}}$.

Propriétés chimiques. — L'acide fluorhydrique est un corps très stable, qui se décompose difficilement sous l'action de l'étincelle électrique.

L'action de l'acide fluorhydrique anhydre gazeux sur les métalloïdes n'a pas été étudiée d'une façon approfondie. Un très grand nombre d'entre eux paraissent sans action. Le silicium et le bore sont attaqués à chaud avec production des fluorures correspondants.

Les métaux alcalins sont facilement attaqués par l'acide fluorhydrique. Il en est de même pour les métaux alcalino-terreux.

1894. — ⁽¹⁴⁴⁾ ECKELT. Chem. Zeit. 22-225. — ⁽¹⁴⁵⁾ ZELLNER. Monatsh. Chem. 18-749-1897. — ⁽¹⁴⁶⁾ WINTELER. Z. angew. Chem. 298-1898. — ⁽¹⁴⁷⁾ GUNTZ. An. Ch. Ph. (6)-3-10-

Le zinc décompose l'acide fluorhydrique au-dessous du rouge, en donnant du fluorure de zinc. Le cadmium s'attaque encore plus facilement, en donnant du fluorure de cadmium fondu ⁽¹⁴⁸⁾.

Le fer réduit ne décompose le gaz fluorhydrique qu'au-dessus du rouge. Il se produit du fluorure ferreux qui fond en une masse blanche cristalline ⁽¹⁴⁸⁾. Avec le chrome on observe une réaction analogue, il y a formation de fluorure chromeux au-dessus du rouge.

L'aluminium, chauffé dans un courant de gaz fluorhydrique, réagit vers 1000°; il donne du fluorure d'aluminium qui se volatilise et cristallise en belles trémies incolores ⁽¹⁴⁸⁾.

Le cuivre n'est pas sensiblement attaqué au rouge. Le platine et l'or sont sans action, même au-dessus de 1000°.

L'acide fluorhydrique anhydre liquide ne réagit plus sur les métaux au-dessous de -19°4, sauf sur les métaux alcalins (Gore) ⁽¹²⁴⁾.

Le gaz fluorhydrique réagit facilement sur quelques anhydrides métalloïdiques. Moissan ⁽¹⁴⁹⁾ a obtenu l'oxyfluorure de phosphore POF^3 en traitant l'anhydride phosphorique par ce composé. Il attaque également les anhydrides sulfurique ⁽¹⁵⁰⁾, vanadique, arsénique, molybdique, d'après Gore ⁽¹²⁴⁾. L'anhydride borique donne le fluorure de bore BF^3 et la silice fournit aisément du fluorure de silicium SiF^4 .

L'acide fluorhydrique s'unit à un grand nombre d'oxydes métalliques. Les oxydes alcalino-terreux sont transformés en fluorures au rouge. Les oxydes de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, donnent aussi les fluorures correspondants au-dessus du rouge. A 1000°, l'oxyde de chrome Cr^2O^3 fournit le fluorure chromique, qui se volatilise. L'oxyde de cuivre décompose le gaz fluorhydrique vers 400° (C. Poulenc) ⁽¹⁴⁸⁾.

Un très grand nombre de sels métalliques sont décomposés par le gaz fluorhydrique. Les fluorures alcalins, et un certain nombre d'autres fluorures métalliques, fixent une ou plusieurs molécules d'acide fluorhydrique pour donner des sels acides. Poulenc ⁽¹⁴⁸⁾ a fréquemment utilisé l'action de l'acide fluorhydrique gazeux sur les chlorures pour les préparations des fluorures métalliques anhydres cristallisés. L'azotate de sodium est transformé complètement en fluorure à 250°; dans les mêmes conditions, le pyrophosphate de sodium n'est pas attaqué ⁽¹⁵¹⁾.

Le gaz fluorhydrique altère énergiquement la plupart des matières organiques. Le papier, le bois, le liège noircissent à son contact; le caoutchouc, la gutta-percha sont lentement détruits. L'essence de térébenthine réagit avec violence et prend une teinte rouge (Gore) ⁽¹²⁴⁾.

La solution aqueuse d'acide fluorhydrique dissout facilement le zinc, le fer, mais n'attaque que lentement le cuivre et l'argent. Les oxydes sont généralement plus faciles à dissoudre que les métaux. L'action de l'acide fluorhydrique sur les oxydes a été étudiée par Jäger ⁽¹⁵²⁾.

1884. — ⁽¹⁴⁸⁾ POULENC. An. Ch. Ph. (7)-2-5-1894. — ⁽¹⁴⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-5-458-1891. — ⁽¹⁵⁰⁾ THORPE et KIRMAN. J. Chem. Soc. 64-921-1892. — ⁽¹⁵¹⁾ SMITH et MEYER. J. Am. Chem. Soc.

Weinland et Lauenstein ⁽⁴⁵⁵⁾ ont fait agir une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40 pour 100 sur les sels oxygénés de quelques métaux. Ils ont constaté que l'acide periodique, le chlorate de potassium, le permanganate de potassium cristallisaient sans altération dans cet acide; les iodates alcalino-terreux et l'iodate de nickel donnent les fluorures correspondants, le bromate de potassium fournit du fluorure de potassium et du brome; par contre les iodates alcalins forment des fluoxyiodates de la forme IO^2F^2M .

L'acide fluorhydrique peut être libéré des fluorures sous l'action de l'acide oxalique, ou encore des acides tartrique ou citrique. Les fluorures de cuivre, de manganèse, de calcium, etc., pulvérisés et chauffés avec des solutions concentrées de ces acides, sont complètement décomposés. Il en est de même pour la plupart des fluoxysels, des fluosilicates et pour les fluorures doubles tels que la cryolithe ⁽⁴⁵⁴⁾.

La solution d'acide fluorhydrique ⁽⁴⁵³⁾ dissout la silice. Elle réagit lentement sur le quartz, mais très rapidement sur la silice amorphe ou la silice hydratée. Si la silice est très divisée, la dissolution a lieu en produisant une véritable effervescence. Il y a formation de fluorure de silicium qui, en présence de l'eau, fournit de l'acide hydrofluosilicique. Cette action de l'acide fluorhydrique s'exerce également sur les silicates. Elle est utilisée pour la gravure sur verre. L'acide gazeux attaque le verre en donnant des surfaces plus ou moins mates; l'acide aqueux pur peut ronger la surface sans faire disparaître la transparence, mais si l'on ajoute des fluorures alcalins, et en particulier du fluorure d'ammonium, on obtient une gravure mate. Ces différents modes d'action sont mis à profit pour produire des décorations très variées à la surface du verre. Ce que l'on appelle le *matage* serait dû à la formation de fluosilicates peu solubles ⁽⁴⁵⁶⁾ restant fixés à la surface du verre, où ils produisent de nombreuses inégalités.

L'anhydride borique se dissout dans la solution d'acide fluorhydrique, en donnant un liquide dans lequel on admet l'existence d'un acide fluorborique correspondant aux fluoborates.

Le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique est un dissolvant du bore et du silicium; cette sorte d'eau régale fluorhydrique n'attaque pas cependant le platine et l'or. Elle est également sans action sur le diamant et sur le siliciure de carbone.

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, le gaz fluorhydrique réagit violemment sur les composés organiques; à l'état de solution, il peut produire l'éthérification des alcools. L'étude de la formation des éthers fluorhydriques par l'action directe de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse sur les alcools a été faite par Meslans ⁽⁴⁵⁷⁾.

17-735-1895. — ⁽⁴⁵²⁾ A. JÄGER. Z. anorg. Chem. 27-22-1901. — ⁽⁴⁵³⁾ WEINLAND et LAUENSTEIN. Z. anorg. Ch. 20-40-1899. — ⁽⁴⁵⁴⁾ PATERNO et ALVISE. Atti. Ac. Lincei. (5)-7-1-327; (5)-7-11-15-1898. — ⁽⁴⁵⁵⁾ MAC INTOSH. Chem. N. 54-102-1886. — ⁽⁴⁵⁶⁾ REINSTZER. Polyt. J. Dingler. 262-322-1886. — ⁽⁴⁵⁷⁾ MESLANS. An. Ch. Ph. (7)-7-94-1896. — ⁽⁴⁵⁸⁾ THOMSEN. Chem. N. 56-

Propriétés physiologiques. — Le gaz fluorhydrique est très irritant, il agit rapidement sur la peau et cause des brûlures très douloureuses. Sa solution doit également être maniée avec précaution. Lorsqu'elle est très concentrée, elle produit, en peu d'instant, des taches blanches sur la peau, et cette dernière se creuse ensuite rapidement. Les plaies sont très douloureuses et se guérissent lentement. On a proposé comme antidotes les solutions d'acétate d'ammonium ou d'ammoniaque caustique; le liniment oléocalcaire donne de bons résultats.

L'acide fluorhydrique est un antiseptique puissant; cette propriété se retrouve dans ses combinaisons. Une solution à 0,6 pour 100 de fluosilicate de sodium agit plus énergiquement qu'une solution de bichlorure de mercure à 0,17 pour 100, d'après Thomsen ⁽¹⁵⁸⁾.

Caractères. — Le plus souvent, on caractérise l'acide fluorhydrique par son action corrosive sur le verre ou le quartz. Lorsque l'on veut rechercher un fluorure, on en dégage l'acide fluorhydrique à l'aide de l'acide sulfurique bien exempt de fluor. La substance, pulvérisée et mélangée d'acide sulfurique de manière à faire une bouillie claire, est placée dans un petit creuset de platine dont le fond seul est chauffé à une douce chaleur. Le creuset est fermé par un verre de montre dont la partie bombée, tournée vers l'intérieur du creuset, a été enduite de paraffine ou de cire; on y a tracé quelques traits fins, de manière à mettre à nu une petite surface de verre. On peut disposer dans ce verre de montre une petite quantité d'eau ou un liquide facilement volatil comme l'alcool. La température doit être réglée de telle sorte qu'il n'y ait pas commencement de fusion de la cire ou de la paraffine. Si la substance essayée contient des fluorures, on constate que le verre est gravé sur les parties non garanties, après dissolution de l'enduit protecteur.

La solution d'acide fluorhydrique présente une réaction nettement acide au tournesol. Elle peut être dosée par liqueur titrée, en utilisant comme indicateur la phénolphthaleïne. Haga et Osaka ⁽¹⁵⁹⁾ ont également employé l'acide rosalique et le méthyl-orange. Zellner ⁽¹⁴⁵⁾ conseille de chauffer avec un excès d'alcali que l'on détermine ensuite.

Composition. — La composition en volume de l'acide fluorhydrique n'a pu encore être déduite d'une expérience directe. Moissan ⁽¹⁶⁰⁾ l'a déterminée par la mesure des gaz provenant de sa décomposition électrolytique. L'hydrogène dégagé au pôle négatif de l'appareil à fluor était recueilli et mesuré exactement. La quantité de fluor dégagée pendant le même temps était calculée d'après le volume d'oxygène résultant de l'action de ce gaz sur l'eau. Le gaz oxygène était chauffé afin de détruire l'ozone produit. On a constaté ainsi qu'un volume de fluor était libéré électrolytiquement, en même temps que son propre volume d'hydrogène.

D'autre part, en renversant sur l'eau un tube gradué renfermant un

152-1887. — ⁽¹⁵⁹⁾ HAGA et OSAKA. Chem. N. 71-98-1895. — ⁽¹⁶⁰⁾ MOISSAN. C. R. 130-544-

volume connu de fluor, Moissan a pu mesurer la quantité d'oxygène résultant de l'action de l'eau sur ce gaz et, en outre, titrer l'acide fluorhydrique produit. En utilisant ces données et aussi la densité de l'acide fluorhydrique, on peut en déduire la composition en volume de ce composé. On sait, en effet, qu'un volume de fluor correspond à un volume d'hydrogène dans la décomposition de l'acide fluorhydrique par le courant électrique; d'autre part, on constate que, pour le volume calculé de l'acide fluorhydrique formé dans la seconde expérience, il y a eu combinaison d'un volume de fluor égal à la moitié du volume total. Ce volume du fluor était obtenu par la mesure de l'oxygène libéré. On voit donc qu'un volume de fluor s'unit à un volume d'hydrogène pour former deux volumes d'acide fluorhydrique.

Applications. — La plus ancienne et la plus importante application de l'acide fluorhydrique est son emploi pour la gravure sur verre.

On utilise aussi ses propriétés antiseptiques pour combattre, en distillerie, certaines fermentations, notamment les fermentations lactique et butyrique (¹⁶¹ à ¹⁶⁶).

Il sert à la préparation de l'acide hydrofluosilicique et des fluosilicates. On l'a employé dans les travaux de forage pour la recherche du pétrole ou des gaz naturels (¹⁶⁷).

HENRI MOISSAN,

Membre de l'Institut.

Professeur à l'Université de Paris.

1900. — (¹⁶¹) EFFRONT. B. Soc. Ch. (3)-5-754 et 6-705-1891. — (¹⁶²) BAEKELAND. J. Am. Chem. Soc. 14-212-1892. — (¹⁶³) MÄRCKER. Zeit. Spirit. Indust. 13-217. — (¹⁶⁴) HEINZELMANN. Zeit. Spir. Ind. 13-247-267. — (¹⁶⁵) SAARE. Zeit. Spir. Ind. 15-50. — (¹⁶⁶) JÖRGENSEN et HOLM. Zeit. Spir. Ind. 16-150. — (¹⁶⁷) STAHL. Z. angew. Ch. 225-1896.

CHLORE Cl = 35,45

État naturel. — Le chlore, en raison de sa grande activité chimique, ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature, mais ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux, l'acide chlorhydrique et les chlorures, y sont abondamment répandues.

L'acide chlorhydrique se trouve, en petites quantités, dans le mélange des gaz que laissent dégager les volcans. Les chlorures se rencontrent en dissolution dans toutes les eaux naturelles (eaux de mer, eaux de rivière, eaux de source). Leur présence, en quantités infinitésimales, il est vrai, a même été signalée dans les eaux de pluie ⁽¹⁻²⁾.

C'est en combinaison avec les métaux les plus variés que le chlore se rencontre dans le règne minéral. Tout d'abord, le chlorure de sodium ou sel gemme NaCl, qui forme des gisements souvent assez étendus dans les dépôts de formation tertiaire de certaines localités; associé à une certaine quantité de chlorures de potassium et de magnésium, ce même chlorure de sodium forme la majeure partie du résidu salin que laisse l'eau de mer par évaporation. Le chlorure de potassium KCl, quoique beaucoup moins répandu que celui de sodium, forme néanmoins des amas assez considérables dans certaines localités, en particulier à Stassfurt, où il existe soit à l'état libre constituant la sylvine, soit en combinaison avec le chlorure de magnésium $KCl, MgCl^2 + 6H^2O$ ou carnallite. Les autres chlorures sont beaucoup moins répandus. Nous citerons le salmiac AzH^4Cl ; la tachydrite $CaCl^2, 2MgCl^2 + 12H^2O$, qui se rencontre à Stassfurt; la molysite Fe^2Cl^6 , qui se dégage de la lave du Vésuve en formant des incrustations rougeâtres; la cotunnite $PbCl^2$, également dans la lave du Vésuve; la kërargyrite ou argent corné $AgCl$. Mentionnons aussi quelques oxychlorures, tels que la matlockite Pb^2OCl^2 et l'atacamite $Cu^2Cl(OH)^2$; un chlorocarbonate, le plomb corné $CO^2Pb^2Cl^2$; des chlorophosphates et chloroarséniates, l'apatite $3[(PO^4)^3Ca^3] + Ca(Cl^2, F^2)$; la pyromorphite, qui diffère de la précédente par la substitution du plomb au calcium, et la mimétèse qui, à son tour, provient de cette dernière par la substitution de l'arsenic au phosphore.

Mais ce n'est pas seulement dans le règne minéral que le chlore se trouve localisé dans la nature. On le rencontre également dans le règne végétal et dans le règne animal. Les cendres que fournit l'incinération des végétaux contiennent des chlorures; il en est de même du sang et de toutes les sécrétions animales.

Historique. — Le chlore a été découvert en 1774 par Scheele ⁽³⁾.

⁽¹⁾ KINCH. Chem. N. 54-294-1886. — ⁽²⁾ GILBERT et WARRINGTON. J. Chem. Soc. 51-92-1887. — ⁽³⁾ SCHEELÉ. Mém. Chim. traduits du suédois, Dijon. 1-66-1785. — ⁽⁴⁾ BERTHOLLET. Mém.

Il l'obtint en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, en décrivit quelques propriétés et lui donna le nom d'*acide muriatique déphlogistiqué*. Un peu plus tard, Berthollet⁽⁴⁾ montra que la solution aqueuse de chlore laisse dégager de l'oxygène, quand on l'expose à la lumière solaire; il en conclut que ce corps devait être regardé comme une combinaison d'acide muriatique et d'oxygène, et proposa, pour lui, le nom d'*acide muriatique oxygéné*. Cette opinion prévalut jusqu'en 1809, époque à laquelle Gay-Lussac et Thénard^(5 & 7) en France, Humphry Davy⁽⁸⁾ en Angleterre, démontrèrent que ce corps était irréductible par le charbon et les métaux, et que, de plus, la plupart des oxydes métalliques, chauffés au rouge dans un courant de ce gaz, laissent dégager une quantité d'oxygène précisément égale à celle qu'ils renferment. La nature simple de ce corps fut bientôt admise par tous les chimistes, et Gay-Lussac lui donna le nom de *chlore* ($\chi\lambda\omega\rho\acute{o}s$, jaune verdâtre), en raison de sa couleur.

Préparation. — Le procédé utilisé dans les laboratoires pour la préparation courante du chlore repose toujours sur la réaction qui a conduit Scheele à sa découverte. On chauffe légèrement une solution concentrée d'acide chlorhydrique en présence de bioxyde de manganèse concassé. La réaction commence dès la température ordinaire, et le liquide prend alors une coloration brune, qui disparaît totalement lorsque l'on fait intervenir la chaleur. La coloration brune observée tout d'abord avait été attribuée, par Forchhammer⁽⁹⁾, à la formation d'un sesquichlorure de manganèse. Plus tard, Niklès⁽¹⁰⁾ et après lui Fisher⁽¹¹⁾ reprirent l'étude de cette question et crurent pouvoir conclure, de leurs expériences, que la coloration observée était celle d'un tétrachlorure de manganèse très instable qui, sous l'influence de la chaleur, se dédoublait en chlore libre et bichlorure de manganèse $MnCl^2$. Enfin, Berthelot⁽¹²⁾ institua sur ce sujet une série d'expériences qui lui permirent d'établir que la formation du composé brun soluble n'exige pas seulement la présence du chlore et du manganèse, mais aussi celle d'un notable excès d'acide chlorhydrique; ce serait un chlorhydrate perchloruré de manganèse $MnCl^4 + nHCl$ ou bien un dérivé du perchlorure d'hydrogène, tel que $HCl^3 + nMnCl^2$. Quoi qu'il en soit, la réaction finale se trouve exprimée par la formule suivante :



Le chlore ainsi préparé entraîne avec lui une certaine quantité d'acide chlorhydrique, de l'anhydride carbonique provenant du carbonate de calcium qui accompagne le bioxyde de manganèse naturel, et enfin de la vapeur d'eau.

Ac. Sc. 276-1875. — ⁽⁵⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Mém. Ph. Ch. Arcueil. 2-357-1807. — ⁽⁶⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques 2-93-1811. — ⁽⁷⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. 91. 96-1814. — ⁽⁸⁾ H. DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 100-231-1810. — ⁽⁹⁾ FORCHHAMMER. Annals of Philosophy, by T. Thomson (3)-1-50-1821. — ⁽¹⁰⁾ NIKLÈS. C. R. 60-479-1865. — ⁽¹¹⁾ FISHER. J. Chem. Soc. 33-409-1878. — ⁽¹²⁾ BERTHELOT. C. R. 91-251-1880. — ⁽¹³⁾ MERMET. B. Soc. Ch. (2)-21-

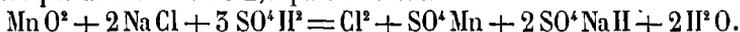
En général, pour se débarrasser de l'acide chlorhydrique, on se borne à faire passer le gaz dans un flacon laveur plein d'eau où l'acide chlorhydrique, plus soluble que le chlore, se trouve retenu. Mais ce lavage n'est pas suffisant pour éliminer totalement l'acide chlorhydrique. On n'arrive à se débarrasser des dernières traces de ce composé qu'en faisant passer le gaz dans une solution concentrée de sulfate de cuivre, lequel est décomposé avec mise en liberté d'acide sulfurique, ou bien encore en dirigeant le courant gazeux sur une longue colonne de bioxyde de manganèse concassé.

Pour avoir du chlore exempt d'anhydride carbonique, il faudrait n'utiliser, pour la préparation du chlore, que du bioxyde de manganèse débarrassé de carbonates par une ébullition avec de l'acide azotique suivie d'un lavage à l'eau.

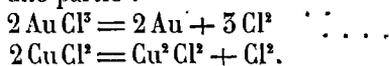
Le gaz est enfin desséché au moyen de ponce sulfurique.

Réactions diverses donnant du chlore. — Indépendamment du procédé classique d'extraction du chlore que nous venons d'exposer, on peut avoir recours, pour la préparation du gaz, à un certain nombre d'autres réactions, avantageuses dans quelques cas particuliers, et dont les principales sont les suivantes :

On obtient un dégagement régulier de chlore en chauffant au bain-marie un mélange intime et pulvérulent de 4 parties de chlorure de sodium et de 3 parties de bioxyde de manganèse avec 8 parties d'acide sulfurique additionné de 2,5 parties d'eau



Il se dégage aussi du chlore quand on soumet certains chlorures à l'action de la chaleur; à une température un peu inférieure au rouge, les uns, tels que ceux d'or et de platine, perdent tout leur chlore et sont ramenés à l'état métallique; les autres, comme le chlorure cuivrique, n'en laissent dégager qu'une partie :



La décomposition de l'acide chlorhydrique et des chlorures, sous l'influence de l'oxygène, est utilisée industriellement pour la préparation du chlore (procédés Deacon, Weldon-Péchiney, Schlœsing). (Voir l'article *Industrie*.)

Enfin, le chlore se produit encore quand on traite par l'acide chlorhydrique un grand nombre d'acides oxygénés, tels que les acides hypochloreux, chlorique, chromique, permanganique et leurs sels.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de chaux a été proposée successivement par Mermet⁽¹³⁾, Kämmerer⁽¹⁴⁾ et Winkler⁽¹⁵⁻¹⁶⁾, pour la préparation du chlore à froid dans les appareils à dégagement continu de Sainte-Claire Deville ou de Kipp. On emploie, dans ces appa-

541-1874. — (14) KÄMMERER. Ber. Chem. Gesell. 9-1548-1876. — (15) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 20-184-1887. — (16) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 22-1076-1889. — (17) GRÆBE. Ber.

reils des fragments de chlorure de chaux aggloméré avec du plâtre et de l'acide chlorhydrique de densité 1,124 étendu de son volume d'eau; le chlore ainsi produit renferme toujours un peu d'oxygène.

D'après Grœbe ⁽¹⁷⁾, le chlore peut être obtenu facilement au moyen du permanganate de potassium et de l'acide chlorhydrique. Le gaz qui se dégage est très pur; il est en particulier tout à fait exempt de composés oxygénés du chlore qui forment les impuretés inévitables du gaz préparé au moyen des hypochlorites ou des chlorates.

Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre. Sa densité, prise par rapport à l'air, à 0° et 76^{cm}, est 2,490 (Moissan et Binet du Jassoneix) ⁽¹⁸⁾; 1 litre de chlore, à 0° et 76^{cm}, pèse, par suite, 5^{gr},220; cette densité a été déterminée sur un échantillon de chlore purifié par liquéfaction et solidification. Le calcul de cette même densité au moyen du poids atomique du chlore, déterminé par Stas, conduirait au nombre 2,4501. Cette densité a d'ailleurs été l'objet d'un assez grand nombre de déterminations. Gay-Lussac et Thénard ⁽¹⁹⁾ avaient trouvé $D = 2,47$, Bunsen $D = 2,4482$, Leduc ⁽²⁰⁾ $D = 2,489$ puis $D = 2,491$, Ludwig ⁽²¹⁾ $D_{200} = 2,4807$, $D_{500} = 2,4785$, $D_{1000} = 2,4685$, $D_{1500} = 2,4609$, $D_{2000} = 2,4502$; Jahn ⁽²²⁾ a donné, pour représenter la densité entre 20° et 200°, la formule empirique suivante :

$$D_t = 2,4855 - 0,00017t,$$

formule d'où l'on déduit que c'est seulement à une température supérieure de 240° environ au point d'ébullition que la densité expérimentale du chlore se confond avec sa densité théorique.

V. et C. Meyer ⁽²³⁾ ont appliqué au chlore la méthode préconisée par eux pour la détermination des densités de vapeur, méthode utilisable aux températures les plus élevées que puisse fournir un four Perrot, et ils sont arrivés aux chiffres suivants :

Températures.	620°	808°	1028°	1242°	1592°	1567°
Densités	2,44	2,20	1,87	1,655	1,665	1,61

Ainsi, d'après ces expériences, la densité du chlore, qui ne varie pas sensiblement entre 0° et 620°, décroît lentement à partir de cette température jusqu'à atteindre, vers 1240°, une valeur qui reste sensiblement constante aux températures plus élevées, et qui est voisine de 1,65, c'est-à-dire des deux tiers de la densité théorique. Ils en conclurent que le poids moléculaire du chlore, à ces températures élevées, n'est plus 71 mais 47,5. Les résultats de ces déterminations furent l'objet d'un certain nombre de critiques, tant au point de vue expérimental qu'au point de vue des conclusions à tirer des chiffres trouvés.

Chem. Gesell. 35-45-1902. — ⁽¹⁸⁾ MOISSAN et BINET DU JASSONEIX. C. R. 137-1905. — ⁽¹⁹⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques 2-125-1814. — ⁽²⁰⁾ LEDUC. C. R. 116-968-1893 et 125-174-1897. — ⁽²¹⁾ LUDWIG. Ber. Chem. Gesell. 1-252-1868. — ⁽²²⁾ JAHN. Ber. Chem. Gesell. 15-1242-1882. — ⁽²³⁾ V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 12-1426-1879.

Seelheim⁽²⁴⁾ critiqua le procédé d'obtention du chlore dans l'appareil; celui-ci était en effet produit, dans le récipient de porcelaine, par la décomposition, sous l'influence de la chaleur, d'un poids connu de chlorure de platine. Il répéta une expérience antérieure de Troost et Hautefeuille⁽²⁵⁾ et constata, comme ces derniers, que si l'on soumet à la chaleur d'un feu de charbon un petit ballon contenant du chlorure de platine, on trouve, après refroidissement, du platine sublimé en petits cristaux sur les parois du ballon. D'après lui, la volatilité du platine dans le chlore serait une cause d'erreur importante dans les expériences de Meyer. Ce dernier⁽²⁶⁾ repoussa cette objection en montrant, d'un côté, que le platine provenant de la décomposition d'un poids connu de chlorure présente bien le poids calculé et, d'un autre côté, qu'une quantité déterminée de platine chauffé à 1570° environ, pendant une heure, dans un vif courant de chlore, ne perd pas plus de 1 pour 100 de son poids. Les expériences sur la densité du chlore ne durant guère que 50 secondes, il ne saurait, d'après Meyer, être question de la volatilisation d'une quantité pesable de platine pendant ce temps.

Ces mêmes expériences furent également l'objet de critiques de la part de Crafts⁽²⁷⁾, quant à l'évaluation des températures. Selon lui, la méthode calorimétrique employée par V. et C. Meyer, pour l'évaluation des températures, conduirait à des chiffres trop élevés.

V. Meyer reconnut qu'il s'était trompé dans ses évaluations de températures et, adoptant une autre méthode expérimentale proposée par F. Meier et Crafts, il fit, en collaboration avec Langer⁽²⁸⁾, de nouvelles déterminations de la densité du chlore. Leurs conclusions furent que les nombres donnés précédemment par V. et C. Meyer étaient trop faibles, que jusqu'à 1200° la densité du chlore reste sensiblement constante, et que c'est seulement à 1400° qu'elle atteint une valeur 2,02, nettement inférieure à celle qu'elle présente jusqu'à 1200°.

Si la densité du chlore à température élevée ne peut pas être considérée comme déterminée d'une manière définitive, il n'en reste pas moins établi, par les expériences que nous venons de citer, que cette densité ne subit une diminution appréciable qu'à partir de 1200° à 1400° environ. Quant à la raison d'être de cette diminution, deux explications également plausibles en ont été données par Lieben⁽²⁹⁾. Nous ne connaissons pas la loi de variation des volumes des gaz aux températures élevées, mais on admet généralement que leurs coefficients de dilatation sont les mêmes que celui de l'air. Or, il suffirait, pour expliquer la diminution de densité du chlore, d'admettre qu'aux températures élevées le coefficient de dilatation du chlore est supérieur à celui de l'air, tandis qu'au-dessous de 1200° les coefficients sont sensiblement égaux. Il est encore possible d'expliquer d'une autre manière la diminution de densité du chlore : on

— (24) SEELHEIM. Ber. Chem. Gesell. **12**-2066-1879. — (25) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. **84**-047-1877. — (26) MEYER. Ber. Chem. Gesell. **12**-2202-1879. — (27) CRAFTS. C. R. **90**-183-1880. — (28) LANGER et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2769-1882. — (29) LIEBEN. C. R.

peut imaginer que les molécules du chlore (Cl_2) subissent, à température très élevée, une dissociation en atomes isolés. Si cette dissociation était complète, la densité du chlore deviendrait la moitié de la densité ordinaire. Or, il se peut que, dans certain intervalle de température, la dissociation reste incomplète et il en résulterait alors un équilibre de telle nature que la densité du gaz devint une fraction de la densité normale correspondant aux molécules Cl_2 non dissociées.

Le chlore est un gaz relativement facile à liquéfier : à 0° , il suffit d'une pression de 4^{atm} ; sous la pression atmosphérique, il faut le refroidir à -40° . Cette liquéfaction a été réalisée pour la première fois par Faraday⁽³⁰⁾, en partant de l'hydrate de chlore et en utilisant le tube en forme de V qu'il avait précisément imaginé pour cette expérience. Aujourd'hui, on obtient plus facilement le chlore liquide en faisant passer un courant de ce gaz, parfaitement desséché, dans un tube refroidi par du chlorure de méthyle soumis à une évaporation rapide dans un courant d'air, ou encore par de l'acétone additionnée d'anhydride carbonique solide (II. Moissan).

Le chlore liquide est maintenant un produit industriel. On le prépare par électrolyse, avec électrodes en charbon, d'une solution aqueuse de sel marin. Le chlore, produit à l'anode, est aspiré par une pompe et envoyé dans un dispositif spécial où il est desséché au moyen de chlorure de calcium, puis il est refoulé de là dans une chambre où il s'accumule et se liquéfie. Les pompes sont à piston liquide, formé d'acide sulfurique concentré. Le liquide est emmagasiné dans des récipients en acier étiré que le chlore n'attaque pas lorsqu'il est parfaitement sec.

Le chlore liquéfié est un liquide très mobile, d'un jaune pur, non miscible à l'eau. D'après Knietsch⁽³¹⁾, ce liquide absorbe facilement les radiations bleues et violettes, de sorte que son spectre d'absorption se compose uniquement de la partie du spectre comprise entre le rouge et le vert.

Regnault⁽³²⁾ a trouvé pour le point d'ébullition du chlore liquide $33^\circ,62$ sous la pression de $75^{\text{cm}},6$. Depuis, Knietsch⁽³³⁾ a fait une série de déterminations très complètes des tensions de vapeur, poids spécifiques et coefficients de dilatation du chlore liquide aux différentes températures. Le tableau suivant contient quelques chiffres extraits de son Mémoire :

Température.	Tension de vapeur.	Poids spécifique.	Température.	Tension de vapeur.	Poids spécifique.
$-75^\circ,0$	88^{mm}	1,6490	0°	$3^{\text{atm}},66$	1,4690
$-60^\circ,0$	210^{mm}	1,6167	$+5^\circ$	$4^{\text{atm}},25$	1,4548
$-50^\circ,0$	350^{mm}	1,5945	$+10^\circ$	$4^{\text{atm}},95$	1,4405
$-40^\circ,0$	560^{mm}	1,5720	$+15^\circ$	$5^{\text{atm}},75$	1,4275
$-35^\circ,6$	760^{mm}	1,5575	$+20^\circ$	$6^{\text{atm}},62$	1,4118
$-30^\circ,0$	$1^{\text{atm}},20$	1,5485	$+25^\circ$	$7^{\text{atm}},63$	1,3984
$-20^\circ,0$	$1^{\text{atm}},84$	1,5250	$+50^\circ$	$14^{\text{atm}},70$	1,3170
$-10^\circ,0$	$2^{\text{atm}},63$	1,4965	$+80^\circ$	$23^{\text{atm}},40$	1,2000

89-553-1870. — (30) FARADAY. *Phil. T. Roy. Soc.* 160-1825. — (31) KNIETSCH. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 259-123-1890. — (32) REGNAULT. *Relation des expériences.* Paris 2-633-1862. — (33) KNIETSCH. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 259-100-1890. — (33 a) DRUGMAN et RAMSAY. *J. Chem.*

De toutes ces mesures, Knietsch a déduit quatre formules d'interpolation donnant les tensions de vapeur et les poids spécifiques du chlore liquide aux différentes températures. La première, applicable de $-35^{\circ},6$ à 0° , et la deuxième, applicable de 0° à $+40^{\circ}$, donnent les tensions en millimètres de mercure; la troisième, applicable de $+40^{\circ}$ à $+146^{\circ}$ donne les tensions en atmosphères; la quatrième enfin donne les poids spécifiques du chlore liquide entre -80° et $+40^{\circ}$.

$$F_1 = 760 + 52,9127(t + 35,6) + 0,810597(t + 35,6)^2.$$

$$F_2 = 2781 + 82,30166t + 1,5370295t^2.$$

$$F_3 = 11,5 + 0,192966(t - 40) + 0,005365(t - 40)^2.$$

$$D_1 = 1,6585546 - 0,002003755(t + 80) - 0,000004559(t + 80)^2.$$

D'après Druginan et Ramsay (^{33 a}), la densité du chlore liquide à $-35^{\circ},6$ serait 1,5071.

La température critique du chlore a été l'objet d'un certain nombre de déterminations. Ladenburg (³⁴) indique $+148^{\circ}$; Dewar (³⁵) donne 141° et comme pression correspondante 85^{atm} , 9; Knietsch (³¹), 146° et comme pression critique 93^{atm} , 5.

Enfin, d'après Olszewski (³⁶), le chlore liquide, refroidi par l'évaporation rapide de l'éthylène liquéfié, se solidifie à -102° .

L'indice de réfraction du chlore liquide est 1,585 (Dechant) (³⁷).

Les coefficients de dilatation du chlore gazeux et de l'air de 21° à 557° sont entre eux comme les nombres 1,009 et 1 (Friedel et Crafts) (³⁸).

La chaleur spécifique du chlore gazeux est, d'après Regnault (³⁹), 0,12099 à pression constante; d'après Strecker (⁴⁰), 0,1155 à pression constante et 0,08751 à volume constant.

Le spectre d'absorption du chlore gazeux a été étudié par Gernez (⁴¹), en dirigeant, à travers un tube de verre de $4^{\text{m}},50$ de longueur environ, rempli de chlore, un faisceau de lumière Drummond. Il a observé que le spectre était continu dans la région la moins réfrangible jusqu'à la raie D, et qu'un peu au delà il présentait une série de raies, différentes de celles que l'on observe avec les vapeurs de brome et d'iode, et dont l'aspect et l'intensité varient avec la région du spectre considérée; celles-ci s'étendent jusque vers le violet qui est entièrement absorbé dans le cas de la source lumineuse dont il s'agit.

La bande d'absorption de la région la plus réfrangible du spectre a été particulièrement étudiée par Liveing et Dewar (⁴²).

D'après Salet (⁴³), le spectre d'émission du chlore ne paraît pas coïncider avec le spectre d'absorption. Ce savant a complété les déterminations précédentes d'Ångström et de Plücker, et l'on trouvera dans le mémoire

Soc. 77-1228-1900. — (³⁴) LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. 11-821-1878. — (³⁵) DEWAR. Chem. N. 51-27-1885. — (³⁶) OLSZEWSKI. Monatsh. Chem. 5-127-1884. — (³⁷) DECHANT. Monatsh. Chem. 5-615-1884. — (³⁸) FRIEDEL et CRAFTS. C. R. 107-301-1888. — (³⁹) REGNAULT. Relation des expériences 2-149-1862. — (⁴⁰) STRECKER. An. Ph. Chem. Wiedm. 13-20-1881. — (⁴¹) GERNEZ. C. R. 74-660-1872. — (⁴²) LIVEING et DEWAR. Chem. N. 47-121-1885. — (⁴³) SALET. An. Ch. Ph. (4)-28-24-1873. — (⁴⁴) DULONG. An.

original la représentation de ce spectre, ainsi que les longueurs d'ondes des raies les plus intenses.

L'indice de réfraction du chlore gazeux, pour lequel Dulong⁽⁴⁴⁾ avait donné la valeur 1,000772, a été déterminé à nouveau par Croullebois⁽⁴⁵⁾, qui indique pour la lumière blanche la valeur moyenne $N=1,000774$, et pour les raies C, E, G, respectivement les valeurs $N_C=1,000699$, $N_E=1,000792$, $N_G=1,000840$, d'où l'on déduit, pour le pouvoir dispersif, la valeur $\frac{N_G - N_C}{N_E - 1} = 0,1780$. Mascart⁽⁴⁶⁾ donne pour la réfraction du chlore, c'est-à-dire pour le quotient de l'excès de l'indice sur l'unité par l'excès correspondant pour l'air, le chiffre 2,63.

Le chlore est absorbé par les substances poreuses avec dégagement de chaleur (Melsens)⁽⁴⁷⁾, et ces substances le laissent ensuite dégager par élévation de température. L'absorption de 1 atome de chlore par le charbon de bois correspond à un dégagement de chaleur de 6780^{cal} (Berthelot et Guntz)⁽⁴⁸⁾.

Lorsqu'il est ainsi condensé par le charbon, le chlore possède des propriétés qu'il ne présente pas quand il est à l'état gazeux dans les mêmes conditions. Ainsi, mis en présence d'hydrogène, il donne naissance à de l'acide chlorhydrique à froid et dans l'obscurité. A l'abri de la lumière, il décompose l'eau à froid avec formation d'acides chlorhydrique et carbonique. Dans les mêmes conditions, l'anhydride sulfureux donne naissance à du chlorure de sulfuryle (Melsens).

D'après Mixter⁽⁴⁹⁾, le charbon de sucre et le noir de fumée, chauffés au rouge dans un courant de chlore, absorbent jusqu'à 27 pour 100 de ce gaz, sans le laisser dégager, même dans le vide, à cette température.

Le chlore est soluble dans l'eau et cette solution, connue sous le nom d'eau de chlore, est fréquemment employée dans les laboratoires pour remplacer le chlore quand on n'a besoin que d'une petite quantité de ce réactif. Cette eau de chlore se prépare au moyen d'une série de flacons de Woolf dans lesquels on fait arriver un courant de chlore purifié comme nous l'avons indiqué précédemment.

La solution possède la couleur jaune verdâtre du chlore et en a également l'odeur; lorsqu'elle ne renferme que du chlore et de l'eau, elle décolore le papier de tournesol sans le rougir au préalable. Elle doit être conservée dans des flacons en verre noir, ou en verre ordinaire recouvert de papier noir, car nous verrons, à propos des propriétés du chlore, que la lumière favorise la réaction du chlore sur l'eau.

La solubilité du chlore dans l'eau a été étudiée tout d'abord par Gay-Lussac⁽⁵⁰⁾ et par Pelouze⁽⁵¹⁾, qui ont donné pour le coefficient de solu-

Ch. Ph. (2)-31-154-1826. — (45) CROULLEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870. — (46) MASCART. C. R. 86-321-1878. — (47) MELSENS. C. R. 76-92-1875. — (48) BERTHELOT et GUNTZ. C. R. 99-7-1884. — (49) MIXTER. Am. J. Sc. (3)-45-363-1893. — (50) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (3)-7-113-1843. — (51) PELOUZE. An. Ch. Ph. (3)-7-176-1843. — (52) BERTHELOT.

bilité de ce gaz à différentes températures les chiffres suivants :

Température.	COEFFICIENTS DE SOLUBILITÉ d'après	
	Gay-Lussac.	Pelouze.
0°.	1,43	1,75-1,80
5°.	1,52	
7°.	2,17	
8°.	3,04	
9°.	»	2,70-2,75
10°.	3,00	2,70-2,75
14°.	»	2,45-2,50
17°.	2,37	
30°.	»	2,00-2,10
35°.	1,61	
50°.	1,19	1,15-1,20
70°.	0,71	0,60-0,65

Ces chiffres ne présentent pas une grande concordance et ne peuvent être considérés que comme des valeurs approchées. Ainsi que Berthelot ⁽⁵²⁾ l'a constaté, les proportions de chlore dissous varient, à une même température, avec la durée du contact du gaz et du liquide et avec l'intensité de la lumière : il y a lieu, en effet, de tenir compte de la décomposition de l'eau par le chlore avec formation d'acide chlorhydrique et d'acides oxygénés de chlore. Ainsi, par exemple, dans les expériences de Berthelot, 1 litre d'eau, qui, sous la pression ordinaire, avait dissous d'abord 4 grammes de chlore par saturation dans une atmosphère de ce gaz pur, en prenait 6 grammes par une action prolongée. A ces variations dans la solubilité du chlore, correspondent naturellement des variations dans sa chaleur de dissolution. D'après les expériences de Berthelot ⁽⁵³⁾, celle-ci varierait, pour 35^{gr},5 de chlore dissous, de 1500^{cal} à 3770^{cal}.

La solubilité du chlore dans l'eau, pour les températures supérieures à celle du maximum de solubilité, a de nouveau été étudiée par Schönfeld ⁽⁵⁴⁾ qui, à la suite d'une série de déterminations, est arrivé à la formule d'interpolation suivante :

$$\alpha_t = 3,0361 - 0,046196t + 0,0001107t^2$$

dans laquelle α_t représente le coefficient de solubilité du chlore à une température t comprise entre 11° et 41°,5.

Bien que les chiffres donnés plus haut pour la solubilité du chlore dans l'eau, d'après les expériences de Gay-Lussac et de Pelouze, ne puissent être considérés que comme des valeurs approchées, ils n'en établissent pas moins qu'aux environs de 9° la solubilité du chlore dans l'eau présente un maximum. L'existence de ce maximum est intimement liée à celle d'une combinaison de chlore et d'eau qui, sous la pression atmosphérique, se forme au-dessous de cette température et se dissocie au-dessus.

C. R. 91-491-1880. — ⁽⁵²⁾ BERTHELOT. *AN. CH. PH.* (5)-5-318-1875. — ⁽⁵⁴⁾ SCHÖNFELD. *AN. CHEM. PHARM. LICH.* 95-8-1855. — ⁽⁵³⁾ FARADAY. *QUART. J. SC. LITT. ARTS.* 15-71-1823. — ⁽⁵⁶⁾ GÖPNER.

Peu de temps après la découverte du chlore, on s'aperçut qu'en exposant à une basse température le gaz obtenu dans les conditions ordinaires, il se produit un dépôt cristallin sur les parois du récipient qui le contient. Ce dépôt fut d'abord considéré comme étant du chlore solidifié, mais Humphry Davy démontra que le chlore parfaitement sec n'est pas condensable dans ces conditions et que les cristaux devaient être considérés comme une combinaison de chlore et d'eau. La composition de cet hydrate de chlore a été tout d'abord déterminée par Faraday⁽⁵⁵⁾ qui lui assigna la formule $\text{Cl}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. Göpner⁽⁵⁶⁾ proposa d'écrire cette formule $\text{HCl} + \text{ClOH} + 9\text{H}^2\text{O}$, mais il est à peine besoin de faire remarquer, avec Schiff⁽⁵⁷⁾, combien est peu vraisemblable cette formule de constitution qui admet la présence simultanée dans la molécule de deux corps aussi incompatibles que l'acide chlorhydrique et l'acide hypochloreux.

Ditte⁽⁵⁸⁾ a obtenu des cristaux d'hydrate isolés, transparents et d'une couleur jaune foncé dans un tube de Faraday où les cristaux ordinaires avaient été maintenus, pendant un an, au contact du chlore liquide. Antérieurement Faraday⁽⁵⁵⁾ avait déjà remarqué que la masse blanchâtre de cristaux fins est transformée lentement en cristaux définis d'une couleur jaune, plus intense lorsqu'on les maintient un certain temps dans un récipient fermé et rempli de chlore. L'analyse de ces cristaux, que leur couleur pourrait faire supposer plus riches en chlore que les cristaux ordinaires, a été reprise par Bakhuis Roozeboom⁽⁵⁹⁾, qui a démontré que la composition des deux espèces de cristaux était la même, et qu'il convenait, selon lui, de la représenter par la formule $\text{Cl}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ au lieu de celle proposée par Faraday. La densité de cet hydrate est 1,25, ce qui indique que sa formation est accompagnée d'une contraction considérable (Roozeboom, *l. c.*).

La dissociation de cet hydrate a été étudiée successivement par Isambert⁽⁶⁰⁾ et par Roozeboom (*l. c.*). Il résulte de leurs expériences que la tension de dissociation de l'hydrate de chlore présenterait, aux diverses températures, les valeurs suivantes :

D'après Isambert :							
Température.	0°	3°	5°	9°	6°	7°	8°
Tension de dissociation en mm.	250	400	481	545	571	595	671
Température.	8°	9°	10°	11°	11°	12°	14°
Tension de dissociation en mm.	722	795	852	950	1032	1245	1400
D'après Roozeboom :							
Température.	0°	2°	4°	6°	8°		
Tension de dissociation en mm.	249	320	398	496	620		
Température.	9°	10°	12°	14°	16°		
Tension de dissociation en mm.	701	797	992	1240	1522		

Le point de décomposition de l'hydrate à l'air libre se trouve à la tempé-

Ber. Chem. Gesell. 8-287-1875. — (57) SCHIFF, Ber. Chem. Gesell. 8-419-1875. — (58) DITTE, C. R. 95-1285-1882. — (59) БАХУИС РООЗЕБООМ. Rec. Pays-Bas. 3-59-1884. — (60) ISAMBERT.

rature de 9°,6, et en vase clos à la température de 28°,7 (Roozeboom). Les expériences de Isambert, aussi bien que celles de Roozeboom, semblaient établir que la dissociation de l'hydrate de chlore obéissait à la loi de Debray, c'est-à-dire qu'elle était limitée à chaque température par une tension fixe du chlore gazeux. Le Chatelier⁽⁶¹⁾ a montré que ce n'était là qu'une apparence qui tient à ce que, dans les conditions de l'expérience, la condensation de l'eau et celle du chlore sont invariables. Les corps en présence sont, en effet : l'hydrate solide, l'eau saturée de chlore, le chlore saturé de vapeur d'eau. Sous chacun de ces trois états, la condensation de l'eau et du chlore est constante à une température donnée, et l'état d'équilibre ne dépend plus que de la température et de la pression. Mais, si l'on parvient à faire varier cette condensation, la tension du chlore libre éprouvera une variation corrélative. On obtient ce résultat en faisant dissoudre dans l'eau un corps n'agissant pas sur le chlore, mais dont la présence suffit à diminuer la solubilité du chlore dans l'eau et la tension de la vapeur d'eau. La tension du chlore dégagé, qui est de 247 millimètres à 0° en présence de l'eau pure, devient égale à 375 millimètres si l'on opère en présence d'une solution de chlorure de sodium à 10 pour 100, à 540 millimètres en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 3,6 pour 100.

Le Chatelier⁽⁶²⁾ a également établi que le passage, pour l'hydrate, de l'état solide à l'état liquide, à la température d'équilibre de ces deux états, n'amène pas de modification appréciable des tensions de dissociation, pas plus qu'il n'y a modification de la tension de vapeur au moment du passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide. Ce fait lui a permis de déduire, au moyen du principe de Carnot, la chaleur de formation de l'hydrate liquide (28 600^{cal} pour Cl²) de celle de l'hydrate solide (12 000^{cal}) et, par suite, la chaleur de fusion (16 600^{cal}).

D'après Berthelot⁽⁶³⁾, la solubilité du chlore dans l'acide chlorhydrique concentré est plus grande que dans l'eau pure; dans 1 litre d'une solution chlorhydrique à 35 pour 100 environ, il a pu dissoudre jusqu'à 11^{gr} de chlore. La chaleur dégagée par la dissolution de 35^{gr},5 de chlore dans une solution d'acide chlorhydrique répondant à la composition $\text{HCl} + 4,5 \text{H}_2\text{O}$ est de 4700^{cal}, c'est-à-dire bien supérieure à celle dégagée par la dissolution de la même quantité de chlore dans l'eau pure. Ce fait et l'accroissement de solubilité du chlore dans l'acide chlorhydrique concentré tendent à faire admettre l'existence d'un perchlore d'hydrogène, vraisemblablement HCl^3 (Berthelot, *l. c.*). A l'appui de cette hypothèse, on peut citer ce fait qu'une solution saturée de chlore dans l'acide chlorhydrique ne laisse pas déposer d'hydrate par refroidissement.

Dans les solutions concentrées des chlorures terreux, la solubilité du chlore est moindre que dans l'eau, et d'autant moindre que la solution est

C. R. 86-481-1878. — (61) LE CHATELIER. *AN. MIN.* (8)-13-276-1888. — (62) LE CHATELIER. *C. R.* 99-1074-1884. — (63) BERTHELOT. *C. R.* 91-191-1880. — (64) KUMPF. *AN. PH. CHEM. WIEDM.*

plus concentrée. Vers 12°, pour un litre de liquide, on a obtenu la saturation avec les poids de chlore suivants :

Solutions.	Poids du chlore.
Ca Cl ² + 15 H ² O	2 ^{sr} , 45
Mg Cl ² + 15 H ² O	2 ^{sr} , 53
Mn Cl ² + 11 H ² O	2 ^{sr} , 00

La chaleur dégagée par la dissolution du chlore dans ces solutions est à peu près la même que dans l'eau pure (Berthelot).

La solubilité du chlore dans les solutions de chlorure de sodium a été déterminée par Kumpf⁽⁶⁴⁾, qui a obtenu les résultats suivants :

SOLUTION A 9,97 POUR 100.						
Température.	7 ^o , 0	11 ^o , 9	15 ^o , 4	18 ^o , 8	22 ^o , 6	
Coefficient de solubilité.	1,8115	1,5879	1,5684	1,2785	1,0081	
SOLUTION A 16,01 POUR 100.						
Température.	6 ^o	11 ^o , 6	16 ^o , 4	21 ^o , 4	26 ^o , 9	
Coefficient de solubilité.	1,5866	1,2227	1,0121	0,8752	0,7017	
SOLUTION A 19,66 POUR 100.						
Température.	0 ^o	9 ^o , 2	14 ^o , 8	15 ^o , 4	20 ^o , 4	21 ^o , 9
Coefficient de solubilité.	1,6978	1,2145	0,9740	0,9511	0,7758	0,7385

Propriétés chimiques. — A une température plus ou moins élevée, le chlore se combine directement avec tous les corps simples, à l'exception de l'oxygène, de l'azote, du carbone, de l'argon et de l'hélium.

L'hydrogène se combine très facilement avec le chlore sous l'influence de la chaleur et de la lumière : à froid et dans l'obscurité, le mélange des deux gaz peut être conservé indéfiniment sans que la combinaison se produise ; à la lumière diffuse, la combinaison a lieu lentement ; à la lumière solaire directe, elle est instantanée et accompagnée d'une violente détonation. Ce dernier résultat peut aussi être obtenu au moyen de lumières artificielles, riches en rayons violets (lumière électrique, flamme du magnésium, flamme résultant de la combustion du sulfure de carbone dans le bioxyde d'azote). La combinaison se produit aussi quand on met le mélange gazeux au contact d'une flamme. La formation d'une molécule d'acide chlorhydrique par union de ses éléments correspond à un dégagement de chaleur de 22 000^{cal} (Thomsen)⁽⁶⁵⁾.

La plupart des métalloïdes se combinent au chlore sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur. Le soufre se transforme, à son contact, en un mélange de plusieurs chlorures de soufre. Le phosphore, l'arsenic divisé s'enflamment au contact du chlore ; avec le premier, on obtient, suivant la proportion des deux corps, soit le trichlorure PCl³, soit le pentachlorure PCl⁵ ; avec l'arsenic, c'est toujours le trichlorure AsCl³. Si l'on emploie le chlore liquide, ces réactions peuvent devenir explosives : le

B. 6-276-1882. — ⁽⁶⁵⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 2-19-1882. —

phosphore détone violemment au contact de ce liquide à sa température d'ébullition. Avec le bore et le silicium, la combinaison se produit sous l'influence de la chaleur.

Parmi les métaux, le potassium est le seul que le chlore attaque à froid avec énergie; le mercure et l'étain s'y combinent aussi à la température ordinaire; mais ce sont plutôt là des exceptions, car, d'une manière générale, le chlore *parfaitement sec* n'attaque pas les métaux massifs à froid, qu'il soit gazeux ou à l'état liquide (Gautier et Charpy)⁽⁶⁶⁾: le zinc, le magnésium, le sodium même, restent inaltérés à son contact, dans ces conditions. La combinaison ne se produit que sous l'influence de la chaleur et elle est alors souvent accompagnée d'un phénomène d'incandescence (fer, cuivre, aluminium). L'aluminium cependant s'enflamme spontanément après un certain temps au contact du chlore liquide (Gautier et Charpy, *l. c.*).

Vis-à-vis des corps composés, le chlore peut se comporter de deux manières différentes: ou bien se combiner à eux par voie d'addition, ou bien déterminer une transformation plus ou moins profonde de leurs molécules.

L'anhydride sulfureux et l'oxyde de carbone se combinent au chlore, sous l'influence de la lumière solaire directe, pour donner les chlorures de sulfuryle SO^2Cl^2 et de carbonyle COCl^2 . La même combinaison directe s'observe avec la plupart des carbures non saturés; c'est ainsi que l'éthylène se transforme, au contact du chlore, en chlorure d'éthylène.

Ce mode d'action, par combinaison directe, est celui qui s'observe le moins souvent et, en général, les corps composés sont profondément modifiés au contact de cet élément. La grande affinité que présente le chlore pour l'hydrogène et les métaux rend ces réactions particulièrement faciles, pour ceux de ces composés qui renferment l'un de ces éléments.

Le chlore décompose les acides bromhydrique et iodhydrique en mettant le brome et l'iode en liberté: il agit de même sur les bromures et les iodures.

L'eau est décomposée par le chlore à la température du rouge et l'oxygène est mis en liberté. C'est d'ailleurs une réaction réversible, et l'état d'équilibre du système chlore, oxygène, acide chlorhydrique et eau varie avec la température, la pression et la condensation.

A la température ordinaire et sous l'influence de la lumière, la même réaction se produit, mais sans être limitée par la réaction inverse; de plus il se forme, comme produit secondaire, une petite quantité d'acide chlorique. La décomposition de l'eau de chlore par la lumière est lente dans les conditions ordinaires, mais elle devient presque instantanée en présence d'un corps avide d'oxygène, comme l'acide sulfureux ou l'acide arsénieux; ceux-ci sont alors transformés en acides sulfurique ou arsénique. C'est à cette propriété de jouer le rôle de corps oxydant en pré-

⁽⁶⁶⁾ GAUTIER et CHARPY C. R. 113-597-1891. — ⁽⁶⁷⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert. 38-217-1811

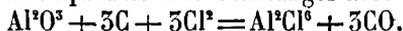
sence de l'eau que le chlore doit la plupart de ses applications comme décolorant et comme désinfectant.

Le chlore décompose l'acide sulfhydrique en donnant de l'acide chlorhydrique avec du soufre ou du chlorure de soufre, suivant les conditions dans lesquelles on opère. Le gaz ammoniac donne lieu à une vive réaction au contact du chlore : il se forme du chlorure d'ammonium, et de l'azote est mis en liberté.

Enfin le chlore agit sur un grand nombre de composés organiques, en donnant lieu à des phénomènes de substitution : c'est ainsi qu'avec le formène CH_4 on peut obtenir successivement les composés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

Avec les oxydes métalliques, le chlore donne lieu à une série de réactions, variables suivant la nature de l'oxyde et les conditions dans lesquelles on opère.

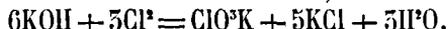
A la température du rouge, la plupart des oxydes se comportent comme l'eau, c'est-à-dire qu'il y a formation de chlorure métallique et mise en liberté d'oxygène. La réaction est généralement irréversible ; c'est le cas de la chaux, de la baryte, de la strontiane. Elle est réversible avec la magnésie. Enfin, quelques oxydes, particulièrement l'alumine, les sesquioxides de chrome et de fer, l'acide stannique résistent à l'action du chlore à moins qu'on ne les ait préalablement mélangés avec du charbon



En présence de l'eau et des oxydes métalliques solubles, l'oxygène ne se dégage plus et il y a formation d'acide hypochloreux ou d'acide chlorique. A froid et en solution étendue, on obtient un hypochlorite.



A chaud, ou à froid en solution concentrée, il se forme un chlorate



Quant aux oxydes facilement oxydables, comme les protoxydes de fer et de manganèse, ils se trouvent suroxydés par le chlore en présence de l'eau et transformés en sesquioxides.

Nous ajouterons enfin que le chlore décompose tous les carbures métalliques, à une température plus ou moins élevée, et les transforme en chlorures avec mise en liberté de carbone (Moissan) ⁽¹³⁸⁾. C'est là, pour quelques chlorures, un excellent procédé de préparation.

Propriétés physiologiques. — Le chlore est doué d'une odeur irritante ; respiré, même en petites quantités, il provoque une toux douloureuse, qui peut être suivie de crachements de sang, si l'inhalation a été un peu prolongée.

Caractères et analyse. — Le chlore, qui se combine si facilement à la plupart des autres corps, se rencontre rarement à l'état libre. Qu'il soit gazeux ou dissous dans l'eau, on le reconnaît à son odeur, puis à la propriété qu'il possède de déplacer le brome et l'iode de leurs combinaisons métalliques et de décolorer le sulfate d'indigo.

Le dosage du chlore libre, à l'état de solution aqueuse, ne présente pas de difficultés et se ramène, par addition d'iodure de potassium, à un dosage d'iode libre que l'on effectue au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Poids atomique. — La valeur numérique de ce poids atomique a été l'objet d'un assez grand nombre de déterminations qui, pour la plupart, résultent de l'emploi, avec diverses variantes, d'une même méthode, dont le principe est dû à Berzélius. On ne s'étonnera pas d'ailleurs qu'un aussi grand nombre de déterminations aient été faites par une même méthode si l'on réfléchit que, jusqu'au milieu du siècle dernier, le poids atomique du chlore a été, pour ainsi dire, le pivot des discussions qui s'élevèrent entre les partisans et les adversaires de l'hypothèse de Prout. Les expériences de Stas, effectuées avec une précision qui, jusqu'à ce jour, n'a pas été dépassée, ont permis d'établir d'une façon définitive que les poids atomiques des éléments n'étaient pas des multiples entiers de celui de l'hydrogène.

Les déterminations, effectuées sur le principe de la méthode de Berzélius, comprennent trois séries d'expériences : 1° établissement du poids moléculaire du chlorure de potassium par décomposition du chlorate de potassium; 2° obtention du poids moléculaire du chlorure d'argent en fonction de celui du chlorure de potassium; 3° évaluation du rapport du chlore à l'argent dans le chlorure d'argent.

Dans le tableau suivant, nous réunissons les valeurs trouvées par différents savants pour le poids moléculaire du chlorure de potassium en le rapportant à $O = 16$:

Valeur trouvée,	Auteur.	Année.
75,60.	Berzélius ⁽⁶⁷⁾	1811
74,71.	Berzélius ⁽⁶⁷⁾	1818
74,51.	Penny ⁽⁶⁸⁾	1850
74,54.	Marignac ⁽⁶⁹⁾	1842
74,58.	Pelouze ⁽⁷⁰⁾	1842
74,78.	Gerhardt ⁽⁷¹⁾	1846
74,42.	Maumené ⁽⁷²⁾	1846
74,59.	Stas ⁽⁷³⁾	1865

Les diverses valeurs données pour le poids moléculaire du chlorure d'argent, en fonction de celui du chlorure de potassium, sont réunies dans le tableau suivant, où nous les avons toutes rapportées à la valeur 74,59 trouvée par Stas, pour le poids moléculaire du chlorure de potassium.

Valeur trouvée.	Auteur.	Année.
143,55.	Berzélius ⁽⁶⁷⁾	1818
143,37.	Marignac ⁽⁶⁹⁾	1842
143,44.	Marignac ⁽⁷⁴⁾	1846
143,45.	Maumené ⁽⁷²⁾	1846
143,39.	Stas ⁽⁷³⁾	1865

et J. Chem. Ph. Schweig. 23-100-1818. — ⁽⁶⁸⁾ PENNY. Ph. T. Roy. Soc. 129-13-1850. — ⁽⁶⁹⁾ MARIGNAC. An. Chem. Pharm. Lieb. 44-11-1842. — ⁽⁷⁰⁾ PELOUZE. C. R. 15-959-1842. — ⁽⁷¹⁾ GERHARDT. C. R. 21-1280-1845. — ⁽⁷²⁾ MAUMENÉ. An. Ch. Ph. (3)-18-41-1846. — ⁽⁷³⁾ STAS. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs

Dans le troisième et dernier tableau qui suit, nous réunissons les chiffres relatifs à la composition du chlorure d'argent en indiquant, suivant les différents auteurs, le poids de chlorure d'argent fourni par 100^{gr} d'argent.

Valeur trouvée.	Auteur.	Année.
152,75.	Berzélius ⁽⁶⁷⁾	1818
152,85.	Turner ⁽⁷⁵⁾	1853
152,84.	Penny ⁽⁶⁸⁾	1859
152,74.	Marignac ⁽⁶⁹⁾	1842
152,84.	Marignac ⁽⁷⁴⁾	1846
152,74.	Maumené ⁽⁷²⁾	1846
152,88.	Dumas ⁽⁷⁶⁾	1859
152,84.	Stas ⁽⁷³⁾	1865

Enfin, nous citerons, pour mémoire, quelques déterminations du poids atomique du chlore effectuées par des méthodes reposant sur un principe entièrement différent de celui mis en œuvre dans les expériences citées plus haut. Telles sont les expériences de Marignac ⁽⁷⁷⁾, s'appuyant sur l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de cuivre, et celles de Laurent ⁽⁷⁸⁾, ayant pour point de départ l'action du chlore sur la naphthaline.

Parmi toutes ces déterminations si nombreuses relatives au poids atomique du chlore, celles de Stas doivent être considérées comme les plus précises. En prenant $O = 16$, elles conduisent, pour cette constante, à la valeur 55,4529 avec une erreur probable de $\pm 0,0057$. Ce poids atomique a été recalculé depuis par un certain nombre de savants, d'après les résultats immédiats des déterminations de Stas : Clarke ⁽⁷⁹⁾ a ainsi trouvé 55,451 ; van der Plaats ⁽⁸⁰⁾ donne 55,456 avec une erreur probable de $\pm 0,005$; la Commission internationale de revision des poids atomiques ⁽⁸¹⁾ a adopté la valeur 55,45.

Valence. — Le chlore se comporte, dans le cas le plus général, comme un élément monovalent ; cependant, dans quelques oxydes et acides oxygénés, il fonctionne comme tri-, penta- et heptavalent ; de plus, semblable en cela à l'azote, il présente cette particularité d'avoir aussi une valence paire qui est égale à 4 dans le peroxyde de chlore ClO^2 .

Applications. — Le chlore est utilisé dans l'industrie pour le blanchiment, pour la fabrication des hypochlorites et des chlorates, et pour la préparation d'un certain nombre de dérivés chlorés organiques. On l'emploie également comme antiseptique (Miquel) ⁽⁸²⁾ et comme contre-poison de l'acide sulfhydrique.

rapports mutuels. Bruxelles 1865. — ⁽⁷⁴⁾ MARIGNAC. An. Chem. Pharm. Lieb. 59-284-1846. — ⁽⁷⁵⁾ TURNER. Ph. T. Roy. Soc. 123-529-1853. — ⁽⁷⁶⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-55-134-1859. — ⁽⁷⁷⁾ MARIGNAC. C. R. 14-570-1842. — ⁽⁷⁸⁾ LAURENT. C. R. 14-456-1842. — ⁽⁷⁹⁾ CLARKE. Chem. N. 48-68-1883. — ⁽⁸⁰⁾ VAN DER PLAATS. An. Ch. Ph. (6)-7-499-1886. — ⁽⁸¹⁾ LANDOLT, OSTWALD, SEUBERT. Ber. Chem. Gesell. 31-2761-1898. — ⁽⁸²⁾ MIQUEL. Annuaire de l'Observatoire Municipal de Montsouris, Paris. 556-1884. — ⁽⁸³⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 62-

ACIDE CHLORHYDRIQUE $\text{HCl} = 36,46$ (H : 2,77 Cl : 97,23)

État naturel. — L'acide chlorhydrique existe, en petites quantités, dans les fumerolles qui se dégagent des volcans; le fait a été établi, pour l'Hécla, par Bunsen⁽⁸⁵⁾ et, pour le Vésuve, par Diego-Franco⁽⁸⁴⁾ qui a trouvé que la teneur de ce gaz y était de 2 à 3 pour 100. Certains fleuves, prenant leur source dans des régions volcaniques, renferment également de l'acide chlorhydrique libre; c'est là un point particulièrement net pour les sources chaudes sortant des volcans des Cordillères. Boussingault⁽⁸⁵⁾, qui a analysé l'eau de ces sources, y a reconnu la présence de quantités très notables d'acide chlorhydrique : ainsi le Rio Vinagre, qui prend sa source au pied du Puracé, renferme 1^{er},21 d'acide chlorhydrique par litre, et la source qui vient du Parama de Ruiz en contient 0^{er},88. Ce sont là des quantités considérables : si l'on réfléchit en effet que le Rio Vinagre débite en vingt-quatre heures environ 35 000^{mc} d'eau, la teneur ci-dessus indiquée représente un entraînement de 42 000^{kg} d'acide chlorhydrique par jour. Boussingault attribue la présence de cet acide à la décomposition du sel marin par la vapeur d'eau, vers 1500°, en présence des roches siliceuses. Enfin, l'acide chlorhydrique entre normalement dans la composition du suc gastrique des mammifères et joue un rôle important dans le phénomène de la digestion.

Historique. — L'acide chlorhydrique était connu des anciens qui employaient, pour l'attaque des métaux, le produit de la distillation d'un mélange de sel marin, de pyrite et d'argile. Au xv^e siècle, Basile Valentin l'obtint à l'état de dissolution par distillation d'un mélange de sel marin et de sulfate ferreux et le désigna sous le nom d'*esprit de sel*. Vers l'année 1648, Glauber remplaça le sulfate ferreux par l'acide sulfurique, et en 1727, Hales observa qu'il se dégage une grande quantité d'un gaz soluble dans l'eau quand on chauffe du sel ammoniac avec de l'huile de vitriol. Priestley⁽⁸⁶⁾ montra que ce gaz peut être recueilli sur le mercure et en étudia les principales propriétés. Il était alors désigné sous le nom d'*acide muriatique* et considéré, en tant qu'acide, comme un composé oxygéné. La détermination de sa composition, effectuée par Gay-Lussac et Thénard⁽⁸⁷⁾, a prouvé qu'il était uniquement formé de chlore et d'hydrogène.

Préparation. — On obtient l'acide chlorhydrique, dans les laboratoires, en faisant réagir l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium.

Celui-ci, fondu et divisé en fragments, est introduit dans un ballon avec un grand excès d'acide sulfurique concentré; la réaction commence d'elle-même à la température ordinaire, et c'est à peine s'il est nécessaire

1-1847. — (84) DIEGO-FRANCO. An. Ch. Ph. (4)-30-87-1873. — (85) BOUSSINGAULT. C. R. 78-453-526-503-1874. — (86) PRIESTLEY. Observations on different kinds of air 3-208-1772. — (87) GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques. Paris. 1-311 et 2-128-1811. — (88) HOFMANN.

de chauffer vers la fin de l'opération. Le gaz est recueilli sur le mercure. Dans ces conditions, on obtient comme résidu de la réaction du sulfate acide de sodium.

Le gaz ainsi préparé avec les matériaux ordinaires du commerce est suffisamment pur pour les applications ordinaires des laboratoires. Dans le cas seulement où l'on voudrait un gaz absolument exempt de composés arsenicaux, il faudrait n'employer pour cette préparation que des matières premières à l'état de pureté.

Si, au lieu d'effectuer la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium à la température ordinaire, on l'effectuait au rouge, on pourrait diminuer de moitié la quantité d'acide sulfurique à employer, car, à cette température, le sulfate acide de sodium réagit sur une nouvelle molécule de chlorure de sodium pour se transformer en sulfate neutre. Mais, dans les laboratoires, cette seconde phase de la réaction n'est pas toujours réalisable; on n'y a recours que dans l'industrie pour la préparation du sulfate neutre de sodium.

Suivant Hofmann⁽⁸⁸⁾, on peut également obtenir un dégagement régulier d'acide chlorhydrique gazeux en faisant arriver, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré dans la solution d'acide chlorhydrique du commerce.

Quant à la solution d'acide chlorhydrique fréquemment utilisée dans les laboratoires, elle nous est fournie par l'industrie, et son obtention sera indiquée dans l'article relatif à l'industrie de ce composé. Si l'on avait besoin d'une solution d'acide chlorhydrique tout à fait pure, le mieux serait, dans un laboratoire, d'attaquer le chlorure de sodium pur par l'acide sulfurique pur et de faire passer le gaz dans de l'eau distillée contenue dans une série de flacons de Woolf, soigneusement refroidis, la dissolution se produisant avec élévation de température.

Réactions diverses donnant de l'acide chlorhydrique.— L'acide chlorhydrique prend naissance dans un assez grand nombre de circonstances dont les principales sont les suivantes.

Il se forme par union directe du chlore et de l'hydrogène à volumes égaux et sans contraction; la combinaison se produit sous l'influence de la chaleur, de la lumière, des étincelles électriques, au contact de la mousse de platine ou du charbon. Les conditions particulières de température nécessaires pour déterminer la combinaison des deux gaz ont été précisées par V. Meyer⁽⁸⁹⁾, et la combinaison en présence du carbone a été étudiée expérimentalement par Berthelot⁽⁹⁰⁾, afin d'expliquer ce fait en apparence paradoxal qu'elle est accompagnée d'une absorption de chaleur.

Dans le procédé ordinaire de préparation, le chlorure de sodium pourrait être remplacé par la plupart des chlorures métalliques.

Un certain nombre de chlorures, en particulier ceux des métalloïdes,

Ber. Chem. Gesell. Paris. 1-272-1868. — ⁽⁸⁸⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. 26-428-1893. — ⁽⁸⁹⁾ BERTHELOT. C. R. 99-7-1884. — ⁽⁹⁰⁾ LEDUC. C. R. 125-571-1897. — ⁽⁹²⁾ BIOT et ARAGO,

tels que les chlorures de soufre, de phosphore, d'antimoine, de bore et de silicium, se décomposent au contact de l'eau en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique; il en est de même, parmi les métaux, pour les chlorures de magnésium, d'aluminium et de bismuth.

Enfin, la plupart des combinaisons hydrogénées, soumises à l'action du chlore à des températures plus ou moins élevées, donnent lieu à la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Tels sont les acides bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, l'eau, les hydrocarbures.

Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante et d'une saveur fortement acide. Sa densité prise par rapport à l'air est égale à 1,2692, d'après Leduc⁽⁹¹⁾; à 0° et 76^{cm}, un litre de ce gaz pèse donc 1^{gr},641. Avant Leduc, cette densité avait été l'objet d'un certain nombre de déterminations. Dalton avait trouvé 1,23, Buff 1,255, Biot et Arago⁽⁹²⁾ 1,2474, Halasz⁽⁹³⁾ 1,25714 à 5°, 1,26409 à 17°, 1,25652 à 100°. D'après Crafts⁽⁹⁴⁾, la densité de l'acide chlorhydrique reste normale jusqu'aux plus hautes températures que l'on puisse atteindre dans le fourneau Perrot. A 1700°, au contraire, la dissociation est très sensible.

Davy et Faraday⁽⁹⁵⁾ ont, les premiers, liquéfié l'acide chlorhydrique dans le tube imaginé par l'un d'eux, en y introduisant un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique liquéfié est un liquide incolore qui bout vers — 80° sous la pression atmosphérique; ce liquide se solidifie vers — 116° en une masse cristalline blanche qui commence à fondre à — 112°,5, d'après Olszewski⁽⁹⁶⁾. Dewar⁽⁹⁷⁾ donne pour son point critique la température de + 52°,3 et fixe la pression correspondante à 86^{atm}.

La densité de l'acide chlorhydrique liquéfié a été déterminée par Ansdell⁽⁹⁸⁾ qui, pour différentes températures, donne les valeurs suivantes :

Température . . .	0°	7°,5	11°,67	15°,85	22°,70	33°,00	41°,60	47°,80
Densité	0,908	0,873	0,834	0,855	0,808	0,748	0,678	0,619

La tension de vapeur a été mesurée par Faraday⁽⁹⁹⁾ à différentes températures inférieures à 0° et par Ansdell⁽¹⁰⁰⁾ pour les températures supérieures. Nous résumons dans le tableau suivant quelques-uns des chiffres trouvés :

Températ.	Pression.	Températ.	Pression.	Températ.	Pression.	Températ.	Pression.
— 73°, 3	1 ^{atm} , 80	— 28°, 9	10 ^{atm} , 92	+ 4°, 0	29 ^{atm} , 80	+ 33°, 4	58 ^{atm} , 85
— 67°, 8	2 ^{atm} , 38	— 23°, 5	12 ^{atm} , 82	+ 9°, 2	33 ^{atm} , 90	+ 39°, 4	66 ^{atm} , 95
— 62°, 2	3 ^{atm} , 12	— 17°, 8	15 ^{atm} , 04	+ 13°, 8	37 ^{atm} , 75	+ 44°, 8	75 ^{atm} , 20
— 51°, 1	5 ^{atm} , 08	— 6°, 6	21 ^{atm} , 09	+ 18°, 1	41 ^{atm} , 80	+ 48°, 0	80 ^{atm} , 80
— 45°, 5	6 ^{atm} , 30	— 3°, 9	23 ^{atm} , 08	+ 22°, 0	45 ^{atm} , 75	+ 49°, 4	84 ^{atm} , 75
— 34°, 4	9 ^{atm} , 22	0°, 0	26 ^{atm} , 20	+ 26°, 7	51 ^{atm} , 00	+ 50°, 5	85 ^{atm} , 33

Biot. Traité de physique expérimentale et mathématique. Paris. 1-385-1816. — ⁽⁹³⁾ HALASZ. Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn. Berlin. 1-5-1882. — ⁽⁹⁴⁾ CRAFTS. C. R. 90-309-1880. — ⁽⁹⁵⁾ DAVY et FARADAY. Ph. T. Roy. Soc. 113-164-1823. — ⁽⁹⁶⁾ OLSZEWSKI. Monatsh. Chem. 5-127-1884. — ⁽⁹⁷⁾ DEWAR. Chem. N. 51-27-1885. — ⁽⁹⁸⁾ ANSDELL. Proc. Roy. Soc. 39-117-1886. — ⁽⁹⁹⁾ FARADAY. Ph. T. Roy. Soc. 113-189-1823. — ⁽¹⁰⁰⁾ ANSDELL. Chem.

L'indice de réfraction de l'acide chlorhydrique liquide est égal à 1,257 pour la température de 10°,5 (Bleekrode) ⁽¹⁰¹⁾. Ce liquide ne conduit pas le courant électrique (Hittorf) ⁽¹⁰²⁾.

Quant aux propriétés chimiques de cet acide chlorhydrique liquide, elles n'ont été l'objet que d'un petit nombre d'expériences dues à Gore ⁽¹⁰³⁾. Il est sans action sur le zinc, le magnésium et le fer, que l'acide chlorhydrique en solution aqueuse attaque si facilement; il réagit cependant sur l'aluminium avec dégagement d'hydrogène. La plupart des oxydes métalliques anhydres, aussi bien que les sulfures et les carbonates, restent inaltérés à son contact.

L'acide chlorhydrique est très soluble dans l'eau. D'après Berthelot ⁽¹⁰⁴⁾, l'eau dissout, à — 12°, 560 fois, à 0°, 500 fois, à 20°, 440 fois, son volume de gaz chlorhydrique. Sa solubilité a été déterminée par Roscoë et Dittmar ⁽¹⁰⁵⁾ pour différentes températures; ces savants ont ainsi trouvé pour le poids de gaz chlorhydrique dissous par 1^{er} d'eau, sous la pression 76, les valeurs suivantes :

Température.	0°	4°	8°	12°	16°	20°	30°	40°	50°	60°
Poids d'acide chlor- hydrique	0,825	0,804	0,785	0,762	0,742	0,721	0,675	0,635	0,596	0,561

Les expériences des mêmes savants ont montré que la dissolution du gaz dans l'eau n'obéit pas à la loi de Henry : les poids de gaz dissous ne sont pas proportionnels à la pression. Les chiffres suivants indiquent, pour la température de 0°, les poids de gaz dissous par 1^{er} d'eau sous différentes pressions, évaluées en mètres de mercure.

Pression.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,3
Poids d'acide chlor- hydrique	0,657	0,707	0,758	0,765	0,800	0,851	0,856	0,895

Un grand nombre de mesures ont été faites, par divers savants, pour déterminer la teneur en acide chlorhydrique de ces solutions aqueuses de différentes densités.

Nous citerons les déterminations de Ure ⁽¹⁰⁶⁾, celles de Kolb ⁽¹⁰⁷⁾ et enfin celles de Lunge et Marchlewski ⁽¹⁰⁸⁾. Ces dernières déterminations nous paraissent les plus précises et, dans le tableau de la page 107, nous réunissons un certain nombre de chiffres extraits du mémoire de Lunge et Marchlewski.

Les tables de Ure ont été utilisées par Thomsen ⁽¹⁰⁹⁾ pour établir une formule donnant la densité des solutions en fonction de leur teneur en acide chlorhydrique. En désignant par D la densité de la solution dont

N. 41-75-1880. — ⁽¹⁰¹⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-539-1884. — ⁽¹⁰²⁾ HITTORF. An. Ph. Chem. Wiedm. 4-374-1878. — ⁽¹⁰³⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 14-204-1865. — ⁽¹⁰⁴⁾ BERTHELOT. C. R. 76-679-1875. — ⁽¹⁰⁵⁾ ROSCOË et DITTMAR. J. Chem. Soc. 12-128-1860. — ⁽¹⁰⁶⁾ URE. Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin 6^{te}. Auflage. Heidelberg. 1-(2)-385-1872. — ⁽¹⁰⁷⁾ KOLB. C. R. 74-757-1872. — ⁽¹⁰⁸⁾ LUNGE et MARCHLEWSKI. Z. angew. Chemie. 4-135-1891. — ⁽¹⁰⁹⁾ THOMSEN. An. Ph. Chem. Wiedm. Jubelband. 144-1874. — ⁽¹¹⁰⁾ MARNIGNAC.

100 grammes contiennent en dissolution p grammes d'acide chlorhydrique gazeux, on a très sensiblement

$$D = \frac{100}{100 - p} \left(\frac{100 - 1,0765 p}{100 - 0,726 p} \right)^{\frac{5}{2}}$$

On obtient d'ailleurs une valeur très approchée du poids d'acide chlorhydrique contenu dans 100^{gr} d'une solution en divisant par 5,1, sa densité diminuée de l'unité.

DENSITÉ	POIDS EN GRAMMES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE dans		DENSITÉ	POIDS EN GRAMMES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE dans	
	1 kilogramme.	1 litre.		1 kilogramme.	1 litre.
1,000	0,0	1,6	1,105	13,6	209,7
1,005	0,7	11,5	1,110	14,2	219,2
1,010	1,4	21,4	1,115	14,9	228,6
1,015	2,1	31,2	1,120	15,4	238,2
1,020	2,7	41,3	1,125	16,0	247,8
1,025	3,4	51,5	1,150	16,5	257,5
1,050	4,1	61,5	1,155	17,1	267,0
1,055	4,7	71,5	1,140	17,7	276,6
1,040	5,4	81,6	1,145	18,3	286,1
1,045	6,0	91,6	1,150	18,9	295,7
1,050	6,7	101,7	1,155	19,5	305,5
1,055	7,4	111,8	1,160	19,8	315,2
1,060	8,0	121,9	1,165	20,5	324,9
1,065	8,7	131,9	1,170	20,9	334,6
1,070	9,4	141,7	1,175	21,4	344,2
1,075	10,0	151,6	1,180	21,0	353,9
1,080	10,6	161,5	1,185	22,5	363,7
1,085	11,2	171,5	1,190	23,0	372,5
1,090	11,5	181,1	1,195	23,0	381,6
1,095	12,4	190,6	1,200		391,1
1,100	13,0	200,1			

Le coefficient de dilatation de la solution d'acide chlorhydrique à son maximum de concentration, soit 45,09 pour 100, est, d'après Kolb (*l.c.*), 0,058, c'est-à-dire 9 fois plus grand que celui de l'eau; celui de l'acide chlorhydrique du commerce à 56,61 pour 100 est 8 fois plus grand que celui de l'eau.

Marignac ⁽¹¹⁰⁾ a donné, pour relier les densités à différentes températures et le coefficient de dilatation des solutions de l'acide chlorhydrique à diverses concentrations, des formules empiriques pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original. Dans ce même mémoire, Marignac a établi une formule donnant la chaleur moléculaire des solutions d'acide chlorhydrique correspondant à la composition $\text{HCl} + n\text{H}^2\text{O}$:

$$C = 18n + 11,65 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}$$

Tandis que cette formule ne s'applique qu'aux solutions étendues, la suivante, due à Hammer⁽¹¹¹⁾, conviendrait également pour les solutions concentrées :

$$C = 18n + 28,95 + \frac{151,5}{n} - \frac{242,1}{n^2}$$

La dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. La chaleur de dissolution d'une molécule d'acide chlorhydrique dans une grande quantité d'eau (200 H²O au moins) a été trouvée égale à 46 911^{cal} (Favre et Silbermann)⁽¹¹²⁾, 47 450^{cal} (Berthelot et Louguinine)⁽¹¹³⁾, 47 514^{cal} (Thomsen)⁽¹¹⁴⁾. La chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans des quantités d'eau plus faibles peut être déduite de la connaissance des chaleurs de dilution. Berthelot (*l. c.*) a trouvé que, si l'on désigne par Q la quantité de chaleur dégagée lorsqu'on étend une solution HCl + n H²O à 200 H²O, on a :

$$Q = \frac{11620}{n}$$

formule qui montre que la chaleur de dilution varie en raison inverse de la quantité d'eau dans laquelle l'hydracide a été préalablement dissous.

D'après Thomsen⁽¹¹⁵⁾ la chaleur de dilution de l'acide HCl + n H²O avec m H²O est donnée par la formule :

$$Q = 11980 \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+m} \right).$$

Berthelot et Thomsen concluent, chacun de leur côté, de leurs déterminations à l'existence d'un hydrate défini HCl + H²O. Berthelot⁽¹¹⁶⁾ admet de plus, et d'après ses déterminations et d'après des considérations d'ordre chimique, qu'il existe un hydrate correspondant à la formule HCl + 8H²O. Bineau⁽¹¹⁷⁾, par l'étude de l'ébullition des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, avait déjà admis l'existence de cet hydrate. En effet, quand on soumet à l'ébullition, sous la pression de 76^{cm}, une solution saturée d'acide chlorhydrique, il se dégage d'abord du gaz, puis la température se fixe bientôt à 110°, et il distille un liquide de composition constante renfermant 20,24 pour 100 d'acide chlorhydrique et répondant par conséquent à la formule HCl + 8H²O; en partant d'un acide étendu, on obtient d'abord de la vapeur d'eau, puis la température se fixe encore à 110°, et l'on recueille le même acide que précédemment. Sous des pressions différentes de 76^{cm}, on observe un phénomène semblable mais la composition du liquide qui distille change avec cette pression : cette dernière variant de 0^{atm} à 5^{atm}, la teneur en acide passe de 25,0 à 18,5 pour 100. La composition du liquide qui distille à température constante est donc variable avec la pression et, pour chaque valeur de celle-ci, la température d'ébullition devient constante lorsque la com-

Ar. Sc. ph. nat. 39-275-1870. — ⁽¹¹¹⁾ HAMMER. C. R. 89-902-1870. — ⁽¹¹²⁾ FAVRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-37-406-1853. — ⁽¹¹³⁾ BERTHELOT. C. R. 76-679-1873. — ⁽¹¹⁴⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 2-19-1882. — ⁽¹¹⁵⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 3-11-1882. — ⁽¹¹⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 76-741-1873. — ⁽¹¹⁷⁾ BINEAU. An. Ch.

position de la vapeur qui se dégage est la même que celle du liquide qui la fournit; ce même phénomène s'observe toujours quand on distille un mélange liquide, mais la fixité de la composition du liquide qui distille sous une pression donnée ne prouve nullement que ce mélange soit un hydrate défini.

Si l'existence de ces hydrates ne peut être considérée que comme hypothétique, puisqu'ils n'ont pas été isolés, il n'en est pas de même de l'hydrate $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$, isolé par Pierre et Puchot⁽¹¹⁸⁾ : en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse du même gaz, refroidie à -25° , il se dépose des cristaux répondant à la formule $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ et qui, sous la pression atmosphérique, ne peuvent subsister que jusqu'à -18° . La dissociation de cet hydrate a été étudiée par Bakhuis Roozeboom⁽¹¹⁹⁾ qui a trouvé que son point critique de dissociation en vase ouvert était $-18^\circ,5$. La densité de l'hydrate est 1,46 par rapport à l'eau à 4° .

Plus récemment Pickering⁽¹²⁰⁾ a repris l'étude des hydrates d'acide chlorhydrique. D'après lui, le dihydrate fusible à $-17^\circ,4$ se dépose entre $-26^\circ,25$ et $-17^\circ,5$ des solutions renfermant de 48,81 à 45,93 pour 100 d'acide chlorhydrique; entre -80° et $-25^\circ,65$ les solutions d'une teneur de 25,10 à 42,49 pour 100 laissent déposer un trihydrate fusible à $-24^\circ,8$. Les solutions plus étendues ne laissent déposer que de la glace. L'existence du trihydrate $\text{HCl} + 3\text{H}^2\text{O}$ se trouve aussi confirmée par l'existence d'un point anguleux sur la courbe des densités. Le dihydrate et le trihydrate sont, pour le moment, les seuls dont l'existence soit incontestable.

D'après Berthelot⁽¹²¹⁾, la chaleur de formation de l'hydrate solide $\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ est de 14 400^{cal}.

La présence dans l'eau de certains sels, comme le sulfate de sodium, le phosphate disodique et quelques autres, augmente la solubilité du gaz chlorhydrique; d'après Thomas⁽¹²²⁾, cela résulte de la formation de chlorures ou de celle de sels acides correspondant à ces sels.

Le gaz acide chlorhydrique est également absorbé par le charbon. D'après Saussure⁽¹²³⁾, un volume de charbon de buis absorbe 85 fois son volume de gaz chlorhydrique à 12° et sous la pression de 724^{mm}. D'après Favre⁽¹²⁴⁾, 1^{cc}, c'est-à-dire 1^{gr},57 de charbon, absorbe 165^{cc} de gaz chlorhydrique avec dégagement de 274^{cal}, ce qui donne une chaleur de condensation moléculaire de 10 000^{cal}.

La chaleur spécifique du gaz chlorhydrique, rapportée à l'eau, est 0,1852 (Regnault)⁽¹²⁵⁾. D'après Strecker⁽¹²⁶⁾, cette chaleur spécifique est égale à 0,1940 sous pression constante et 0,1392 sous volume constant, de sorte

Ph. (3)-7-260-1843. — (118) PIERRE et PUCHOT. C. B. 82-45-1876. — (119) BAKHUIS ROOZEBOOM. Rec. Pays-Bas. 3-84-1884. — (120) PICKERING. Ph. Mag. (5)-36-111-1895 et Ber. Chem. Gesell. 26-277-1893. — (121) BERTHELOT. C. R. 86-279-1878. — (122) THOMAS. Chem. N. 37-6-1878. — (123) SAUSSURE. An. Ph. Gilbert. 47-113-1814. — (124) FAVRE. An. Ch. Ph. (5)-1-209-1874. — (125) REGNAULT. Relation des expériences. Paris. 2-157-1862. — (126) STRECKER. An. Ph.

que le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant est égal à 1,594; d'après Muller⁽¹²⁷⁾, ce même rapport est égal à 1,598.

L'indice de réfraction du gaz chlorhydrique à 10°,5 est 1,000449, d'après Bleekrode⁽¹²⁸⁾, et, d'après Mascart⁽¹²⁹⁾, sa réfraction, c'est-à-dire le quotient de l'excès de l'indice sur l'unité par l'excès correspondant pour l'air est 1,52.

Propriétés chimiques. — Le gaz chlorhydrique se dissocie sous l'influence de la chaleur, mais cette dissociation ne devient appréciable qu'à des températures très élevées (vers 1500°). Elle a été mise en évidence par Sainte-Claire Deville⁽¹³⁰⁾ au moyen du tube chaud et froid. Une série d'étincelles électriques produit le même résultat quoique très lentement.

L'acide chlorhydrique gazeux est sans action sur tous les métalloïdes, à l'exception du fluor, de l'oxygène et du silicium. Il prend feu au contact du fluor (H. Moissan). Avec l'oxygène, il se forme de l'eau et du chlore; la réaction a lieu au rouge et est limitée par la réaction inverse; cette réaction peut également se produire à basse température, sous l'influence de la mousse de platine ou encore sous celle de la lumière solaire, si les gaz sont humides (Richardson)⁽¹³¹⁾. Le silicium amorphe, à une température voisine du rouge, donne de l'hydrogène avec un mélange de chlorure de silicium SiCl_4 et de chloroforme silicié SiHCl_3 .

Les métaux sont, pour la plupart, transformés en chlorures avec dégagement d'hydrogène, par le gaz chlorhydrique, à une température plus ou moins élevée. L'amalgame de sodium le décompose entièrement à froid, et cette propriété a été utilisée pour mettre en évidence la composition du gaz chlorhydrique. Avec l'argent la décomposition commence à 117° et va en s'accroissant jusqu'à 200°, température à laquelle commence la réaction inverse (Ribalkin)⁽¹³²⁾. Pour les autres métaux la réaction a lieu à la température du rouge. La présence de l'oxygène peut modifier les conditions de la réaction; c'est ainsi que Bailey et Fowler⁽¹³³⁾ ont observé qu'un mélange de gaz chlorhydrique et d'oxygène parfaitement sec attaquait lentement le mercure.

Les hydrures métalliques sont facilement attaqués par le gaz chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène et formation d'un chlorure (Moissan)⁽¹³⁴⁾. Le gaz chlorhydrique se combine directement, et à volumes égaux, avec le gaz ammoniac pour former le chlorhydrate d'ammoniaque. D'après Ogier⁽¹³⁵⁾, la combinaison directe du gaz chlorhydrique et du phosphore d'hydrogène peut être obtenue à 14° sous une pression de

Chem. Wiedm. 17-85-1882. — ⁽¹²⁷⁾ MULLER. An. Ph. Chem. Wiedm. 18-94-1883. — ⁽¹²⁸⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-339-1884. — ⁽¹²⁹⁾ MASCART. C. R. 86-321-1878. — ⁽¹³⁰⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 60-317-1865. — ⁽¹³¹⁾ RICHARDSON. J. Chem. Soc. 51-801-1887. — ⁽¹³²⁾ RIBALKIN. Bul. Soc. Chim. St-Petersbourg, nouvelle série. 2-165. — ⁽¹³³⁾ BAILEY et FOWLER. J. Chem. Soc. 53-759-1888. — ⁽¹³⁴⁾ MOISSAN. C. R. 134-71-1902. — ⁽¹³⁵⁾ OGIER. C.

20^{atm}, ou à — 55° environ sous la pression atmosphérique ; on obtient ainsi le chlorure de phosphonium PII^+Cl^- .

Les anhydrides sélénieux et tellureux peuvent absorber le gaz chlorhydrique sec, en donnant, suivant la température, les composés SeO^2, HCl , $\text{SeO}^2, 2\text{HCl}$, $2\text{TeO}^2, 3\text{HCl}$, TeO^2, HCl (Ditte)⁽¹³⁶⁾.

Les azotates, légèrement attaqués à froid par le gaz chlorhydrique, sont complètement transformés en chlorures à chaud ; dans les mêmes conditions, les phosphates restent tout à fait inaltérés (Smith et Hibbs)⁽¹³⁷⁾.

Quant aux principales propriétés de la solution d'acide chlorhydrique, elles sont les suivantes :

Tous les métaux, à l'exception de l'or et du platine, sont attaqués par l'acide chlorhydrique, à une température plus ou moins élevée, avec dégagement d'hydrogène. La réaction a lieu à froid avec les métaux facilement oxydables, comme les métaux alcalins, le fer, le zinc, le cadmium ; pour les autres, il faut chauffer ou opérer en présence de substances oxydantes.

L'acide chlorhydrique est un acide fort qui transforme en chlorures les oxydes et les sulfures basiques, avec mise en liberté d'eau ou d'acide sulfhydrique. Les chaleurs de neutralisation de cet acide, par différentes bases, ont été déterminées par Berthelot et par Thomsen ; elles sont très voisines de celles que donne un acide monobasique fort comme l'acide nitrique.

Les peroxydes se transforment aussi en chlorures au contact de l'acide chlorhydrique, mais cette transformation n'est pas accompagnée uniquement de la formation d'une certaine quantité d'eau : en même temps il y a mise en liberté soit de chlore, soit d'eau oxygénée. On constate la formation d'eau oxygénée dans la décomposition, par l'acide chlorhydrique, des peroxydes des métaux alcalino-terreux, baryum, strontium, calcium ; il y a mise en liberté de chlore dans la décomposition des peroxydes de manganèse, du bioxyde de plomb, de l'anhydride chromique, ainsi que dans celle des azotates, chlorates et hypochlorites, manganates et permanganates.

Un certain nombre de carbures, borures et siliciures métalliques sont facilement attaqués par l'acide chlorhydrique (Moissan)⁽¹³⁸⁾.

Lorsqu'on additionne d'acide chlorhydrique étendu des solutions diluées de chlorures des métaux alcalins, alcalino-terreux ou de la série magnésienne, on observe une variation thermique nulle ou insignifiante. Mais il n'en est plus de même avec les chlorures de certains métaux difficilement oxydables, tels que ceux d'or, de platine, de palladium, de mercure ou d'étain ; il y a, dans ce cas, un dégagement de chaleur considérable (Thomsen)⁽¹³⁹⁾. C'est là l'indice d'une combinaison, et de fait on a pu isoler un certain nombre de combinaisons définies telles que HAuCl^+ , $4\text{H}^+\text{O}$,

R. 89-705-1879. — ⁽¹³⁶⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5)-10-82-1877). — ⁽¹³⁷⁾ SMITH et HIBBS. J. am. Chem. Soc. 17-682-1895. — ⁽¹³⁸⁾ MOISSAN. Le four électrique Paris. Steinheil, 1897. — ⁽¹³⁹⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. 3-536-1882. — ⁽¹⁴⁰⁾ BERTHELOT. C. R. 92-

H^2PtCl^6 , $6H^2O$ etc. Ces combinaisons sont de véritables acides dont la chaleur de neutralisation est très voisine de celle de l'acide chlorhydrique et qui forment des sels désignés sous les noms de chloraurates et de chloroplatinates. D'après Berthelot ⁽¹⁴⁰⁾, l'acide chlorhydrique se combine également aux chlorures alcalins et à un certain nombre de composés métalliques contenant du chlore au nombre de leurs éléments.

Composition. — La composition du gaz chlorhydrique a été déterminée par Gay-Lussac et Thénard ⁽¹⁴¹⁾ à l'aide de deux méthodes : synthèse et analyse.

Pour la synthèse, ces savants employaient un appareil formé d'un flacon et d'un ballon de même capacité dont le col était rodé dans le goulot du flacon. Ces deux récipients, ayant été remplis l'un de chlore sec, l'autre d'hydrogène sec, étaient adaptés l'un sur l'autre et l'ensemble exposé d'abord à la lumière diffuse, puis finalement à la lumière solaire. En ouvrant l'appareil sur le mercure, ils constatèrent que la pression n'avait pas changé et que le gaz ne renfermait plus traces ni d'hydrogène, ni de chlore libre. Il en résulte que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

L'analyse fut effectuée au moyen de la cloche courbe. Un volume connu de gaz chlorhydrique y fut décomposé à chaud par le potassium, et l'on obtint ainsi un résidu d'hydrogène dont le volume était moitié de celui du gaz chlorhydrique. La considération des densités des différents gaz en présence permet de déduire, de ces résultats, que le volume du chlore qui entre dans la composition du gaz chlorhydrique est le même que celui de l'hydrogène.

Caractères. — L'acide chlorhydrique gazeux, ou en solution concentrée, rougit fortement la teinture de tournesol et donne des fumées blanches de chlorure d'ammonium à l'approche d'une baguette de verre trempée dans une solution d'ammoniaque; ce n'est pas là un caractère absolument concluant, cette propriété appartenant à la plupart des acides volatils.

À l'acide chlorhydrique correspondent de nombreux chlorures. Ceux-ci sont solubles dans l'eau, à l'exception du chlorure d'argent et des chlorures mercureux, cuivreux, aureux et platineux, qui sont insolubles, des chlorures de plomb et thalleux qui sont peu solubles. Les uns cristallisent anhydres, les autres avec un certain nombre de molécules d'eau. Les chlorures anhydres sont, pour la plupart, volatils sans décomposition; les autres sont décomposables par la chaleur : ceux d'or, de platine, d'iridium donnent le métal en perdant leur chlore, tandis que ceux des métaux facilement oxydables se transforment en oxychlorures avec dégagement d'acide chlorhydrique; il en résulte que ceux-ci ne peuvent être déshydratés, sous l'influence de la chaleur, qu'à la condition d'opérer dans une atmosphère

455-1881. — ⁽¹⁴¹⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques. Paris, 1-311 et 2-128-

de gaz chlorhydrique ou, ce qui revient au même, en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque.

La solution d'azotate d'argent donne, avec l'acide chlorhydrique et les chlorures, un précipité blanc cailleboté de chlorure d'argent, insoluble dans l'acide azotique mais très soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de sodium et le cyanure de potassium; ce précipité noircit à la lumière.

En soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'acide sulfurique, de bioxyde de manganèse et d'un chlorure quelconque, on obtient du chlore, facilement reconnaissable à son odeur et à sa couleur; si l'on remplace le bioxyde de manganèse par du bichromate de potassium, il se produit des vapeurs orangées d'acide chlorochromique, qui peuvent être distinguées des vapeurs de brome par la propriété qu'elles possèdent de colorer l'ammoniaque en jaune.

La recherche des chlorures en présence de bromures et d'iodures présente certaines difficultés et peut même devenir dangereuse, si l'on a recours à la réaction de l'acide chlorochromique. Il convient, dans ce cas, d'avoir recours à la méthode de Villiers et Fayolle ⁽¹⁴²⁾: une solution acétique d'aniline et d'orthotoluidine prend, au contact de petites quantités de chlore, une coloration bleue ou violette et donne lieu à une coloration ou à un précipité noir si la proportion du chlore est notable. Le brome dans les mêmes conditions donne un précipité blanc et l'iode ne donne pas de réaction. La mise en liberté du chlore s'effectue en oxydant la substance à analyser par un mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potassium.

Au point de vue quantitatif, le chlore des chlorures se dose à l'état de chlorure d'argent.

Usages. — L'acide chlorhydrique n'est guère utilisé, à l'état gazeux, que pour la préparation du chlore par le procédé Deacon. A l'état de solution, il est employé dans les procédés Scheele et Weldon. La préparation du chlore consomme la majeure partie de l'acide chlorhydrique produit dans l'industrie; le reste est utilisé à l'extraction de la gélatine des os, dont il dissout la partie minérale, à la préparation des chlorures d'étain et de zinc, de l'anhydride carbonique, etc.

HENRI GAUTIER,

Professeur à l'École supérieure
de Pharmacie de Paris.

1811. — ⁽¹⁴²⁾ VILLIERS et FAYOLLE. B. Soc. Ch. 11-533-1894.

INDUSTRIE DU CHLORE

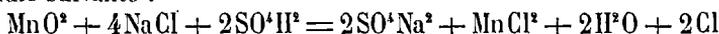
Historique. — Berthollet a fondé en 1785, à Javelle, l'industrie du chlore, en préparant une solution de chlore dans la potasse, dont il signala le pouvoir décolorant. Watt fut mis au courant du procédé et l'installa à Glasgow, chez son parent Mac Gregor.

En 1798 (23 juin), Ch. Tennant prit un brevet pour neutraliser la chaux, la strontiane et la baryte par le chlore et obtint le chlorure de chaux liquide; puis, il fabriqua le chlorure de chaux solide. Son premier brevet valable au sujet de cette dernière invention est du 30 avril 1799, année où il fonda l'usine de Saint-Rollox, qui est encore l'une des plus grandes du monde pour cette industrie (voir Lunge, traduction Naville, *Industrie de la soude*, 1879, Masson, Paris).

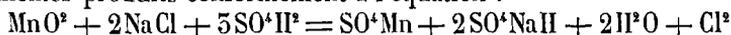
I. Préparation au moyen du peroxyde de manganèse.

— La préparation du chlore par le peroxyde de manganèse est due à la réaction classique suivante : $MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$. Dans l'industrie, lorsque l'on emploie encore l'oxyde de manganèse, on ne le traite pas en général directement par le gaz chlorhydrique, mais par un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique; c'est la réaction de Berthollet.

Si l'on emploie les proportions des composés réagissants, d'après la formule suivante :



on doit opérer à 120° pour que la réaction soit complète; si l'on utilise les mêmes produits conformément à l'équation :



on obtient le rendement prévu en chauffant seulement à 100°, au moyen de jets de vapeur envoyés dans le mélange.

Les vases, dans lesquels est faite cette préparation, sont des bombes en grès ou en pierre à double fond. Sur le double fond percé, on place les composés solides, puis on ferme le couvercle, qui est muni de trois ouvertures. Par l'une on verse l'acide, par l'autre passe le conduit qui amène la vapeur sur le double fond, par la troisième le chlore produit peut se dégager.

Les oxydes naturels de manganèse pouvant donner du chlore sont : la *pyrolusite*, dont la formule est MnO^2 et la forme celle du prisme orthorhombique lorsque le produit est pur; la *polyanite*, de même composition chimique mais possédant une dureté supérieure (6,5 à 7 au lieu de 2 à 2,5); la *braunite*, Mn^2O^3 , que l'on trouve en octaèdres à base carrée et dont une variété, la *marceline*, renferme du silicate de manga-

nèse SiO^3Mn ; la *manganite* ou acerdèse, qui est un sesquioxyde hydraté; la *haussmannite*, qui est l'oxyde salin Mn^5O^4 ; la *psilomélane*, constituée par un mélange de *manganite* et de manganite de baryum $\text{MnO}^2.\text{BaO}$.

Il faut, lorsque l'on se sert d'un oxyde de manganèse naturel pour préparer le chlore, éviter les échantillons renfermant des bases salifiables, telles que la chaux, la baryte, l'oxyde de fer, etc.... qui fixeraient la quantité d'acide nécessaire à leur neutralisation sans profit pour la production du chlore.

Aussi, fait-on avec soin l'essai des manganèses commerciaux, afin de savoir quel poids du produit est nécessaire pour donner une quantité déterminée de chlore. On y dose l'oxygène, l'acide carbonique, l'eau, etc. On n'utilise jamais un produit renfermant plus de 40 pour 100 d'impuretés.

La matière première de quelque valeur étant le peroxyde de manganèse, les efforts des savants et des industriels ont été dirigés vers la récupération du manganèse et sa réoxydation afin de pouvoir préparer une quantité indéfinie de chlore avec une masse déterminée sans cesse régénérée d'oxyde manganique. La première tentative célèbre, pratique, encore mise en usage dans beaucoup d'établissements est due à Weldon, publiciste anglais, que sa profession ne paraissait nullement préparer à un aussi beau succès industriel. Son procédé consiste en trois opérations :

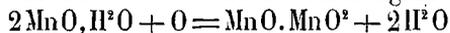
1° Neutralisation du résidu acide au moyen du carbonate de chaux : c'est le déferrage;

2° Précipitation de la solution de manganèse par la chaux;

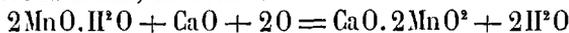
3° Oxydation du précipité d'hydrate de manganèse par un courant d'air, afin de régénérer un oxyde supérieur du manganèse susceptible de donner du chlore lorsqu'on le traitera par de l'acide chlorhydrique ou, ce qui revient au même, par un mélange d'acide sulfurique et de sel marin.

Ces réactions n'étaient pas nouvelles lorsque Walter Weldon prit ses premiers brevets (26 janvier 1867 et 14 août 1868), mais sa découverte consistait en ce qu'il avait trouvé que l'oxyde manganoux, précipité en présence d'un excès de chaux, s'oxyde facilement par l'action d'un courant d'air.

Sans la chaux, l'air donnerait seulement un manganite manganoux :



tandis qu'avec la chaux, on obtient :



Le courant d'air peut être de courte durée, mais il doit être violent, car il sert également à agiter, comme les jets de vapeur d'eau, d'ailleurs, qui sont dirigés dans la masse afin de maintenir le magma boueux des oxydes de calcium et de manganèse à la température de 55° . On juge que l'opération est terminée, lorsque le liquide provenant de la filtration de la boue ne donne plus, avec le chlorure de chaux, de précipité brun foncé d'oxyde de manganèse.

Il faut envoyer, à l'aide de puissantes machines soufflantes, 8000 mètres cubes d'air (chiffre moyen) pour régénérer 1000 kg de peroxyde de manganèse.

On introduit le lait de chaux dans la tour de Weldon en deux fois. Pour précipiter le manganèse de deux molécules de chlorure de manganèse, il faudrait deux molécules de chaux; puis, pour fournir la quantité de chaux nécessaire à la formation du bimanaganite, il faudrait encore une molécule de chaux pour donner, avec les deux molécules de peroxyde de manganèse, ce bimanaganite : il en résulte qu'il faut 5 molécules de chaux pour 2 molécules de chlorure de manganèse ou $1^{\text{mol}},5$ de chaux pour 1 molécule de sel de manganèse. La théorie et la pratique sont tout à fait d'accord; seulement, au lieu d'ajouter d'abord 1 molécule de chaux, puis $0^{\text{mol}},5$, on trouve plus avantageux de mettre d'abord $1^{\text{mol}},25$ de chaux, puis $0^{\text{mol}},25$. On obtient ainsi de meilleurs résultats, la précipitation de l'oxyde de manganèse se faisant mieux en présence d'un petit excès de chaux.

Le lait de chaux employé doit être concentré. Il renferme 520 à 555 gr. d'oxyde CaO par litre.

Les boues de déferrage sont en général perdues.

Il est nécessaire de faire marcher la soufflerie, afin que l'air traverse la solution du sel manganoux, avant que l'on ajoute la chaux. Autrement, le contenu de la tour pourrait faire prise en masse et l'on serait conduit à des dépenses considérables.

Jezler a modifié le procédé Weldon, en filtrant le précipité de bimanaganite, en l'agitant à l'air, le chauffant à 40° et l'épuisant par l'eau pour lui enlever tout le chlorure de calcium. Le résidu, chauffé jusqu'à ce qu'il prenne une couleur noire, s'attaque bien pour donner du chlore comme le bioxyde naturel.

Dans le procédé Dunlop, qui a, comme celui de Weldon, été pratiqué chez Tennant à Glasgow, on précipite les résidus de manganèse à chaud et sous pression par le carbonate de calcium, puis le carbonate de manganèse obtenu est chauffé à l'air à 500° - 400° dans des fours à étages où circulent des wagonnets, qui transportent la matière des endroits moins chauds vers ceux où la température est plus élevée, pendant 56 heures. Reyhler a obtenu plus rapidement un résultat donnant un aussi bon rendement en calcinant, sur une tôle et à feu nu, le carbonate, à une température inférieure à celle du rouge. On a ainsi une matière qui contient 60-75 pour 100 de bioxyde de manganèse mais qui n'est pas exempte d'acide carbonique. On améliore ce produit en le mouillant d'un peu d'eau et d'acide nitrique correspondant, suivant l'expression de Reyhler, au tiers ou au quart de l'oxyde manganoux *rémanent*. Puis on dessèche, on calcine pendant 2 heures à 125 - 260° . On condense les vapeurs nitreuses dont la quantité correspond aux 9/10 de l'acide employé et l'on obtient un excès de bioxyde de manganèse exempt d'acide carbonique mais retenant des traces d'acide nitrique.

G. Lunge a entrepris avec Zahorsky des recherches sur le rôle du chlorure de calcium dans le procédé Weldon. Ce dernier a reconnu l'utilité de ce sel dans la régénération du manganèse. Lunge a montré que son utilité était due à ce que la chaux est plus soluble dans le chlorure de calcium que dans l'eau, à condition que l'on opère à une température supérieure à 40°; et l'explication de ce phénomène tient à ce que, à partir de 40°, il y a formation d'un oxychlorure cristallisable dont la formule est $5\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Aussi, la solubilité de la chaux augmente-t-elle, proportionnellement à la quantité de chlorure de calcium. Il est à remarquer que le chlorure de calcium dissout aussi le peroxyde et le protoxyde de manganèse.

Lunge (*J. Soc. chem. Ind.*, novembre 1892) a fait des expériences de laboratoire dans lesquelles les conditions de l'opération Weldon sont aussi bien reproduites qu'il est possible, et il a trouvé qu'on obtient le maximum de peroxyde de manganèse régénéré quand il y a dans le mélange 3 molécules de chlorure de calcium pour 1 molécule d'oxyde de manganèse.

Il est à remarquer que la présence du chlorure de calcium en excès retarde d'abord l'oxydation du manganèse, qu'elle favorise ensuite; il est non moins curieux de faire observer que ce sel n'agit pas seulement comme dissolvant de la chaux, puisque le chlorure de sodium ou de potassium, qui en solution de 5 à 10 pour 100 dissolvent à 50° environ 30 à 40 fois plus de chaux que l'eau pure, n'ont pas une action aussi efficace que le sel correspondant de calcium.

L'explication de Lunge, se basant sur la remarque de Weldon que le chlorure de calcium est un dissolvant des oxydes du manganèse et que tous les sels de manganèse en dissolution retardent l'oxydation de l'hydrate manganeux en suspension, tient à ce qu'il se produit d'abord une dissolution d'hydrate manganeux qui retarde en effet l'oxydation, mais qu'il se forme ensuite un peu de peroxyde de manganèse ou mieux de manganite CaMnO_5 qui se dissout aussi en donnant une liqueur couleur lie de vin. Comme ce manganite favorise l'oxydation, il en résulte une sorte de réaction inverse entre la solution de protoxyde qui est retardatrice et celle de peroxyde qui agit en sens contraire. A mesure que l'oxydation se produit, l'effet de la seconde l'emporte et finalement donne les bons résultats que l'expérience a indiqués.

II. Préparation au moyen des sels de cuivre. — Procédé Deacon. Dans ce procédé le chlore est obtenu par la réaction de l'oxygène de l'air sur l'acide chlorhydrique par suite d'un phénomène d'équilibre chimique. Le procédé Deacon a le grand mérite d'utiliser le gaz chlorhydrique provenant de la fabrication du sulfate de soude. Cet acide dévastait les campagnes autour des soudières et était, pour les industriels, un résidu de fabrication leur attirant beaucoup d'ennuis. L'inconvénient du procédé Deacon est de donner du chlore dilué; aussi on prend

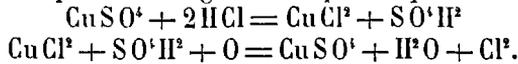
toujours le gaz chlorhydrique sortant de 5 fours à sulfate de soude, de manière à éviter d'employer de l'acide dilué venant de la fin d'une opération.

Les gaz passent dans un système de 24 tubes en fonte chauffés à la température de 400° dans une grande chambre en briques réfractaires. C'est le *réchauffeur*.

Ensuite vient le *décomposeur*, chambre à double enveloppe. Dans l'enveloppe extérieure circulent les gaz de la combustion.

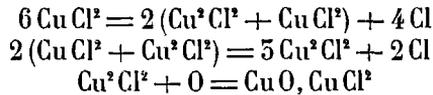
Dans la chambre centrale se trouvent des caisses en fonte contenant, la première des tubes de poteries verticaux dans lesquels tombent les nombreuses poussières des gaz, les suivantes la *matière décomposante*, formée de briques poreuses, imprégnées du sel de cuivre.

La réaction, d'après M. Hensgen, est exprimée par les formules :



Cette action est complète avec de l'oxygène, incomplète avec de l'air.

En réalité on prend du chlorure de cuivre et l'on obtient :



On a donc, à la sortie, du chlore, de l'oxygène, de l'air, de l'eau et de l'acide chlorhydrique non décomposé (50 pour 100 de HCl non décomposé). On recueille un mélange gazeux renfermant 15 pour 100 de chlore.

Les gaz refroidis traversent un appareil de condensation qui retient tout l'acide chlorhydrique, puis ils sont desséchés par de l'acide sulfurique à 50°, provenant de la tour de Glover. Cet acide retient un peu de chlore ; aussi l'emploie-t-on de préférence dans la préparation du chlore par le procédé de Berthollet.

Le grand mérite de la méthode de Deacon est d'avoir réalisé une économie sur les matières premières, le combustible, et surtout sur le personnel.

Un ouvrier doit toujours se trouver sur le four de Deacon et en surveiller la température à l'aide d'un pyromètre spécial très simple, qui consiste à y introduire fréquemment un petit cylindre métallique d'un poids déterminé, qu'il jette ensuite dans un poids d'eau constant dont on mesure l'élévation de la température à l'aide d'un thermomètre à mercure. Des tables fournissent, en face de l'indication de ce thermomètre, celle de la température correspondante du cylindre métallique, c'est-à-dire celle du four.

Hasenclaver, directeur de la fabrique « La Rhenania », d'Aix-la-Chapelle, a imaginé des appareils permettant d'employer, dans le procédé Deacon, le gaz chlorhydrique dilué venant de fours à moufle. Kolb a fait mieux, en faisant passer le gaz chlorhydrique, venant des fours à soude, à travers une colonne de fonte contenant du chlorure de sodium, afin de retenir

l'acide sulfurique et le gaz sulfureux qui nuisent aux appareils de Deacon.

Péchiney et Cie (brevet français n° 217754, 28 novembre 1891-25 février 1892) ont pris un brevet pour préparer, à l'aide de la dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, le mélange d'acide chlorhydrique et d'eau nécessaire pour le procédé Deacon, et d'autres analogues que nous examinerons plus loin.

L'appareil de Péchiney est fondé sur le même principe que celui d'Hasenclaver, en ce qu'il a pour but de faire dégager le gaz chlorhydrique de sa dissolution au moyen de l'acide sulfurique et de concentrer ensuite le liquide dans une tour analogue à la tour de Glover. La liqueur acide chemine de haut en bas; les gaz chauds produits par des foyers latéraux, de bas en haut. Ces gaz entraînent le gaz chlorhydrique dans l'appareil de Deacon.

C. Lunge et Ed. Marmier ont publié une fort intéressante étude sur le procédé Deacon, par laquelle je terminerai ce paragraphe. Lunge a fait remarquer que tout n'avait pas été dit par Deacon et par ses collaborateurs, à cause, sans doute, du peu de temps qui sépara l'invention, qui date de 1870, de la mort prématurée de son auteur (1876).

Le mémoire principal de Deacon est de 1872 (*Chem. N.*, 1872, p. 725); on y trouve une méthode scientifique excellente qui fait reconnaître la collaboration de F. Hurter, qui travailla avec Deacon. Peu de publications suivirent, quoique la méthode fut l'objet de nombreuses recherches, puisque l'industrie, d'abord enthousiasmée des résultats, puis éloignée par les frais de premier établissement, a fait ensuite un usage très répandu de cette invention, qui fournit presque tout le chlorure de chaux utilisé pour le blanchiment.

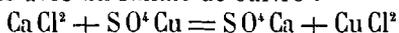
Lunge et Marmier (*Zeit. f. ang. Chem.*, 1897, n° 4), ont entrepris des recherches expérimentales, relativement aux proportions de gaz chlorhydrique et d'oxygène, puis à celles de gaz chlorhydrique et d'air avec ou sans vapeur d'eau, aux températures très variables de 390° à 530° qu'il convient d'employer. Ils ont constaté qu'il est important de maintenir la température supérieure à 440°, sous peine de voir diminuer le rendement, et qu'il est mauvais de la laisser dépasser 460°, parce que le chlorure de cuivre serait entraîné et que les frais seraient accrus sans bénéfice dans le rendement.

Deacon indique, dans son mémoire, que la volatilisation du chlorure cuivrique commence à 427°. Lunge l'a notée déjà à 390° dans les conditions d'entraînement de l'appareil industriel.

Donc le réglage de la température a bien toute l'importance que lui avaient attribuée Deacon et Hurter. Il faut la maintenir à 450-460°.

Pour ce qui a trait à l'humidité, on peut dire qu'à 430°, la différence de rendement entre le gaz sec et humide est d'environ de 25 pour 100, mais à 440° elle tombe à 8 pour 100, chiffre qui baisse encore quand la température monte, et la diminution du rendement est environ de 3 à 4 pour 100 jusqu'à 530°.

Karl Jung et Bernhard Steuer se sont servis des sels de cuivre, pour récupérer le chlore des lessives de chlorure de calcium qui restent comme résidu dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. On mélange ces lessives avec du sulfate de cuivre :



Dans la solution du chlorure de cuivre on fait passer de l'hydrogène sulfuré, qui donne : $\text{Cu Cl}^2 + \text{H}^2 \text{S} = \text{Cu S} + 2 \text{H Cl}$.

Le sulfure de cuivre exposé à l'air donne du sulfate, qui se trouve régénéré et peut être mêlé à une nouvelle solution de chlorure de calcium. L'hydrogène sulfuré est obtenu par la réduction du sulfate de chaux (résultant de la première de ces équations) par le charbon, qui donne du sulfure de calcium que l'on traite par le procédé Chance et Klaus (voir à l'article *Industrie de la soude* la description de ce procédé, au traitement des marcs de soude).

La solution d'acide chlorhydrique ainsi obtenue sert ensuite pour la fabrication du chlore par le procédé Weldon. Les petites quantités de chlorure de calcium qu'il peut entraîner n'ont pas d'inconvénients.

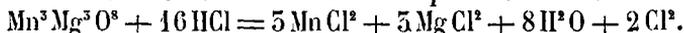
III. Préparation au moyen des composés magnésiens.

— Dans l'un des procédés décrits par Weldon on fait agir une solution concentrée d'acide chlorhydrique sur le manganite de magnésium, Mn Mg O^2 , d'où il résulte une solution de chlorures de manganèse et de magnésium et du chlore libre (1/4 du chlore de l'acide employé environ). La solution est évaporée et le résidu introduit dans un four à reverbère à deux compartiments. Dans le premier, l'action de la chaleur provoque le départ de l'eau, de gaz chlorhydrique et de chlore ; dans le second (la calcine), tout le chlore restant se dégage et l'air envoyé sur le résidu le transforme en manganite de magnésie, qui peut être de nouveau traité comme précédemment.

La fusibilité de la masse, formée par les deux chlorures, rendait l'opération difficile à conduire ; d'autre part la dilution du chlore produit était un inconvénient.

On a rendu les chlorures moins fusibles par l'addition de sulfate de magnésium, dont la proportion n'est pas rigoureusement définie. Il est bon cependant de ne pas s'éloigner de la formule suivante comme résidu de calcination : $3 \text{Mg SO}^4 + \text{Mn}^2 \text{Mg}^2 \text{O}^3$. Une lévigation entraîne le sulfate de magnésie et laisse une masse noire bien attaquable aux acides.

Reychler, à qui l'on doit l'idée d'ajouter du sulfate de magnésie au mélange des deux chlorures, a donc pu éviter d'avoir une masse fusible à la calcination, mais, en utilisant le procédé Weldon à la magnésie, il n'avait pas pu empêcher les frais d'évaporation des solutions et la production de chlore très dilué. Il a donné l'équation qui rend compte que le quart du chlore de l'acide chlorhydrique se dégage lorsque l'on attaque le produit de la calcination des chlorures par cet acide :



La formule du manganite de Weldon $MnMgO^5$ n'expliquerait pas cette proportion de chlore produit.

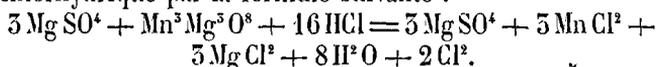
Le procédé P. de Wilde et A. Reychler est basé sur le fait suivant : Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sur un mélange calciné de sulfate et d'oxyde de magnésium à une température un peu inférieure au rouge naissant, l'acide est en grande partie absorbé et de l'eau se dégage. Si l'on chauffe alors le mélange chloruré ainsi obtenu, au rouge naissant, du chlore, mêlé d'eau et de gaz chlorhydrique, est mis en liberté. Le résidu reconstitue la masse initiale capable d'absorber le chlore du gaz chlorhydrique au-dessous du rouge. C'est la découverte de De Wilde.

L'inconvénient du procédé est la dilution du chlore dans le mélange gazeux et sa forte teneur en gaz chlorhydrique au commencement de l'oxydation.

C'est à la suite de ces essais que Reychler a eu l'idée d'appliquer l'expérience de De Wilde au manganite de magnésie de Weldon afin de créer, selon son expression, le procédé Weldon par voie sèche.

La masse $3MgSO^4 + Mn^3Mg^3O^8$ est poreuse, mais assez consistante pour être mise en couches épaisses sans s'écraser.

Si on la traite par le gaz chlorhydrique à 300° elle donne peu de chlore. Vers $400-450^\circ$ la réaction se fait mieux, on peut calculer l'utilisation de l'acide chlorhydrique par la formule suivante :



D'où il ressort qu'il y a un volume de chlore produit pour 8 volumes de gaz chlorhydrique employé. Le magnésium est probablement à l'état d'oxychlorure de magnésium. D'après deux expériences de laboratoire faites par Reychler, l'utilisation de l'acide chlorhydrique serait de 85 à 87 pour 100. Si l'on chauffe ensuite dans un courant d'air très lent le mélange chloruré ainsi obtenu, on obtient un gaz renfermant 16-20 pour 100 de chlore si la température est de 525° , et qui peut atteindre 25 pour 100 de chlore si l'on opère au rouge naissant ou au rouge vif. La présence du manganèse évite, en partie, le dégagement d'eau et d'acide chlorhydrique produits au commencement de l'opération dans l'expérience de De Wilde. Les gaz dégagés à la fin ne retiennent plus que 12-14 pour 100 de chlore.

Dans une étude critique des travaux précédents, Lunge conclut que la substance de contact de De Wilde et Reychler ne se prête pas au travail continu tel que celui du procédé Deacon, surtout si le gaz employé est humide, mais qu'elle peut donner de bons résultats dans le cas de travail discontinu.

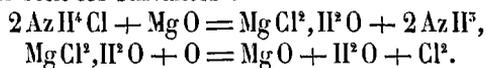
Suivant Lunge (*Zeit. anorg. Chem.*, 1898, n° 48), la meilleure température de chloruration serait 425° et celle d'oxydation 600° ; la masse de contact n'aurait d'autre inconvénient que de former des poudres qui obstruent les intervalles de passage des gaz. C'est le défaut de toutes les substances de contact.

Le procédé de Weldon-Pechiney, communiqué à la Society of Chemical Industrie par Dewar, en 1887, est basé sur une découverte de Graham et Davy qui consiste dans le fait que le chlorure de magnésium est décomposé en chlore et magnésie sous l'action d'un courant d'air chaud (800°-1000°). Les appareils sont de Pechiney, les études chimiques de Weldon. Le grand inconvénient de ce procédé est l'emploi d'une température élevée, car il serait très intéressant d'extraire le chlore du chlorure de magnésium naturel. On sait, en effet, qu'en 1895 on rejetait encore par an 200 000 tonnes de ce sel à Stassfurt, parce qu'aucune méthode pratique d'extraction du chlore n'en permettait un traitement rémunérateur.

De plus, dans le procédé Solvay pour la soude à l'ammoniaque, il reste, comme résidu de fabrication, du chlorure de calcium provenant de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque, sel qui est lui-même le produit de la double décomposition entre le sel gemme et le bicarbonate d'ammoniaque. Si l'on pouvait extraire le chlore du chlorure de magnésium, on remplacerait la chaux par la magnésie dans la régénération de l'ammoniaque, et le procédé Solvay en recevrait un nouvel essor.

C'est pourquoi Ludwig Mond, de la C^{ie} Brunner et Mond, pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque, imagina une méthode nouvelle consistant à volatiliser le sel ammoniac dans un récipient en fer contenant du zinc fondu et doublé d'un alliage d'antimoine dont le but était de protéger le fer des vapeurs chlorhydriques. Le bain de chlorure de zinc rend le dégagement gazeux plus régulier et permet de régler la température de manière qu'elle n'atteigne pas celle de la fusion de l'antimoine (425°). Les vapeurs du chlorhydrate d'ammoniaque arrivent dans un récipient où elles rencontrent de la magnésie, d'où formation de chlorure de magnésium et départ de gaz ammoniac régénéré. Le chlorure est alors traité par le procédé Weldon-Pechiney, soit par l'air à 1000°. En réalité, la magnésie employée par Mond est formée de 100 parties de magnésie + 70 parties d'argile + 6 parties de chaux, le tout étant aggloméré en boulets au moyen de chlorure de potassium.

Les équations sont les suivantes :



L'eau est à 550°, mais, à cette température, il y a beaucoup d'acide chlorhydrique produit.

C. F. Townsend, qui a fort sagement discuté ces procédés à la magnésie (*Engineering* de Londres, 24 mars 1895), s'est montré sévère pour celui de Mond. Il le trouvait surtout critiquable à cause des frais de combustible qu'il entraîne et pensait déjà, il y a dix ans, qu'il devrait être remplacé par les procédés électrochimiques.

Lyte et Steinhardt, de Boston, ont breveté un procédé de préparation du chlore (Brevet allemand L. 6577, 27 février 1891-6 janvier 1895) par l'action de l'oxyde de manganèse régénéré sur les chlorures de ma-

gnésium et de calcium, qui ne paraît pas apporter de contribution nouvelle à la question; nous nous contenterons donc d'en donner l'indication.

Pour en revenir au procédé de Mond, nous parlerons des travaux de Lunge et Wegeli (*Z. anorg. Chem.*, n° 49, 1121, 1898) qui l'ont étudié de près. Il résulte de leurs recherches que le procédé Mond ne donne que 70 pour 100 de la théorie si l'on emploie la marche continue. Dans la marche discontinue, les résultats sont meilleurs. Si l'on pouvait travailler avec un gaz exempt d'air, pendant la chloruration, la meilleure température serait celle de 500°, à laquelle le chlorhydrate d'ammoniaque est en grande partie dissocié. En pratique, les gaz renfermant 10 pour 100 d'air, on se contentera de 580°-400°, car il ne dégage ainsi que des traces de chlore libre. A 450°, la décomposition serait déjà de 8 pour 100.

La température de l'oxydation a deux effets différents. Elle agit sur le rapport entre le chlore et l'acide chlorhydrique du gaz dégagé et sur la quantité d'acide chlorhydrique que retient la masse de contact. Relativement au maximum de chlore par rapport à l'acide chlorhydrique, la meilleure température est 750° qui donne 91,5 pour 100, au lieu que le rendement baisse de 5 à 7 pour 100 pour les températures plus basses (650°) ou plus élevées (950°). Pour la décomposition complète du chlorure de magnésium il serait, par contre, avantageux d'opérer à 950°.

Si l'on veut, au point de vue historique, savoir quels sont les premiers savants dont il convient de citer les noms à propos des procédés que nous venons d'énumérer, on doit rappeler que Pelouze avait déjà proposé de traiter le chlorure de calcium mêlé à du sable ou à de l'argile par la vapeur d'eau à chaud, et Lunge et Enz ont vu que l'on obtient par cette manipulation 67 pour 100 de la quantité d'acide chlorhydrique calculée.

Quand Solvay prit son premier brevet (10 juillet 1877) pour préparer le chlore et l'acide chlorhydrique au moyen des chlorures de magnésium et de calcium, il ouvrit une voie nouvelle, parce qu'il déplaça le chlore par l'air chaud; mais quand il prépara l'acide chlorhydrique par l'action de la vapeur d'eau sur les chlorures alcalino-terreux, il s'inspira de l'idée de Pelouze.

Solvay fit plus: la silice et l'alumine de l'argile qu'il mêlait aux chlorures alcalino-terreux donnaient des silicates de chaux, des aluminates de chaux et des produits mixtes renfermant les mêmes éléments. Il eut l'idée de les traiter par le chlore pour obtenir du chlorure de chaux mêlé de silice et d'alumine; de les utiliser ensuite pour décomposer l'acide chlorhydrique au moyen de l'air à chaud, ce qui donne du chlore et de l'eau; d'en extraire la silice ou l'alumine pure par un traitement à l'acide chlorhydrique; enfin de les employer à la place de la chaux et de la magnésie pour décomposer les lessives de sel ammoniac.

IV. Préparation du chlore au moyen de l'oxyde de nickel (Mond). — Bien que cette préparation ne soit pas encore entrée dans la pratique industrielle, le nom de son auteur nous engage à ne pas la passer sous silence; d'ailleurs, sa nature, la rapprochant des autres

procédés de contact déjà décrits, justifie sa place à côté des méthodes précédentes.

Lunge et Marmier (*Z. anorg. Ch.*, 1897, p. 157) nous ont renseigné sur le rôle de l'oxyde de nickel dans l'industrie du chlore. Pour étudier son action, ces savants ont préparé la substance de contact en humectant, d'une solution chaude et concentrée de chlorure de nickel, de la pierre ponce préalablement lavée à l'acide chlorhydrique et à l'eau bouillante. Puis, on a séché la ponce nickelée ainsi, à la température de 150°.

Si l'on fait passer sur cette masse un courant d'air, la décomposition commence à 400° et à 650°, on obtient 54 pour 100 de la quantité théorique du chlore. A plus haute température, le chlorure de nickel est entraîné par le courant gazeux. On n'arrive donc jamais à extraire tout le chlore et à ne laisser que l'oxyde NiO dans la ponce.

La température de chloruration de l'oxyde de nickel, provenant d'une déchloruration précédente, est de 450 à 500°, et l'opération répétée réussit de moins en moins bien; il faut renouveler la masse de contact. L'oxydation doit être pratiquée à 600-650°, mais la substance s'altère vite à cette température, surtout si l'on a attendu quelque temps pour porter la masse de 450° à 650°. Le chlore est toujours dilué; la perte en nickel n'est pas négligeable, car Mond lui-même a dit au Congrès de Liverpool, en 1896, que la volatilisation du sel de nickel pouvait obstruer les tuyaux de dégagement.

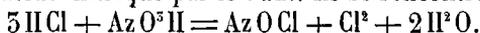
En moyenne, le rapport du chlore formé à l'acide chlorhydrique non décomposé est de 80/20, bien qu'au meilleur moment de l'expérience l'analyse ait donné jusqu'à 91 pour 100 de chlore libre.

Ce procédé ne paraît pas devoir entrer de suite en concurrence avec les précédents.

V. Préparation du chlore par les acides azotique et chlorhydrique. — H. W. Wallis, de Londres, a pris un brevet (Brevet allemand W. 8905, 28 janvier 1895-2 mai 1895) pour préparer le chlore au moyen de solutions aqueuses de sel marin et d'acide nitrique et sulfurique. Dans un vase en grès renfermant des acides chlorhydrique, sulfurique et azotique chauds, on fait passer un courant d'air. Les gaz obtenus traversent des barboteurs et enfin une tour où ils subissent l'action d'un acide sulfurique renfermant une certaine proportion d'acide nitrique. Comme le chlorure de nitrosyle est décomposé par l'acide sulfurique en acide chlorhydrique et acide azoteux, et que l'acide chlorhydrique en présence d'une nouvelle quantité d'acide nitrique reproduit du chlore, il en résulte que le gaz qui sort finalement de l'appareil est formé surtout de chlore et de petites quantités de produits nitreux. On le fait passer sur du chlorure de sodium pour retenir les produits nitreux.

Actuellement, on a modifié les méthodes d'emploi de cette réaction (procédé Alsberge, procédé de l'Union des fabriques de produits chimiques, etc.). C'est le procédé Alsberge que nous allons décrire rapidement.

La première phase de la réaction a lieu dans un système de trois tours à étages. Dans la première, l'acide chlorhydrique gazeux arrive par le bas et l'acide nitrique par le haut. Ils se rencontrent et donnent :



Dans la seconde, les gaz sortant de la première reçoivent de l'acide sulfurique venant de la troisième; ils se dessèchent et produisent la réaction : $\text{AzOCl} + \text{Cl}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{AzO}^2.\text{H}.\text{SO}^3 + \text{HCl} + \text{Cl}^2$.

Grâce à une circulation bien comprise des gaz dans les trois tours, on arrive à obtenir un gaz contenant 88 pour 100 de chlore et 12 pour 100 d'acide chlorhydrique. Chaque tour est garnie de plateaux à trop-plein, à fermeture hydraulique, avec ou sans rigoles. Cette disposition est, paraît-il, très supérieure à celle des tours à coke ou scrublers en général.

Un aspirateur, placé en dehors de l'appareil, force les gaz à circuler. En bas de la tour n° 1 on retire un liquide qui est de l'acide chlorhydrique, provenant de la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau de la réaction, et de l'acide nitrique. A la partie inférieure de la tour n° 3 on recueille de l'acide sulfurique nitreux.

On peut modifier ce procédé en faisant cheminer des acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique aqueux en proportions convenables en sens inverse d'un courant d'air chaud. En bas de l'appareil on recueille de l'acide sulfurique dilué, et en haut des gaz chloronitrés, qui passent dans de l'acide sulfurique concentré qui les décompose, puis dans de l'acide nitrique qui continue les oxydations.

La deuxième phase du procédé est la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux, qui exige d'abord une légère addition d'acide azotique ayant pour but de détruire les petites quantités d'acide chlorhydrique entraîné, puis un passage dans une tour dénitrante ordinaire. Il en résulte des vapeurs nitreuses qu'on injecte d'air et qu'on envoie dans l'appareil générateur de l'acide nitrique, de telle sorte que les vapeurs nitreuses y arrivent par le bas et rencontrent de l'eau à 50° s'écoulant par le haut. On sait que la régénération de l'acide nitrique se ferait mal en présence d'eau froide.

Les recherches de Lunge et Pelet montrent que ce procédé permet d'obtenir 95 et 97 pour 100 de chlore libre; il semble donc qu'il y ait intérêt à le perfectionner, bien que les procédés électrochimiques aient gagné beaucoup dans ces dernières années.

VI. Préparation du chlore par la voie électrochimique.

— Ce procédé sera décrit à l'article *Industrie de la soude* à propos de la décomposition électrochimique du chlorure de sodium.

VII. **Chlore liquide.** — Le chlore, produit par l'un quelconque des procédés précédents, peut être liquéfié par pression et refroidissement et conservé dans des récipients en tôle de fer ou en acier munis d'un robinet à vis. Knietch a étudié les propriétés du chlore liquide et en particulier son poids spécifique sous des pressions variables correspondant

aux températures comprises entre $- 80^{\circ}$ et $+ 80^{\circ}$. Lunge (*Zeit. angew. Chem.*, 10 juillet 1900) a repris ces déterminations de son côté et a trouvé des résultats concordant avec ceux de Knietch, surtout pour les températures qui ne sont pas comprises entre 55 et 60° . A la température de $+ 40^{\circ}$, la pression, dans les récipients, est de 11^{atm} ,50 et le poids spécifique du chlore est 1,285, d'après Knietch. A 96° , suivant Lunge, la pression est de 45 atm. et le poids spécifique 1,1537. Aussi, ce savant pense-t-il que l'on peut soumettre un cylindre renfermant du chlore liquide à la température de 90° sans avoir à craindre d'explosion.

Applications du chlore. — Le chlore sert dans les opérations de la chimie organique, lorsqu'il est nécessaire de préparer des dérivés chlorés; il est utilisé dans certaines opérations de la métallurgie, particulièrement dans celle de l'or, où son usage est d'ailleurs limité. Sa grande application est due à son pouvoir décolorant des substances non azotées, pouvoir qui tient à ce qu'il est un oxydant énergique. Par son affinité extrême pour l'hydrogène, il donne, avec l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène naissant, et cette propriété vaut aux hypochlorites, dits chlorures décolorants, leur réputation méritée dans le blanchiment.

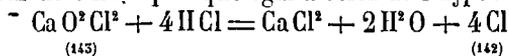
Principales combinaisons minérales du chlore utilisées dans l'industrie. — La combinaison du chlore avec l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, sera étudiée dans le chapitre consacré à la fabrication du sulfate de soude. Les sources de l'acide chlorhydrique industriel sont, en effet : la décomposition des chlorures alcalins et surtout du chlorure de sodium par l'acide sulfurique et la décomposition du chlorure de magnésium. Les autres combinaisons du chlore qui nous intéressent sont les hypochlorites de potasse, de soude, de chaux.

L'hypochlorite de potassium a été traité avec les sels de potassium, sauf pour sa production par la voie électrochimique, qui sera examinée à propos de la soude obtenue par l'électrolyse du chlorure de sodium.

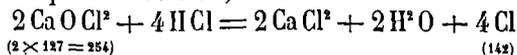
L'hypochlorite de sodium sera traité avec les sels de soude. L'hypochlorite de calcium ne devant pas être étudié avec les sels des métaux alcalins, nous parlerons ici de sa préparation avec quelque détail.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU CHLORURE DE CHAUX. — On a supposé que le composé formé par l'action du chlore sur l'hydrate de calcium était de l'hypochlorite de calcium de formule $\text{Ca O}^2 \text{Cl}^2$, puisque le chlore donnait avec les alcalis des hypochlorites. Cependant, il semble que le produit obtenu répond plutôt à la formule Ca O Cl^2 , pour plusieurs raisons.

D'abord si le chlorure de chaux du commerce contenait comme produit actif de l'hypochlorite, l'acide chlorhydrique réagissant sur lui donnerait un poids de chlore presque égal à celui de l'hypochlorite :

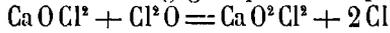


Si l'on avait le produit Ca O Cl^2 , on aurait :



On ne pourrait donc avoir que 55,9 pour 100 de chlore actif.

Or, l'expérience prouve qu'on n'obtient jamais plus de 50 pour 100 de chlore actif. De plus, Wolters a montré que si l'on fait agir l'anhydride Cl^2O sur le chlorure de chaux, on n'obtient pas de chlorite ni de chlorate et que la production du chlore dégagé répond à l'équation :



et non aux équations : $\text{Ca O}^2\text{Cl}^2 + 2 \text{Cl}^2\text{O} = \text{Ca O}^4\text{Cl}^2 + 4 \text{Cl}$

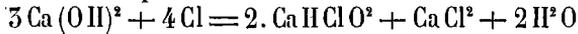
ou $\text{Ca O}^2\text{Cl}^2 + 4 \text{Cl}^2\text{O} = \text{Ca O}^6\text{Cl}^2 + 8 \text{Cl}$.

La formule Ca O Cl^2 paraît donc mieux expliquer les faits.

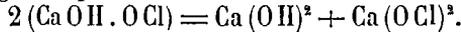
Il est à remarquer que l'analyse ne peut trancher la question parce que le produit renferme toujours un excès de chaux. Pourquoi?

Gœpner a supposé qu'il se produisait à la surface du chlorure de chaux et de la chaux en excès, au commencement de la chloruration, une croûte de chlorure de calcium qui protégeait la masse de l'action du chlore.

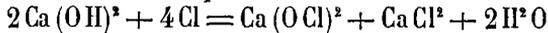
Stahlschmidt admit que la réaction était la suivante :



et que l'eau réagissait pour donner :



Cela expliquerait bien l'excès d'hydrate de chaux qu'on trouve toujours, mais le chlorure de chaux ainsi obtenu ne serait susceptible que de donner 39,01 pour 100 de chlore actif au maximum. Or, on obtient facilement plus de 40 pour 100. Alors, Stahlschmidt a prétendu que la chaux réagissait sur le chlore pour donner :

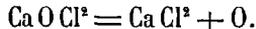


et il arrive ainsi à démontrer la possibilité d'avoir un chlorure de chaux donnant 48,96 pour 100 de chlore actif. Il a pensé que le produit industriel était constitué par les produits $\text{Ca O}^2\text{Cl}^2$ et Ca HClO^2 avec une molécule de chlorure de calcium pour deux molécules du composé $\text{Ca O}^2\text{HCl}$ et une molécule de chlorure de calcium pour une molécule de $\text{Ca O}^2\text{Cl}^2$. Mais alors, on devrait trouver beaucoup de chlorure de calcium dans le produit commercial, ce qui n'est pas conforme à la vérité. En effet, l'acide carbonique sec et chaud déplace presque tout le chlore du chlorure de chaux industriel, ce qui n'arriverait pas si une partie importante de ce chlore était fixée sous la forme de chlorure de calcium.

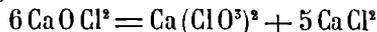
La formule est donc : $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{OH}$ ou bien $\text{O} = \text{Ca} = \text{Cl}$.

Cette dernière est moins probable puisque le calcium est bivalent.

Le chlorure de chaux se décompose spontanément. D'après M. Opl, lorsqu'il est sec il donne : $\text{Ca O Cl}^2 = \text{Ca O} + \text{Cl}^2$; s'il est humide :



Dans tous les cas, il se forme du chlorate de chaux; l'on a donc :



ou $6 \text{Ca . O Cl . OH} = \text{Ca (Cl O}^3)^2 + 2 \text{Ca Cl}^2 + 3 \text{Ca (OH)}^2$.

Quelquefois le chlorate se décompose avec explosion en donnant :



Aussi faut-il le conserver à l'ombre dans un endroit frais.

La chaux qui sert à fabriquer le chlorure de chaux doit avoir été bien calcinée et ne pas contenir d'acide carbonique. La magnésie nuit en donnant un chlorure déliquescant. L'alumine empêche la facile dissolution du chlorure. La silice ne fait que baisser le titre; le fer colore le produit. Les chaux grasses s'éteignent plus vite, absorbent plus facilement le chlore et donnent un chlorure plus stable que les maigres, et contiennent moins de chlorate, mais elles sont plus hygroscopiques.

Une coloration brune ou bleue, due aux matières organiques, ne nuit pas, puisque la calcination les détruit.

Le meilleur calcaire vient de Rouen (au-dessous de la ville). On l'exporte en Angleterre (French Cliff). La cuisson de la pierre à chaux se fait dans les soudières. La chaux est bien *cuite* quand le four est au rouge blanc jusqu'au plafond. Il ne faut pas prolonger inutilement la cuisson pour ne pas brûler la chaux qui ne doit pas contenir plus de 2 pour 100 d'acide carbonique.

Le chlorure de chaux solide se prépare au moyen du chlore que l'on fait circuler dans des bombonnes contenant des paniers en grès percés de trous dans lesquels on a mis de la chaux.

Dans les grandes exploitations, on établit de grandes chambres en pierre sur le sol desquelles on étale la chaux. On ferme la porte et on fait arriver le chlore. Lorsque l'atmosphère de la chambre ne pâlit plus par une nouvelle arrivée du chlore, on brasse la masse à l'aide de râtaux manœuvrés de l'extérieur par des ouvriers portant des masques qui les protègent des vapeurs de chlore; on fait aussi le brassage mécanique dans certaines usines. Enfin, quand, même après brassage, la masse n'absorbe plus de chlore, on la fait tomber dans un trou placé au centre de la chambre. Ce trou est garni d'une sorte de cheminée en étoffe grossière qui dirige le chlorure de chaux dans des tonneaux amenés sous le sol de la chambre où il a été fabriqué.

Le *chlorure de chaux liquide* peut être préparé en dissolvant le chlorure solide dans de l'eau. L'opération est assez longue à cause du broyage qu'on doit pratiquer pour que l'eau pénètre bien la substance. On préfère alors faire passer le chlore dans un lait de chaux, mais il faut éviter que la température atteigne 52° et l'on doit arrêter l'opération avant que toute la chaux soit dissoute, c'est-à-dire dès que la liqueur marque 17° B correspondant à la densité 1,14.

Nous n'avons pas à décrire les appareils divers qui ont été proposés pour la fabrication du chlorure de chaux. Tels sont les systèmes des chambres de plomb dont on se sert à Petrowitz dans la fabrique de Lari; tels sont encore les tubes de Hasenclaver qui sont mis en usage dans la grande fabrique la Rhenania. Ce dernier appareil, dans lequel la mécanique remplace le travail à bras, est satisfaisant sous le rapport de l'économie, de la main-d'œuvre et de la santé des ouvriers de l'usine.

C. CHABRIÉ,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

BROME

Br = 79,96

État naturel. — Le brome, en raison de la facilité avec laquelle il entre en réaction, ne se rencontre pas à l'état de liberté dans la nature. A l'état de combinaison, il se trouve assez répandu sous les mêmes formes que le chlore et souvent même accompagnant les combinaisons de celui-ci, mais en quantités beaucoup moindres que ce dernier. Ses combinaisons les plus fréquentes sont les bromures de potassium, de sodium et de magnésium; le bromure d'argent se rencontre plus rarement. Dans l'eau de la mer les proportions de brome et de chlore combinés sont dans le rapport de 54 à 10 000, ce qui représente une teneur d'environ 0^{gr},65 de brome par litre (Berglund) ⁽¹⁾; l'eau de la mer Morte puisée à 500 mètres de profondeur contient 0,71 pour 100 de brome, tandis qu'à la surface la proportion en est un peu moindre (Terreil) ⁽²⁾. Les eaux d'un assez grand nombre de sources salées renferment aussi des bromures; citons en particulier celles de Schönebeck et de Krentznach (Liebig) ⁽³⁾.

Les salines provenant du dessèchement d'anciens lacs salés telles que celles de Stassfurt en Allemagne, de Tarentum et les eaux du Comté de Saratoga aux États-Unis (Chandler) ⁽⁴⁾ en contiennent également des quantités assez considérables pour pouvoir suffire à elles seules à alimenter le marché du brome dans le monde entier. D'après Marchand ⁽⁵⁾, toutes les eaux, même celles qui proviennent de la pluie ou de la fusion de la neige, renferment des traces de bromures. Un grand nombre de plantes et d'animaux marins contiennent également du brome : on a signalé sa présence dans différentes variétés de fucus, dans les éponges, dans l'huile de foie de morue. Un certain nombre de minéraux se trouvent associés à de petites quantités de bromures; c'est ainsi qu'on a signalé la présence du brome dans la houille (Duflos) ⁽⁶⁾, dans le salpêtre du Chili (Grüneberg) ⁽⁷⁾, dans des minerais de zinc de Silésie (Hollunder) ⁽⁸⁾, dans des phosphorites françaises (Kuhlmann) ⁽⁹⁾. Signalons enfin le bromure d'argent ou bromargyrite que l'on rencontre au Mexique et au Chili.

Historique. — Le brome a été découvert, en 1826, par Balard ⁽¹⁰⁾, qui le retira des eaux mères des salines de Montpellier.

⁽¹⁾ BERGLUND. Ber. Chem. Gesell. **18**-2888-1886. — ⁽²⁾ TERREIL. C. R. **62**-1529-1866. — ⁽³⁾ LIEBIG. An. Ch. Ph. (2)-**33**-250-1826. — ⁽⁴⁾ CHANDLER. Chem. N. **23**-77-1871. — ⁽⁵⁾ MARCHAND. C. R. **31**-495-1850. — ⁽⁶⁾ DUFLOS. Ar. der Pharm. (2)-**49**-29-1847. — ⁽⁷⁾ GRÜNEBERG. J. prakt. Chem. **60**-172-1855. — ⁽⁸⁾ HOLLUNDER. Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre. Nürnberg. **12**-424-1827. — ⁽⁹⁾ KUHLMANN. C. R. **75**-1678-1872. — ⁽¹⁰⁾ BALARD. An. Ch. Ph. (2)-**32**-557-1826. — ⁽¹¹⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **60**-285-1855. —

Préparation. — Le brome ne se prépare pas dans les laboratoires ; on ne peut avoir qu'à l'y purifier. Industriellement, le brome se retire des eaux mères des salines de Stassfurt, qui fournissent environ les deux tiers de la production totale, et de celles des salines américaines. Le traitement des cendres de varechs, effectué en Bretagne, ne donne guère que le 1/200^e du rendement des usines de Stassfurt.

Dans ces différentes usines, la mise en liberté du brome s'effectue par des procédés qui varient d'une usine à l'autre mais qui reposent toujours sur un même principe, le déplacement du brome par le chlore. Suivant les cas, le chlore est produit à l'état naissant au contact même des bromures à décomposer ou bien est préparé dans des appareils isolés d'où on le dirige dans la solution de bromure.

Les eaux mères des salines et celles des cendres de varechs après extraction de l'iode renferment, en même temps que les bromures, une certaine quantité de chlorures, particulièrement du chlorure de magnésium. On commence par les débarrasser, au moyen du froid et de cristallisations, de la majeure partie des sels autres que les chlorures et les bromures, puis on introduit ces eaux mères concentrées dans des récipients, en plomb ou en lave, avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique ; c'est ce mélange qui, avec les chlorures, fournit le chlore destiné à la mise en liberté du brome. On peut aussi préparer le chlore au contact des bromures par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate ou l'hypochlorite de magnésie, obtenus eux-mêmes par l'action du chlore sur la magnésite en suspension dans l'eau. Dans les deux cas, il se dégage du brome, accompagné de chlorure de brome, ainsi que de petites quantités de bromoforme (Hermann) ⁽¹¹⁾ et de bromure de carbone (Hamilton) ⁽¹²⁾ provenant de l'action du brome sur les matières organiques des eaux mères. Tous ces produits sont condensés dans des récipients en terre, et les gaz qui s'en échappent, entraînant encore de petites quantités de vapeur de brome, sont alors dirigés soit sur des solutions alcalines, soit sur de la tournure de fer humide ; le mélange de bromure et de bromate alcalin ou le bromure de fer ainsi obtenus sont traités ultérieurement. Le brome brut est rectifié dans l'usine même ; les portions les plus volatiles contiennent le chlorure de brome, tandis que le bromoforme et le bromure de carbone s'accumulent dans les moins volatiles.

Ce procédé, déjà assez ancien, tend à être remplacé par celui où le chlore est produit séparément et qui permet d'utiliser des appareils fonctionnant d'une manière continue.

On a également essayé de mettre en liberté par électrolyse le chlore du chlorure de magnésium. L'électrolyse s'effectue dans une auge traversée par un courant continu et d'une vitesse déterminée du liquide à traiter ; dans cette auge se trouvent deux électrodes en charbon reliées aux deux pôles d'une machine à courant continu. Le chlore, ainsi mis en liberté, déplace le brome, qui est recueilli par les procédés ordinaires.

⁽¹¹⁾ HERRMANN. *J. Chem. Soc.* **39**-48-1881. — ⁽¹²⁾ HAMILTON. *Ber. Chem. Gesell.* **8**-792-1875. —

Au point de vue économique, l'appareil employé aujourd'hui à Stassfurt est celui qui paraît donner les meilleurs résultats. Le chlore y est produit séparément et la réaction s'effectue dans un appareil qui ressemble beaucoup aux tours de Gay-Lussac et de Glover, employées pour la fabrication de l'acide sulfurique. Les parois de cette tour sont en pierre siliceuse, assez épaisses pour s'opposer à la diffusion de la vapeur de brome; en bas, se trouve un plancher de même substance, percé d'un grand nombre de trous et sur lequel reposent des boules d'argile calcinée qui remplissent complètement la tour. On fait écouler le liquide à la partie supérieure de la tour, au moyen d'un tourniquet hydraulique qui le répartit uniformément, tandis que par le bas on fait arriver un courant de chlore. Ce courant gazeux doit être réglé d'après la vitesse d'écoulement du liquide, de manière qu'il n'y en ait qu'un très léger excès : on évite ainsi la formation de chlorure de brome. Une partie du brome mis en liberté passe, à l'état de vapeur, dans un serpentín en grès où il se condense, puis il est recueilli dans un flacon en poterie disposé à sa partie inférieure. Le reste du brome est entraîné au bas de la tour, en dissolution avec le chlorure de magnésium, et se rend dans un grand réservoir où se trouvent disposées quatre dalles en pierre siliceuse formant chicanes. Un courant de vapeur d'eau, amené au fond du liquide, chauffe celui-ci et transforme en vapeur le brome dissous qui est alors entraîné à la partie supérieure de la tour et vient se condenser dans le flacon en poterie. Les vapeurs de brome non condensées sont retenues, comme dans les procédés précédents, soit au moyen de potasse, soit au moyen de tournure en fer.

Réactions diverses donnant du brome. — Le brome peut être isolé de ses combinaisons par un assez grand nombre de réactions. Nous rappellerons tout d'abord que c'est en faisant réagir le chlore sur les bromures contenus dans l'eau de mer que Balard mit, pour la première fois, le brome en liberté et qu'il parvint à l'isoler en agitant la liqueur avec des liquides non miscibles à l'eau tels que l'éther, le sulfure de carbone ou le chloroforme.

Certains bromures, comme ceux d'or ou de platine, légèrement chauffés, laissent dégager leur brome.

L'oxygène, sous l'influence de la chaleur, peut déplacer le brome de quelques-unes de ses combinaisons binaires : c'est ainsi qu'à la température du rouge, il décompose l'acide bromhydrique, le bromure d'aluminium et le bromure de manganèse.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide bromhydrique et les bromures et en met le brome en liberté; cette réaction est facilitée par l'addition de substances oxydantes telles que le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potassium.

Enfin, la réaction de l'acide bromhydrique sur la plupart des substances oxydantes donne également du brome; c'est en faisant réagir l'acide

bromhydrique sur l'acide bromique que Stas a préparé le brome pur qui devait lui servir à la détermination de son poids atomique.

Purification. — Le brome que l'on trouve dans le commerce, et qui n'a subi que la simple purification industrielle, n'est pas pur; il peut contenir du chlorure de brome, de l'iode (surtout quand il a été extrait des cendres de varechs), du bromoforme et du bromure de carbone. La présence de ces matières organiques bromées peut, d'après Reymann⁽¹⁵⁾, être reconnue à leur odeur, si l'on agite le brome à examiner successivement avec de l'iodure de potassium et avec de l'hyposulfite de soude. De ces différentes impuretés, le chlore est le plus difficile à éliminer; on y arrive, dans la pratique courante, en s'appuyant sur la propriété, signalée par Piria⁽¹⁴⁾, que possède le bromure de baryum d'être soluble dans l'alcool, tandis que le chlorure ne l'est pas. On sature le brome par l'eau de baryte jusqu'à décoloration complète, puis on évapore à sec et l'on calcine de façon à transformer en chlorure, bromure et iodure les composés oxyhalogénés et à éliminer les matières organiques bromées; on reprend par l'eau, on ajoute la quantité de brome nécessaire au déplacement de l'iode et l'on calcine à nouveau pour chasser l'iode et l'excès de brome; on reprend enfin par l'alcool qui laisse insoluble le chlorure de baryum et, après évaporation de l'alcool, on décompose le bromure de baryum par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Si l'on n'avait en vue que l'élimination du chlore, on pourrait avoir recours au procédé de Ramsay et Young⁽¹⁵⁾, qui consiste à faire digérer le brome avec du bromure de potassium en poudre et à distiller.

Enfin Stas⁽¹⁶⁾ obtenait le brome rigoureusement pur, destiné à la détermination du poids atomique, par une méthode assez compliquée, pour le détail de laquelle nous renvoyons au mémoire original, et dont le principe consistait à faire réagir l'acide sulfurique sur un mélange de bromure et de bromate de potassium purs.

Propriétés physiques. — Le brome est un liquide mobile, d'un beau rouge lorsqu'on le regarde sous une très faible épaisseur, mais qui est si foncé qu'en grandes masses il paraît presque noir et complètement opaque. Il possède une odeur forte et désagréable à laquelle il doit son nom.

Suivant Balard, la densité du brome liquide est 2,966. Pierre⁽¹⁷⁾ donne 3,187 à 0°, Thorpe⁽¹⁸⁾ 3,188 à 0° et 2,982 à la température d'ébullition; van der Plaats⁽¹⁹⁾ 3,187 à 0°, Ramsay⁽²⁰⁾ 2,948 à la température d'ébullition. Les mesures de Pierre et celles de Thorpe sont celles qui comprennent le plus grand nombre de déterminations; elles ont permis de

(14) PIRIA. Journal de Chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie par Chevallier. Paris. (2)-4-65-1858. — (15) RAMSAY et YOUNG. J. Chem. Soc. 49-455-1886. — (16) STAS. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. Bruxelles. 158-1865. — (17) PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-20-45-1847. — (18) THORPE. J. Chem. Soc. 37-172-1880. — (19) VAN DER PLAATS. Rec. Pays-Bas, 5-54-1886. — (20) RAMSAY.

calculer des formules empiriques donnant la dilatation du brome entre 0° et 60°. Si l'on considère l'unité de volume du brome à 0°, son volume V_t à t° sera donné par l'une ou l'autre des formules suivantes :

$$V_t = 1 + 0,001038186 t + 0,00000138 t^2 + 0,00000005447 t^3 \text{ (Pierre.)}$$

$$V_t = 1 + 0,001062180 t + 0,00000187 t^2 - 0,00000005085 t^3 \text{ (Thorpe.)}$$

Le brome pur se solidifie à $-7^\circ,52$ (Regnault) ⁽²¹⁾. Ce chiffre s'est trouvé vérifié par un assez grand nombre de déterminations. Pierre ⁽¹⁷⁾ avait trouvé $-7^\circ,5$ à -8° , Ramsay et Young ⁽¹⁵⁾ -7° à $-7^\circ,45$, van der Plaats ⁽¹⁹⁾ $-7^\circ,5$. Nous ne citerons que pour mémoire des déterminations faites sur des échantillons dont la pureté n'est pas parfaitement établie, telles que celles de Sérullas ⁽²²⁾ qui avait donné -18° à -20° , de Liebig ⁽²³⁾ -25° , de Quincke ⁽²⁴⁾ -21° et de Baumhauer ⁽²⁵⁾ $-24^\circ,5$. D'après Pierre ⁽¹⁷⁾, le brome, en se solidifiant, subit une diminution de volume considérable et qui est d'environ 6 pour 100. Arctowski ⁽²⁶⁾, en refroidissant à -90° une solution sulfocarbonique de brome, a obtenu ce dernier sous forme de fines aiguilles d'un rouge carmin foncé présentant une grande ressemblance avec l'anhydride chromique.

Le point d'ébullition du brome a donné lieu à un assez grand nombre de déterminations qui ont conduit à deux séries de nombre venant se grouper les uns autour de 63° , les autres autour de 59° . Ainsi Stas ⁽²⁷⁾ donne 65° à la pression de $75^{\text{cm}},97$, Mitscherlich ⁽²⁸⁾ 62° , Jahn ⁽²⁹⁾ $63^\circ,07$, van der Plaats ⁽¹⁹⁾ $63,05$ sous la pression de 76^{cm} , Thorpe ⁽¹⁸⁾ $59^\circ,27$, Landolt ⁽³⁰⁾ $58^\circ,6$ sous la pression 76^{cm} , Nadejдин ⁽³¹⁾ $58^\circ,4$ sous la pression de $74^{\text{cm}},9$, enfin Ramsay et Young ⁽¹⁵⁾ $57^\circ,65$ sous la pression de $74^{\text{cm}},98$ pour le brome séché au moyen de l'acide sulfurique et $58^\circ,85$ sous la pression de $77^{\text{cm}},58$ pour le brome séché sur de l'anhydride phosphorique.

Les tensions de vapeur du brome à l'état solide et à l'état liquide ont été déterminées par Bakhuis Roozeboom ⁽³²⁾ et par Ramsay et Young ⁽¹⁵⁾. Nous réunissons, dans le tableau suivant, quelques-unes des valeurs trouvées.

Température.	Tension de vapeur.	Auteurs.	Température.	Tension de vapeur.	Auteurs.
— $9^\circ,68$	$35^{\text{mm}},5$	R. et Y.	$29^\circ,80$	$259^{\text{mm}},0$	B. R.
— $8^\circ,65$	$40^{\text{mm}},0$	R. et Y.	$34^\circ,40$	$315^{\text{mm}},0$	R. et Y.
— $7^\circ,25$	$45^{\text{mm}},5$	R. et Y.	$37^\circ,44$	$357^{\text{mm}},0$	R. et Y.
— $6^\circ,90$	$46^{\text{mm}},5$	R. et Y.	$41^\circ,85$	$418^{\text{mm}},6$	R. et Y.

Ber. Chem. Gesell. **13**-2146-1880. — ⁽²¹⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-**26**-274-1849. — ⁽²²⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**34**-96-1827. — ⁽²³⁾ LIEBIG. J. Chem. Ph. Schweig. **49**-102-1827. — ⁽²⁴⁾ QUINCKE. An. Ph. Chem. Pogg. **135**-642-1868. — ⁽²⁵⁾ BAUMHAUER. Ber. Chem. Gesell. **4**-927-1871. — ⁽²⁶⁾ ARCTOWSKI. Z. anorg. Chem. **10**-25-1895. — ⁽²⁷⁾ STAS. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels Bruxelles, 165-1865. — ⁽²⁸⁾ MITSCHERLICH. An. Chem. Pharm. Lieb. **12**-159-1834. — ⁽²⁹⁾ JAHN. Ber. Chem. Gesell. **15**-1259-1882. — ⁽³⁰⁾ LANDOLT. An. Chem. Pharm. Lieb. **146**-177-1860. — ⁽³¹⁾ NADEJДИN. An. Ph. Chem. Wiedm. B. **9**-721-1885. — ⁽³²⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. Rec.

Température.	Tension de vapeur.	Auteurs.	Température.	Tension de vapeur.	Auteurs.
— 50,04	50 ^{mm} ,9	R. et Y.	45 ^o ,50	478 ^{mm} ,2	R. et Y.
— 20,63	57 ^{mm} ,9	R. et Y.	45 ^o ,60	487 ^{mm} ,0	B. R.
— 00,31	65 ^{mm} ,2	R. et Y.	47 ^o ,65	518 ^{mm} ,2	R. et Y.
+ 00,13	62 ^{mm} ,0	B. R.	48 ^o ,70	540 ^{mm} ,5	R. et Y.
+ 70,90	95 ^{mm} ,0	B. R.	50 ^o ,20	567 ^{mm} ,3	R. et Y.
+ 100,40	111 ^{mm} ,8	R. et Y.	54 ^o ,10	636 ^{mm} ,1	R. et Y.
+ 180,15	152 ^{mm} ,5	B. R.	56 ^o ,00	689 ^{mm} ,0	R. et Y.
+ 280,55	251 ^{mm} ,0	R. et Y.	59 ^o ,60	768 ^{mm} ,0	B. R.

D'après Nadej'din ⁽⁵¹⁾, la température critique du brome est 302^o,2.

Lorsqu'on remplit un tube de la moitié de son volume environ de brome liquide, qu'on le scelle à la lampe et qu'on le chauffe graduellement jusqu'au-dessus de la température critique, le brome devient tout à fait opaque même sous une faible épaisseur, et le tube paraît rempli d'une substance résineuse opaque et d'une couleur rouge foncé (Andrews) ⁽⁵²⁾.

La chaleur spécifique du brome liquide entre 11^o et 45^o est égale à 0,1071 d'après Andrews ⁽⁵³⁾, et d'après Regnault ⁽⁵⁴⁾ à 0,10513 entre — 6^o,25 et + 10^o,91, à 0,11294 entre + 10^o,74 et 58^o,56. La chaleur spécifique du brome solide entre — 10^o et — 77^o est 0,08432 (Regnault) ⁽⁵⁵⁾. La chaleur latente de fusion du brome est 16^{cal},185 (Regnault) ⁽⁵⁶⁾ et sa chaleur de volatilisation 45^{cal},75 à 58^o (Berthelot et Ogier) ⁽⁵⁷⁾.

Le brome liquide, sous une faible épaisseur, est transparent pour les rayons lumineux dont la longueur d'onde est comprise entre $\lambda = 3400$ et $\lambda = 3650$ (Liveing et Dewar) ⁽³⁷⁾.

En solution, le brome ne présente pas de spectre d'absorption caractéristique (Gernez) ⁽⁵⁸⁾.

D'après Balard, le brome n'est pas conducteur du courant électrique et cependant l'eau bromée est électrolysable (de la Rive) ⁽⁵⁹⁾. La conductibilité du brome à 0^o, comparée à celle du mercure, est 865×10^{-16} (Exner) ⁽⁴⁰⁾. La force électromotrice de contact entre le brome et un certain nombre de métaux a été également déterminée par Exner ⁽⁴⁰⁾.

L'indice de réfraction du brome a été l'objet de quelques déterminations. Gladstone ⁽⁴¹⁾ a donné 1,626 à 12^o pour la raie A et Bleekrode ⁽⁴²⁾ 1,571 à 13^o pour le rouge. Rivière ⁽⁴³⁾ donne les valeurs suivantes :

	10 ^o	15 ^o	20 ^o	25 ^o
Raie A	1,6394	1,6352	1,6305	1,6250
Raie du lithium	1,6495	1,6447	1,6397	1,6343
Raie D ₂	»	»	1,6343	1,6483

Ces nombres indiquent, pour le brome, un pouvoir dispersif considé-

Pays-Bas. 3-75-1884. — ⁽⁵⁵⁾ ANDREWS. Chem. N. 24-75-1871. — ⁽⁵⁴⁾ ANDREWS. J. Chem. Soc. 1-18-1847. — ⁽⁵⁶⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-26-273-1849. — ⁽⁵⁷⁾ BERTHELOT et OGIER. An. Ch. Ph. (5)-30-410-1883. — ⁽³⁷⁾ LIVEING et DEWAR. Chem. N. 47-121-1883. — ⁽⁵⁸⁾ GERNEZ. C. R. 74-465-1872. — ⁽⁵⁹⁾ DE LA RIVE. An. Ch. Ph. (2)-35-160-1827. — ⁽⁴⁰⁾ EXNER. Sitz. Akad. Wien. 84-511-1881. — ⁽⁴¹⁾ GLADSTONE. Ph. T. Roy. Soc. 160-9-1870 et An. Ph. Ch. (4)-20-225-1870. — ⁽⁴²⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-339-1884 et An. Ph. Chem. Wiedm. B. 9-418-1885. — ⁽⁴³⁾ RIVIÈRE. C. R. 131-671-1900. — ⁽⁴⁴⁾ MITSCHERLICH. An. Chem. Pharm.

nable qui, à 20° entre les raies A et D, est égal à 0,057, celui du sulfure de carbone n'étant que 0,050.

La densité de vapeur du brome a fait, comme celle du chlore, l'objet d'un assez grand nombre de déterminations. Mitscherlich⁽⁴⁴⁾ avait trouvé pour cette densité le nombre 5,54 sous la pression 75^{cm},58, chiffre qui se confond très sensiblement avec la densité normale. Crafts⁽⁴⁵⁾ a constaté que la densité de vapeur du brome commence à décroître à partir de 1200°. Meyer et Züblin⁽⁴⁶⁾ ont reconnu que la densité de vapeur du brome pur préparé par décomposition du bromure de platine oscillait entre 5,78 et 5,64 vers 1570°. Ils ont fait également⁽⁴⁷⁾ des déterminations sur du brome dilué avec une certaine quantité d'air et ont déduit de leurs déterminations les conclusions suivantes : 1° la vapeur de brome présente la densité normale à la température ordinaire lorsqu'elle est mélangée d'un grand excès d'air; 2° la vapeur du brome présente encore la densité normale 5,52 à 900°, même quand elle est diluée de 11 fois son volume d'azote; 3° la densité de vapeur n'est plus que de 4,3 à 1200° lorsqu'elle est diluée dans 5 volumes d'azote; 4° en chauffant au rouge blanc, on abaisse la densité de vapeur du brome mélangé d'azote à 3,6. D'après Jahn⁽⁴⁸⁾, la densité de vapeur du brome au voisinage de son point d'ébullition est notablement supérieure à la densité normale (5,5247) et n'atteint cette valeur, qui correspond à la molécule Br², qu'à la température de 228°. Au-dessous de cette température, la densité est représentée sensiblement par la formule empirique

$$D = 5,8691 - 0,00155 t.$$

D'après Langer et V. Meyer⁽⁴⁸⁾, la densité de la vapeur de brome devient normale dès la température ordinaire, c'est-à-dire correspond à la molécule Br², lorsqu'on la dilue dans environ 10 fois son volume d'air. D'après Permann⁽⁴⁹⁾ au contraire, la densité de vapeur du brome serait normale entre 14° et 279°,5. Des expériences de Thomson⁽⁵⁰⁾ montrent également que la molécule de brome est dissociée aux environs de 100° sous des pressions de 165 à 590 millimètres de mercure et que l'étincelle électrique est aussi susceptible de provoquer ce dédoublement.

La chaleur spécifique de la vapeur de brome rapportée à l'eau est égale à 0,0555 à pression constante (Regnault)⁽⁵¹⁾, à 0,0555 à pression constante et à 0,0428 à volume constant (Strecker)⁽⁵²⁾.

D'après Faraday⁽⁵⁷⁾ la vapeur de brome est diamagnétique.

La vapeur de brome, qui est d'un rouge tirant légèrement sur le jaune, présente un spectre d'absorption où l'on observe une extinction partielle du violet et un nombre considérable de raies très fines dans le jaune et dans l'orangé (Hasselberg)⁽⁵⁴⁾. D'après Liveing et Dewar⁽⁵⁷⁾, cette vapeur

Lieb. 12-159-1854. — ⁽⁴⁵⁾ CRAFTS. C. R. 90-184-1880. — ⁽⁴⁶⁾ MEYER et ZÜBLIN. Ber. Chem. Gesell. 13-405-1880. — ⁽⁴⁷⁾ LANGER et MEYER. Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig. 1885. — ⁽⁴⁸⁾ LANGER et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 15-2760-1882. — ⁽⁴⁹⁾ PERMANN. Proc. Roy. Soc. 48-45-1891. — ⁽⁵⁰⁾ THOMSON. Chem. N. 55-252-1887. — ⁽⁵¹⁾ REGNAULT. Relation de expériences, 2-503-1862. — ⁽⁵²⁾ STRECKER. An. Ph. Chem. Wiedm. 13-20-1881. — ⁽⁵³⁾ FARADAY. Ph. Mag. (3)-31-401-1847. — ⁽⁵⁴⁾ HASSELBERG. Mém. Ac. Péters. 26-4-1878. — ⁽⁵⁵⁾ SALET.

sous une faible épaisseur absorbe la lumière jusqu'à $\lambda = 5820$ et est complètement transparente au-dessus.

Le spectre d'émission de la vapeur de brome a été étudié par Salet⁽⁵⁵⁾. Il a reconnu que la vapeur peut être chauffée au rouge et, dans cet état, émettre des radiations peu réfrangibles qui paraissent se suivre dans le spectre d'une manière continue, comme celles produites par un solide incandescent. Le spectre d'émission obtenu au moyen de l'étincelle électrique est différent du spectre d'absorption; il est très net et présente un assez grand nombre de raies qui ne coïncident avec aucune de celles du chlore.

Lorsqu'on introduit des vapeurs de brome dans la flamme de l'hydrogène, celle-ci prend une couleur jaune de laiton et devient assez lumineuse.

D'après Mascart⁽⁵⁶⁾, la réfraction de la vapeur de brome, c'est-à-dire le quotient de l'excès de l'indice sur l'unité par l'excès correspondant pour l'air, est 5,85.

Le brome est soluble dans l'eau, et la solution présente une couleur orangée. Le tableau suivant indique sa solubilité d'après Dancer⁽⁵⁷⁾ et d'après Winkler⁽⁵⁸⁾.

DANCER		WINKLER	
Température.	Poids de brome dans 100 ^{gr} de solution saturée.	Température.	Poids de brome dissous par 100 ^{gr} d'eau.
5 ^o	3 ^{gr} ,600	0 ^o	4 ^{gr} ,167
10 ^o	3 ^{gr} ,527	10 ^o ,54	3 ^{gr} ,740
15 ^o	3 ^{gr} ,226	19 ^o ,96	3 ^{gr} ,578
20 ^o	3 ^{gr} ,208	30 ^o ,17	3 ^{gr} ,437
25 ^o	3 ^{gr} ,167	40 ^o ,05	3 ^{gr} ,446
50 ^o	5 ^{gr} ,126	49 ^o ,85	5 ^{gr} ,522

D'après Winkler⁽⁵⁸⁾, la solubilité de la vapeur de brome dans l'eau est proportionnelle à la pression.

La densité de l'eau de brome saturée à la température ordinaire est 1,025.

Lorsqu'on refroidit l'eau de brome à 0^o ou qu'on dirige de la vapeur de brome dans de l'eau refroidie à + 4^o, on obtient une masse cristalline, formée par des octaèdres d'un rouge hyacinthe et qui constitue l'hydrate $\text{Br}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$ (Löwig)⁽⁵⁹⁾.

Les propriétés de cet hydrate de brome ont été étudiées par Bakhuis Roozeboom⁽⁶⁰⁾. La densité de l'hydrate est 1,49 et celle du liquide qui peut exister à son contact à 0^o est 1,018; le point de congélation de ce même liquide est - 0^o,51. La tension de vapeur du brome saturé d'eau présente aux différentes températures les valeurs suivantes :

Température	2 ^o	3 ^o ,95	5 ^o ,95	7 ^o ,95	12 ^o ,50	15 ^o ,90
Tension en millimètres. .	76	83	92	101	124	146

An. Ph. Ch. (4)-28-26-1875. — ⁽⁵⁶⁾ MASCART. C. R. 86-321-1878. — ⁽⁵⁷⁾ DANCER. J. Chem. Soc. 15-487-1862. — ⁽⁵⁸⁾ WINKLER. Chem. Zeit. 23-687-1890. — ⁽⁵⁹⁾ LÖWIG. An. Ph. Chem. Pogg. 46-576-1829. — ⁽⁶⁰⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. Rec. Pays-Bas. 3-75-1884 et 4-65-1885. — ⁽⁶¹⁾ BER-

Les tensions de dissociation de l'hydrate de brome sont données par le tableau suivant :

Température.	0°,4	2°,0	4°,1	5°,0	5°,9	6°,2
Tension de dissociation en mm.	50,5	57	73	81	89,5	95

Cette dernière température (6°,2) est le point critique de dissociation de l'hydrate en vase ouvert.

D'après Berthelot ⁽⁶¹⁾, le brome se dissout plus abondamment et avec un plus grand dégagement de chaleur dans l'acide chlorhydrique concentré que dans l'eau pure. A la température de 12°, 100^{cc} d'acide chlorhydrique de densité 1,155 ont dissous 56^{gr},4 de brome. La chaleur de dissolution d'une molécule de brome Br² dans l'acide chlorhydrique fumant à 12° a été trouvée égale à 1900^{cal}, soit environ le double de la chaleur de dissolution du brome dans l'eau pure (1180^{cal}). Il est vraisemblable que, dans ces conditions, il se forme un chlorobromure d'hydrogène facilement dissociable, tel que HClBr². Les solutions de chlorure de baryum et de strontium dissolvent également plus de brome que l'eau pure et ne laissent pas dégager l'excès de brome sous l'influence d'un courant d'air.

Le brome se dissout en toutes proportions dans le sulfure de carbone et lui communique une couleur orangée caractéristique. L'eau de brome, agitée avec du sulfure de carbone, cède à ce dernier la presque totalité du brome; le coefficient de partage est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, mais dépend de la concentration et de la température (Berthelot et Jungfleisch) ⁽⁶²⁾.

Le brome se dissout dans l'anhydride sulfureux liquide (Sestini) ⁽⁶³⁾, et la solution orangée ne se décolore pas au soleil. Le charbon de bois peut absorber jusqu'à 6 ou 7 fois son poids de brome, et sa température s'élève de plus de 30° (Melsens) ⁽⁶⁴⁾. Le brome est absorbé par le charbon de sucre et le noir de fumée chauffés au rouge, dans la proportion de 1,49 pour 100, et ceux-ci ne le laissent pas dégager, même par calcination dans le vide (Mixter) ⁽⁶⁵⁾.

Propriétés chimiques. — Vis-à-vis des métalloïdes, le brome se comporte comme le chlore, il se combine directement à eux, sauf à l'oxygène, à l'azote et au carbone; seulement ces combinaisons se font avec moins de vivacité que celles du chlore pris sous le même état physique.

L'hydrogène et la vapeur du brome ne se combinent pas à froid, même sous l'influence de la lumière solaire; la combinaison n'a lieu que si l'on fait passer le mélange dans un tube chauffé au rouge, ou, ce qui revient au même, si l'on enflamme l'hydrogène chargé de vapeur de brome.

La chaleur de formation d'une molécule d'acide bromhydrique gazeux,

THELOT. C. R. 100-761-1885. — ⁽⁶²⁾ BERTHELOT et JUNGFLIECH. C. R. 69-358-1869. — ⁽⁶³⁾ SESTINI. B. Soc. Ch. 10-226-1868. — ⁽⁶⁴⁾ MELSENS. C. R. 77-781-1873. — ⁽⁶⁵⁾ MIXTER.

par union directe des éléments hydrogène et vapeur de brome, est de 12 500^{cal} (Berthelot)⁽⁶⁶⁾.

Le phosphore détone au contact du brome liquide et s'enflamme lorsqu'on le plonge dans sa vapeur; suivant les proportions respectives des deux corps, on obtient soit le tribromure, soit le pentabromure de phosphore. L'arsenic et l'antimoine pulvérisés brûlent également quand on les projette dans du brome liquide et se transforment en bromures correspondants.

Parmi les métaux, il n'y en a qu'un très petit nombre qui réagissent sur le brome sec à la température ambiante. Le potassium détone au contact de ce liquide; l'aluminium s'échauffe peu à peu, et la réaction, une fois commencée, devient si vive que le métal fond et prend feu en se déplaçant à la surface du liquide, comme le ferait un morceau de potassium sur l'eau; l'or se dissout très lentement. Quant au sodium, au magnésium, au fer et au cuivre, ils sont à peine attaqués par ce liquide, même à 100°, et c'est seulement au rouge que la vapeur de brome transforme ces métaux en bromures; on a pu conserver pendant plusieurs années du sodium et du magnésium au contact du brome, chauffer même le sodium vers 200° en présence de ce liquide sans constater d'attaque. Cependant, si la combinaison n'a pas lieu avec le brome sec, la transformation du métal en bromure s'effectue rapidement à la température ordinaire quand on opère en présence de l'eau : dans la plupart des cas, le bromure est le seul produit de la réaction; mais, avec le magnésium et l'aluminium, l'eau est en même temps décomposée : il se forme un oxybromure, et de l'hydrogène se dégage (Merz et Weith)⁽⁶⁷⁾, (Merz et Holzmann)⁽⁶⁸⁾, (Gautier et Charpy)⁽⁶⁹⁾.

À l'égard des corps composés, le brome se comporte encore comme le chlore.

À froid, le brome décompose l'eau sous l'influence de la lumière et donne de l'acide bromhydrique. Cette décomposition ne se produit dans l'obscurité que si l'on fait intervenir un corps facilement oxydable : l'eau de brome est un oxydant, elle transforme les acides sulfureux et arsénieux en acide sulfurique et arsénique; de même l'acide azoteux est transformé en acide azotique (Schönbein)⁽⁷⁰⁾; cette même oxydation peut se faire en partant du bioxyde d'azote : si l'on dirige un courant de ce gaz dans du brome refroidi au-dessous de 0°, le bioxyde d'azote est absorbé et, par addition d'eau, il se dégage de l'acide bromhydrique et des oxydes supérieurs de l'azote (Landolt)⁽⁷¹⁾.

La décomposition de l'eau à froid, sous l'influence de la lumière, avec formation d'acide bromhydrique et d'oxygène, se produit plus lentement que dans le cas du chlore (Eder)⁽⁷²⁾.

Am. J. Sc. (3)-45-365-1895. — (66) BERTHELOT. *Thermochimic.* Paris. 2-53-1897. — (67) MERZ et WEITH. *Ber. Chem. Gesell.* 6-1518-1875. — (68) MERZ et HOLZMANN. *Ber. Chem. Gesell.* 22-867-1889. — (69) GAUTIER et CHARPY. *C. R.* 113-597-1891. — (70) SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* 37-144-1846. — (71) LANDOLT. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 116-117-1860. — (72) EDER.

A température élevée, le brome décompose l'eau partiellement; mais cette décomposition est très faible: elle est limitée par la réaction inverse de l'oxygène sur l'acide bromhydrique, laquelle est intégrale au-dessous de 500° et presque totale au-dessus (Berthelot) ⁽⁷⁵⁾.

L'eau oxygénée est décomposée par le brome avec dégagement d'oxygène et formation d'acide bromhydrique (Schönbein) ⁽⁷⁴⁾.

L'ammoniaque fournit du bromure d'ammonium et de l'azote.

L'acide sulfhydrique donne de l'acide bromhydrique et du soufre qui peut se combiner à du brome en excès pour former du bromure de soufre; cette réaction se produit aussi bien en présence qu'en l'absence de l'eau (Naumann) ⁽⁷⁵⁾.

Vis-à-vis des oxydes métalliques le brome se comporte comme le chlore. Ainsi les solutions étendues et froides des oxydes alcalins sont transformées par lui en un mélange de bromure et d'hypobromite; ce dernier est remplacé par un bromate, si la solution est chaude ou concentrée; enfin au rouge, un certain nombre d'oxydes métalliques sont décomposés et transformés en bromures avec dégagement d'oxygène.

Au contact d'un excès d'une solution d'azotate d'argent, le brome donne du bromure d'argent et de l'acide hypobromeux (Spiller) ⁽⁷⁶⁾.

Enfin, avec les substances organiques, le brome peut déterminer des oxydations ou bien donner naissance soit à des composés d'addition, soit à des produits de substitution.

Propriétés physiologiques. — Le brome est, comme le chlore, doué d'une odeur irritante et provoque, lorsqu'on le respire, même en petites quantités, une toux douloureuse. C'est un puissant antiseptique (Miquel) ⁽⁷⁷⁾, (Fischer et Proskauer) ⁽⁷⁸⁾.

Caractères et analyse. — Le brome libre est facile à caractériser. A l'état de vapeur, sa couleur ne pourrait guère le laisser confondre qu'avec le peroxyde d'azote; par agitation avec de la potasse, ces vapeurs disparaissent, et, en ajoutant au liquide de l'acide azotique jusqu'à réaction acide, puis de l'azotate d'argent, on aura un précipité de bromure dans le cas du brome.

L'eau de brome se reconnaît facilement à sa couleur et à sa propriété de déplacer l'iode des iodures. Agitée avec un peu de sulfure de carbone, elle communique à ce liquide une coloration jaune ou rouge, qui disparaît quand on agite ce sulfure de carbone avec une solution d'acide sulfureux ou d'un alcali; c'est là une réaction extrêmement sensible, qui permet de retrouver des quantités très faibles de brome.

Le dosage du brome libre, à l'état de solution aqueuse, ne présente pas de difficultés et se ramène, par addition d'iodure de potassium, à un

Monatsh. Chem. 6-405-1885. — ⁽⁷⁵⁾ BERTHELOT. C. R. 87-667-1878. — ⁽⁷⁴⁾ SCHÖNBEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-157-1858. — ⁽⁷⁵⁾ NAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 9-1574-1876. — ⁽⁷⁶⁾ SPILLER. Chem. N. 1-58-1860. — ⁽⁷⁷⁾ MIQUEL. Annuaire de l'Observatoire municipal de Montsouris. Paris. 556-1884. — ⁽⁷⁸⁾ FISHER et PROSKAUER. Chem. Centr. Bl. 15-222-1884. — ⁽⁷⁹⁾ BALARD.

dosage d'iode libre que l'on effectue au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Poids atomique. — Comme dans le cas du chlore, la valeur numérique du poids atomique du brome a été l'objet d'un certain nombre de déterminations. Nous citerons tout d'abord, au point de vue historique, les déterminations qu'en ont données Balard et Liebig. Balard⁽⁷⁹⁾, en effectuant la transformation d'un poids déterminé de bromure de potassium en sulfate de potassium, a obtenu le nombre 74,7, tandis que la réduction du bromure d'argent par le zinc lui donnait 75,3. Ces valeurs sont manifestement trop faibles et cela tient, selon toute vraisemblance, à ce que le brome employé contenait une certaine quantité de chlore. Il en est de même de la valeur 75,2 trouvée par Liebig⁽⁸⁰⁾, à la même époque, en transformant un poids connu de bromure de potassium en bromure d'argent.

C'est Berzélius⁽⁸¹⁾ qui le premier donna de ce poids atomique une valeur très approchée. La méthode consistait à transformer un poids déterminé de bromure d'argent en chlorure par l'action du chlore sous l'influence de la chaleur. Il arriva ainsi à la valeur 79,56, et plus tard Dumas⁽⁸²⁾, en reprenant la même méthode, donnait, comme moyenne de trois déterminations, la valeur 79,95.

Viennent ensuite les déterminations de Marignac⁽⁸³⁾ qui, en décomposant le bromate de potassium par la chaleur, trouva pour le poids atomique du brome, rapporté à $H=1$, la valeur 79,77; cette valeur est vraisemblablement un peu forte, parce qu'il est très difficile de décomposer le bromate de potassium par la chaleur, sans qu'il se forme toujours une petite quantité d'oxyde de potassium, et de fait, en précipitant par du bromure de potassium pur une solution d'azotate d'argent contenant un poids connu d'argent, Marignac obtint la valeur 79,75 rapportée encore à $H=1$. Enfin Stas⁽⁸⁴⁾ entreprit des déterminations de ce poids atomique par trois méthodes, reposant l'une sur la transformation du bromate d'argent en bromure par l'action réductrice de l'acide sulfureux, une autre sur la synthèse directe du bromure d'argent, à partir de l'argent et du brome, la troisième sur la fixation du rapport du bromure de potassium à l'argent. Les déterminations de Stas conduisent pour le poids atomique du brome, rapporté à $O=16$, à la valeur 79,9628 avec une erreur probable de $\pm 0,0032$. Ce poids atomique a été recalculé depuis par un certain nombre de savants, d'après les résultats immédiats des déterminations de Stas : Clarke⁽⁸⁵⁾ a ainsi trouvé 79,951; van der Plaats⁽⁸⁶⁾ donne 79,955 avec une erreur probable de $\pm 0,01$; la com-

An. Ch. Ph. (2)-32-357-1826. — ⁽⁸⁰⁾ LIEBIG. J. Chem. Ph. Schweig. 48-108-1826. — ⁽⁸¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 14-566-1828. — ⁽⁸²⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-162-1850. — ⁽⁸³⁾ MARIIGNAC. Bibl. Genève. 46-557-1845. — ⁽⁸⁴⁾ STAS. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. Bruxelles 1865. — ⁽⁸⁵⁾ CLARKE. Chem. N. 48-68-1885. — ⁽⁸⁶⁾ VAN DER PLAATS. An. Ch. Ph. (6)-7-409-1886. —

mission internationale de revision des poids atomiques ⁽⁸⁷⁾ a adopté la valeur 79,96.

D'après Paterno et Nasini ⁽⁸⁸⁾, le poids moléculaire du brome, évalué par la méthode de Raoult, sur des solutions aqueuses ou acétiques, correspond à Br².

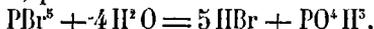
Applications. — Le brome est utilisé dans l'industrie des produits pharmaceutiques et photographiques où on l'emploie à la préparation d'un certain nombre de bromures. Il est également utilisé dans la fabrication d'un certain nombre de matières colorantes. On l'emploie aussi comme antiseptique et, pour cet usage, on a proposé l'emploi de certaines variétés de silice agglomérée et imprégnée de brome, que l'on vend dans le commerce sous le nom de brome solide. On l'emploie aussi dans les laboratoires comme oxydant dans les recherches de chimie analytique; c'est enfin un précieux agent de transformation des matières organiques, car un grand nombre de réactions s'accomplissent plus facilement avec les dérivés bromés qu'avec les dérivés chlorés correspondants.

ACIDE BROMHYDRIQUE HBr = 80,97 (H : 1,25 ; Br. : 98,75)

État naturel. — L'acide bromhydrique n'a été jusqu'à ce jour encore signalé que dans les produits gazeux des fumerolles de l'une des éruptions du Vésuve (Matteucci) ⁽⁸⁹⁾.

Historique. — L'acide bromhydrique a été découvert et étudié par Balard ⁽⁹⁰⁾, dès le début de ses recherches sur le brome.

Préparation. — Ce composé se prépare encore le plus communément aujourd'hui par le procédé de Balard ⁽⁹⁰⁾, qui consiste à faire réagir le brome sur le phosphore en présence de l'eau, mais le mode opératoire a été modifié pour rendre le dégagement gazeux plus facilement maniable. Dans un petit ballon, on introduit du phosphore rouge puis un peu d'eau, et on le ferme au moyen d'un bouchon traversé par un tube à brome; on règle l'ouverture du robinet de celui-ci, de manière que le brome tombe goutte à goutte dans le ballon, et l'acide bromhydrique se dégage immédiatement; à la fin de l'opération, on chauffe légèrement pour activer le dégagement. Cette réaction revient en définitive à décomposer les bromures de phosphore par l'eau, décomposition qui se représente, pour le pentabromure, par la formule :



Dans cette réaction, il est difficile d'empêcher qu'une petite quantité de vapeur de brome ne se dégage en même temps que l'acide bromhydrique; on élimine cette vapeur en faisant passer le gaz, avant de le recueillir,

⁽⁸⁷⁾ LANDOLT, OSTWALD, SEUBERT. Ber. Chem. Gesell. 31-2761-1898. — ⁽⁸⁸⁾ PATERNO et NASINI. Ber. Chem. Gesell. 21-2153-1888. — ⁽⁸⁹⁾ MATTEUCCI. C. R. 129-65-1899; — ⁽⁹⁰⁾ BALARD. An.

dans un tube en U, contenant de très petits fragments de phosphore blanc, séparés les uns des autres par du verre cassé, humecté d'eau (Topsoë)⁽⁹¹⁾. Le gaz est ensuite desséché soit au moyen de bromure de calcium fondu, soit au moyen d'anhydride phosphorique. D'après Richardson l'acide bromhydrique, lorsqu'il a été ainsi préparé en opérant à la lumière, contient toujours de petites quantités de phosphore d'hydrogène spontanément inflammable, même si l'on a employé une quantité de brome suffisante pour que, théoriquement du moins, il ne se forme pas d'acide phosphoreux.

Linnemann⁽⁹³⁾ et plus récemment Fileti et Crosa⁽⁹⁴⁾ ont proposé de laisser tomber le brome goutte à goutte sur un mélange humide de sable et de phosphore rouge, recouvert d'une couche de sable sec et de diriger ensuite le gaz dans des tubes contenant de l'amiante imprégnée de phosphore rouge et humectée d'une solution concentrée d'acide bromhydrique.

Les propriétés oxydantes du brome au contact de l'eau ont été quelquefois mises à profit pour la préparation de l'acide bromhydrique : c'est ainsi que Mène⁽⁹⁵⁾ a proposé, pour obtenir l'acide bromhydrique, de faire réagir le brome sur du sulfite de sodium ou de l'hypophosphite de calcium humectés d'une petite quantité d'eau. Gladstone⁽⁹⁶⁾ remplace ces sels par l'hyposulfite de sodium.

La facilité avec laquelle le brome s'empare de l'hydrogène des matières organiques, pour former des produits de substitution, peut également être utilisée pour la préparation de l'acide bromhydrique. On obtient un dégagement régulier d'acide bromhydrique, en faisant tomber goutte à goutte du brome dans de la paraffine chauffée à 185°; la vapeur de brome entraînée est retenue par du phosphore humide (Champion et Pellet)⁽⁹⁷⁾. Bruylants⁽⁹⁸⁾ traite le baume de copahu par le brome. Willgerodt⁽⁹⁹⁾ fait réagir le brome sur la benzine ou le toluène, et retient au moyen de la paraffine les vapeurs d'hydrocarbure entraînées.

La réaction de l'acide sulfhydrique sur le brome, souvent indiquée pour la préparation des solutions étendues d'acide bromhydrique, permet, d'après Recoura⁽¹⁰⁰⁾, d'obtenir aussi facilement l'acide bromhydrique gazeux. On fait barboter un courant d'acide sulfhydrique à travers une épaisse couche de brome, recouverte d'une petite quantité d'eau, on dirige ensuite le gaz dans un flacon contenant du phosphore rouge en suspension dans une solution d'acide bromhydrique ou de bromure de potassium, et l'on obtient ainsi de l'acide bromhydrique gazeux absolument exempt d'acide sulfhydrique.

Ch. Ph. (2)-32-347-1826. — ⁽⁹¹⁾ TOPSOË. Ber. Chem. Gesell. 3-400-1870. — ⁽⁹³⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 164-198-1872. — ⁽⁹⁴⁾ FILETI et CROSA. Gazzet. ch. ital. 24-64-1891. — ⁽⁹⁵⁾ MÈNE. C. R. 28-478-1849. — ⁽⁹⁶⁾ GLADSTONE. J. prakt. Chem. 49-44-1850. — ⁽⁹⁷⁾ CHAMPION et PELLET. C. R. 70-620-1870. — ⁽⁹⁸⁾ BRUYLANTS. Ber. Chem. Gesell. 12-2050-1870. — ⁽⁹⁹⁾ WILLGERODT. Chem. Centr. Bl. (4)-1-II-618-1889. — ⁽¹⁰⁰⁾ RECOURA. C. R. 110-784-1890. — ⁽¹⁰¹⁾ LÉGER. C. R. 115-946-1892. — ⁽¹⁰²⁾ GLOYER.

Enfin, bien que la réaction de l'acide sulfurique sur les bromures alcalins fournisse toujours un gaz souillé d'anhydride sulfureux et de vapeurs de brome (Balard)⁽⁹⁰⁾, celle-ci peut néanmoins être utilisée, avec certaines précautions, pour la préparation du gaz bromhydrique (Léger)⁽¹⁰¹⁾.

La préparation de la solution aqueuse d'acide bromhydrique ne présente pas de difficultés; il suffit de diriger lentement, dans de l'eau refroidie, un courant de gaz bromhydrique préparé par l'une des méthodes que nous venons d'indiquer, mais le plus souvent on opère par l'une des méthodes suivantes.

On met à profit la propriété du brome, signalée par Balard⁽⁹⁰⁾, de décomposer l'acide sulfhydrique; on fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans de l'eau contenant un excès de brome, on sépare le soufre par filtration et l'on distille. On peut encore décomposer le bromure de baryum par l'acide sulfurique étendu, en employant les deux corps dans le rapport de leurs poids moléculaires; une simple filtration fournit immédiatement la solution d'acide bromhydrique (Glover)⁽¹⁰²⁾. Enfin la combinaison directe de la vapeur de brome et de l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, étudiée par Merz et Holzmann⁽¹⁰³⁾, semble pouvoir être utilisée avantageusement pour la préparation de la solution de gaz bromhydrique.

Propriétés physiques. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une odeur forte et irritante, d'une saveur très acide. Sa densité, prise par rapport à l'air, est égale à 2,71 (Löwig)⁽¹⁰⁴⁾, et plus exactement, suivant Strecker⁽¹⁰⁵⁾, à 2,79 sous la pression de 60^{cm}, nombre qui se confond sensiblement avec la densité théorique; le poids d'un litre de ce gaz à 0° et 76 sera, par suite, 5^{gr},60.

Faraday⁽¹⁰⁶⁾ l'a liquéfié, en le refroidissant à la température de — 75°, sous forme d'un liquide incolore, qui se solidifie à — 87° en une masse ressemblant à de la glace. D'après Melsens⁽¹⁰⁷⁾, on peut également réaliser la liquéfaction du gaz bromhydrique dans le tube de Faraday en y introduisant du charbon de bois saturé de ce gaz. Bleekrode⁽¹⁰⁸⁾ a trouvé que la densité de l'acide bromhydrique liquéfié était 1,65 à 10° et son indice de réfraction, pour la raie D, 1,525 à la même température. Ce gaz liquéfié conduit à peine le courant électrique (Bleekrode)⁽¹⁰⁹⁾, (Hittorf)⁽¹¹⁰⁾.

Le gaz bromhydrique est très soluble dans l'eau et la dissolution se produit avec dégagement de chaleur: la glace fond rapidement au contact de ce gaz. D'après Berthelot⁽¹¹¹⁾, l'eau dissout à + 10° environ 600 fois son volume de gaz bromhydrique. Sa solubilité pour différentes températures a été déterminée par Bakhuis Roozeboom⁽¹¹²⁾; il a trouvé

Inst. 8-387-1840 et Ph. Mag. (5)-19-92-1841. — ⁽¹⁰⁵⁾ MERZ et HOLZMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-867-1889. — ⁽¹⁰⁴⁾ LÖWIG. Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg. 54-1820. — ⁽¹⁰⁶⁾ STRECKER. An. Ph. Chem. Wiedm. 17-95-1882. — ⁽¹⁰⁷⁾ FARADAY. Ch. T. Roy. Soc. 135-155-1845. — ⁽¹⁰⁸⁾ MELSENS. C. R. 77-781-1875. — ⁽¹⁰⁹⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-539-1884 et Rec. Pays-Bas 4-77-1885. — ⁽¹⁰⁰⁾ BLEEKRODE. An. Ph. Chem. Wiedm. 3-161-1878. — ⁽¹¹⁰⁾ HITTORF. An. Ph. Chem. Wiedm. 4-374-1878. — ⁽¹¹¹⁾ BERTHELOT. C. R. 76-682-1873. — ⁽¹¹²⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. Rec. Pays-Bas 4-102-1885. — ⁽¹¹³⁾ TOPSOE. Ber. Chem.

pour le poids de gaz bromhydrique dissous par 1^{er} d'eau, sous la pression 76, les valeurs suivantes :

Température. . .	-20°	-15°	-10°	-5°	0°	+10°	+25°	+50°	+75°	+100°
Poids d'acide brom- hydrique.	2,475	2,590	2,555	2,280	2,212	2,105	1,950	1,715	1,505	1,500

D'après le même savant, la dissolution du gaz bromhydrique dans l'eau n'obéit pas plus à la loi de Henry que celle du gaz chlorhydrique : ainsi, pour la température de 0°, les poids de gaz dissous par 1^{er} d'eau sous différentes pressions, évaluées en centimètres de mercure, sont les suivants :

Pression.	0,5	58	54	76
Poids d'acide bromhydrique.	1,085	2,054	2,116	2,212

La teneur en acide bromhydrique des solutions de différentes densités mesurées à des températures voisines de 15° a été l'objet d'un certain nombre de déterminations (Topsoë)⁽¹¹⁵⁾, (Wright)⁽¹¹⁴⁾, (Berthelot)⁽¹¹¹⁾.

Dans le tableau suivant, nous réunissons un certain nombre de chiffres extraits de ces trois mémoires.

TEMPÉRATURE	DENSITÉ	POIDS EN GRAMMES D'ACIDE BROMHYDRIQUE dans 1 kilogr.	AUTEUR	TEMPÉRATURE	DENSITÉ	POIDS EN GRAMMES D'ACIDE BROMHYDRIQUE dans 1 kilogr.	AUTEUR
18°	1,025	52,0	B.	15°	1,502	558,4	T.
18°	1,046	64,2	B.	15°	1,535	566,7	T.
14°	1,055	76,7	T.	15°	1,540	578,6	T.
14°	1,075	101,9	T.	14°	1,565	590,0	B.
»	1,080	104,0	W.	13°	1,568	591,5	T.
14°	1,089	119,4	T.	»	1,585	408,0	W.
15°	1,095	125,0	B.	15°	1,410	471,2	T.
14°	1,097	129,6	T.	15°	1,451	459,9	T.
14°	1,118	155,7	T.	15°	1,438	446,2	T.
14°	1,151	169,2	T.	14°	1,451	454,5	T.
14°	1,164	206,5	T.	15°	1,460	460,9	T.
»	1,100	255,0	W.	»	1,475	485,0	W.
15°	1,200	245,5	T.	14°	1,485	478,7	T.
15°	1,252	276,2	T.	14°	1,490	481,7	T.
»	1,248	500,0	W.	»	1,515	498,0	W.
15°	1,254	296,8	T.	14°	1,600	565,0	B.
15°	1,280	315,0	B.	15°	1,792	687,0	B.

Biel⁽¹¹⁵⁾, en faisant de nouvelles déterminations de la densité à 15° des solutions d'acide bromhydrique, pour des concentrations variant d'unité en unité de 1 à 50 pour 100, est arrivé à des chiffres qui ne s'écartent pas beaucoup des précédents et dont nous extrayons les suivants :

Teneur en HBr pour 100.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Densité.	1,058	1,077	1,119	1,163	1,209	1,260	1,314	1,375	1,444	1,515

Gesell. 3-404-1870. — ⁽¹¹⁴⁾ WRIGHT. Chem. N. 23-242-1871. — ⁽¹¹⁵⁾ BIEL. Pharm. J. (3)-12-

La dissolution du gaz bromhydrique dans l'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur plus grand que celles des gaz chlorhydrique et iodhydrique. La chaleur de dissolution d'une molécule d'acide bromhydrique dans une grande quantité d'eau (400H²O au moins) a été trouvée égale à 19 084^{cal} (Favre)⁽¹¹⁶⁾, 20 000^{cal} (Berthelot)⁽¹¹¹⁾, 19 940^{cal} (Thomson)⁽¹¹⁷⁾. La chaleur de dilution de l'acide bromhydrique HBr + nH²O dans une grande quantité d'eau peut être calculée, d'après Berthelot (*loc. cit.*), par la formule :

$$Q = \frac{12\,060}{n} - 200$$

jusqu'à $n = 40H^2O$; au delà il convient de réduire la formule à :

$$Q = \frac{12\,060}{n}.$$

Bakhuis Roozeboom⁽¹¹⁸⁾ a fait aussi un certain nombre de mesures de chaleurs de dissolution et de chaleurs de dilution de l'acide bromhydrique; le tableau suivant contient les chaleurs de dissolution de HBr dans nH²O et les chaleurs de dilution de HBr + nH²O dans (200 - n)H²O.

VALEUR de n	CHALEUR DE DISSOLUTION	CHALEUR DE DILUTION	VALEUR de n	CHALEUR DE DISSOLUTION	CHALEUR DE DILUTION
0	0	20000	4	17500	2700
1,84	13260	6740	5	17900	2100
2,00	13920	6180	6	18400	1600
2,25	14650	5350	7	18800	1200
2,50	15200	4800	8	18900	1100
3,00	16150	3850	10	19000	1000

D'après le même savant⁽¹¹⁸⁾, les chaleurs spécifiques et les chaleurs moléculaires des solutions d'acide bromhydrique HBr + nH²O présentent les valeurs suivantes :

VALEUR de n	CHALEUR SPÉCIFIQUE	CHALEUR MOLECULAIRE	VALEUR de n	CHALEUR SPÉCIFIQUE	CHALEUR MOLECULAIRE
1,84	0,5827	45,6	4,92	0,4711	79,8
2,00	0,5553	51,5	5,69	0,5005	91,7
2,48	0,5524	44,2	7,01	0,5397	111,7
2,72	0,5608	46,8	10	0,6154	160,5
2,92	0,5742	49,9	20	0,7641	338,5
4,01	0,4540	66,4	50	0,8876	870
4,65	0,4640	76,3	100	0,9402	1770
4,85	0,4694	78,9	200	0,9688	3566

Ces nombres présentent un minimum dans le voisinage de $n = 2$, c'est-à-dire pour la composition qui correspond à l'hydrate cristallisé

666-1882. — ⁽¹¹⁶⁾ FAVRE. *Ann. Ch. Ph.* (5)-1-209-1874. — ⁽¹¹⁷⁾ THOMSEN. *Thermochemische Untersuchungen.* Leipzig. 2-400-1882. — ⁽¹¹⁸⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. *Rec. Pays-Bas.* 5-525-1886. —

$\text{HBr} + 2\text{H}^2\text{O}$, obtenu par Berthelot⁽¹¹⁹⁾ en faisant passer un courant de gaz bromhydrique dans une solution de ce composé saturée à 0° et refroidie à -25°. Sous la pression atmosphérique, cet hydrate fond à -11° sans se décomposer. La dissociation de cet hydrate a été étudiée par Bakhuis Roozeboom⁽¹²⁰⁾. Sa densité à -15° est 2,41. L'étude des chaleurs de dilution et celle des tensions du gaz bromhydrique dans ses solutions a conduit Berthelot⁽¹²¹⁾ à admettre l'existence d'un autre hydrate défini qui serait liquide et correspondrait à la composition $\text{HBr} + 4\text{H}^2\text{O}$. Lorsqu'on sature à 0° de l'eau par un courant de gaz bromhydrique, on obtient un liquide dont la composition peut être représentée par la formule $\text{HBr} + \text{H}^2\text{O}$; Bakhuis Roozeboom⁽¹²⁰⁾, dans son étude sur les conditions de stabilité de l'hydrate $\text{HBr} + 2\text{H}^2\text{O}$, n'avait pas cru devoir regarder cette solution comme un hydrate défini; mais, revenant plus tard⁽¹²²⁾ sur cette étude pour expliquer certaines anomalies, il a reconnu que celles-ci tenaient à l'existence d'un autre hydrate solide $\text{HBr} + \text{H}^2\text{O}$ ayant à peu près le même aspect que le dihydrate et se formant par l'action sur celui-ci du gaz bromhydrique sous pression et à basse température. La solution saturée à 0°, soumise à l'action de la chaleur, présente les mêmes particularités que les solutions de gaz chlorhydrique : elle laisse d'abord dégager du gaz, puis la température se fixe bientôt à 126° et il distille alors un liquide de composition constante renfermant 47,57 pour 100 d'acide bromhydrique et répondant sensiblement à la formule $\text{HBr} + 5\text{H}^2\text{O}$ (Champion et Pellet)⁽⁹⁷⁾. En partant au contraire d'un acide étendu, on obtient d'abord de la vapeur d'eau comme produit de distillation, puis la température se fixe encore à 126° et l'on recueille alors le même liquide que précédemment (Bineau)⁽¹²³⁾. Si l'on fait passer à froid de l'air sec dans les mêmes solutions, celui-ci entraîne soit du gaz bromhydrique, soit de la vapeur d'eau, de façon que, finalement, la composition du liquide restant soit encore représentée sensiblement par la formule $\text{HBr} + 5\text{H}^2\text{O}$ (Roscoë)⁽¹²⁴⁾. Mais la composition du liquide qui distille à température constante est variable avec la pression, et il est bien peu probable que le liquide en question renferme un véritable hydrate. Cependant, l'allure de la courbe représentant les densités des solutions d'acide bromhydrique en fonction du poids moléculaire de la solution semble indiquer, comme probable, d'après Pickering⁽¹²⁵⁾, l'existence de cet hydrate à $5\text{H}^2\text{O}$. L'étude des autres hydrates du même gaz a conduit ce même savant aux conclusions suivantes : l'hydrate $\text{HBr} + 2\text{H}^2\text{O}$ fond à -11°, 2; l'hydrate liquide $\text{HBr} + 4\text{H}^2\text{O}$ peut être solidifié et fond à -55°, 8 et, enfin, il existe un troisième hydrate $\text{HBr} + 5\text{H}^2\text{O}$ fusible à -48°.

D'après Berthelot⁽¹²⁶⁾, la chaleur de formation de l'hydrate solide $\text{HBr} + 2\text{H}^2\text{O}$ est de 14 200^{cal}. D'après Bakhuis Roozeboom⁽¹²⁷⁾, elle est de 16 920^{cal} à -15°.

⁽¹¹⁹⁾ BERTHELOT. *Ann. Ch. Ph.* (5)-**14**-568-1878. — ⁽¹²⁰⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. *Rec. Pays-Bas.* **4**-108-1885. — ⁽¹²¹⁾ BERTHELOT. *C. R.* **76**-741-1875. — ⁽¹²²⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. *Rec. Pays-Bas.* **5**-565-1886. — ⁽¹²³⁾ BINEAU. *Ann. Ch. Ph.* (5)-**7**-257-1845. — ⁽¹²⁴⁾ ROSCOË. *Ann. Ph. Chem. Lieb.* **116**-205-1860. — ⁽¹²⁵⁾ PICKERING. *Ph. Mag.* (5)-**36**-111-1895. — ⁽¹²⁶⁾ BERTHELOT. *C. R.*

Le gaz bromhydrique est également absorbé par le charbon de bois avec un dégagement de chaleur de 15 500^{cal} environ par molécule (Favre)⁽¹²⁸⁾.

La chaleur spécifique du gaz bromhydrique rapportée à l'eau est 0,0820 sous pression constante et 0,0573 sous volume constant, ce qui conduit au chiffre 1,451 pour le rapport des deux chaleurs spécifiques (Streckker)⁽¹²⁹⁾; Müller⁽¹³⁰⁾ donne 1,564 pour ce même rapport.

D'après Gladstone⁽¹³¹⁾, l'équivalent de réfraction du gaz bromhydrique est 20,65 et, d'après Mascart⁽¹³²⁾, la réfraction du même composé, c'est-à-dire le quotient de l'excès de l'indice sur l'unité par l'excès correspondant pour l'air, est 1,95.

Propriétés chimiques. — Le gaz bromhydrique est un composé assez stable; on peut le chauffer jusqu'à 700° sans qu'il se décompose, s'il est parfaitement exempt d'oxygène (Hautefeuille)⁽¹³³⁾, mais il est dissociable à une température plus élevée.

De même que l'acide chlorhydrique, le gaz bromhydrique ne réagit que sur un petit nombre de métalloïdes. Le fluor et le chlore en mettent le brome en liberté. L'oxygène, un peu au-dessous de 500°, le décompose totalement en eau et brome libre; au-dessus de cette température, la réaction est limitée (Berthelot)⁽¹³⁴⁾. A froid, les deux gaz ne réagissent pas, même sous l'influence de la lumière solaire, lorsqu'ils sont parfaitement secs; mais il y a décomposition lente, dans les mêmes conditions, si les gaz sont humides (Richardson)⁽¹³⁵⁾.

Les métaux sont pour la plupart transformés en bromures, avec dégagement d'hydrogène, par le gaz bromhydrique, à une température plus ou moins élevée, et la réaction est en général plus facile que pour l'acide chlorhydrique. C'est ainsi, par exemple, que les métaux alcalins, de même que le fer, le zinc, décomposent à froid le gaz bromhydrique. L'argent est aussi attaqué à froid (Berthelot)⁽¹³⁶⁾, et il en est de même du mercure (Berthelot)⁽¹³⁷⁾, (Bailey et Fowler)⁽¹³⁸⁾. Pour ces deux métaux, l'action est très lente à la température ordinaire, mais à 100°, en tubes scellés, dans l'espace de cinquante heures, le gaz bromhydrique est totalement décomposé par le mercure avec formation de bromure mercurieux. L'or et le platine restent inattaqués.

Le gaz bromhydrique se combine directement et à volumes égaux avec le gaz ammoniac pour former le bromhydrate d'ammoniaque; il se combine de même avec le phosphore d'hydrogène gazeux pour donner de petits cristaux cubiques de la combinaison PH_3Br ou bromure de phosphonium (Sérullas)⁽¹³⁹⁾. Ce composé s'obtient aussi avec la solution saturée et refroidie d'acide bromhydrique (Ogier)⁽¹⁴⁰⁾. Il est oxydé, avec

86-279-1878. — (127) BAKHUIS ROOZEBOM. Rec. Pays-Bas. 5-352-1886. — (128) FAVRE. An. Ch. Ph. (5)-2-227-1874. — (129) STRECKER. An. Ph. Chem. Wiedm. 17-107-1882. — (130) MÜLLER. An. Ph. Chem. Wiedm. 18-104-1883. — (131) GLADSTONE. Ph. Mag. (4)-36-511-1868. — (132) MASCART. C. R. 86-521-1878. — (133) HAUTEFEUILLE. C. R. 64-705-1867. — (134) BERTHELOT. C. R. 87-667-1878. — (135) RICHARDSON. J. Chem. Soc. 51-801-1887. — (136) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-16-442-1879. — (137) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-46-492-1856. — (138) BAILEY et

mise en liberté de brome par les acides sulfurique et azotique concentrés de même que par les peroxydes.

Enfin, d'après Ditte⁽¹⁴¹⁾, il se combine directement aux anhydrides sélénieux et tellureux pour former les composés $\text{SeO}_2, 2\text{HBr}$ et $2\text{TeO}_2, 5\text{HBr}$; ce dernier se dissocie vers 50° en donnant TeO_2HBr qui, à son tour, vers 400° , donne l'oxybromure TeOBr .

La solution d'acide bromhydrique est un acide énergique, fumant fortement à l'air lorsqu'elle est concentrée. Elle est décomposée par l'oxygène de l'air avec mise en liberté de brome, d'autant plus rapidement qu'elle est plus concentrée et exposée à l'action de radiations lumineuses plus intenses. Le chlore en met également le brome en liberté.

Damoiseau⁽¹⁴²⁾, en chauffant en tubes scellés, vers 120° , du phosphore et une solution d'acide bromhydrique, a obtenu de l'acide phosphoreux et des cristaux de bromure de phosphonium; mais, d'après lui, cette réaction ne se produit pas à froid. Au contraire, Richardson⁽¹⁴³⁾ a obtenu la même réaction à froid avec le phosphore rouge et sous l'influence de la lumière solaire.

La solution d'acide bromhydrique dissout tous les métaux attaquables par l'acide chlorhydrique et les transforme en bromures, avec dégagement d'hydrogène; pour un même métal, la réaction est en général plus facile qu'avec l'acide chlorhydrique. Le fait est particulièrement manifeste pour le plomb, le cuivre, l'argent et le mercure, qui sont à peine attaqués par l'acide chlorhydrique. Il est d'accord avec les données thermo-chimiques; l'excès de la chaleur de formation d'un bromure sur l'acide bromhydrique est en effet supérieur à l'excès correspondant pour le chlore.

Les composés oxygénés des métalloïdes sont aussi plus facilement attaqués par l'acide bromhydrique que par l'acide chlorhydrique; c'est ainsi que l'acide sulfurique, que l'acide chlorhydrique n'attaque pas, peut être réduit par l'acide bromhydrique dissous, comme il l'est par le gaz. Cette action de l'acide sulfurique sur l'acide bromhydrique a été étudiée en détail par Addyman⁽¹⁴⁴⁾.

Les oxydes et les sulfures métalliques se comportent avec l'acide bromhydrique comme avec l'acide chlorhydrique.

Quant aux divers sels métalliques, Smith et Meyer⁽¹⁴⁵⁾ ont reconnu que l'acide bromhydrique décomposait complètement les azotates et les arsénates, incomplètement les vanadates, et attaquait à peine les phosphates.

La chaleur de neutralisation de l'acide bromhydrique par les bases alcalines est à peu près la même que pour l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire $13\,750^{\text{cal}}$; mais, pour les oxydes des métaux précieux, la chaleur de neutralisation est beaucoup plus grande avec l'acide bromhydrique qu'avec l'acide chlorhydrique. Thomsen⁽¹⁴⁶⁾ admet qu'il y a formation de

FOWLER. J. Chem. Soc. 53-760-1888. — (139) SÉRULLAS. *Ann. Ch. Ph.* (2)-48-91-1851. — (140) OGIER. C. R. 89-706-1879. — (141) DITTE. *Ann. Ch. Ph.* (5)-10-82-1877. — (142) DAMOISEAU. C. R. 91-885-1880. — (143) RICHARDSON. J. Chem. Soc. 51-806-1887. — (144) ADDYMAN. J. Chem. Soc. 61-94-1892. — (145) SMITH et MEYER. *Am. Chem. J.* 17-755-1895. — (146) THOMSEN.

véritables acides H^2HgBr^4 , H^2PtBr^4 , H^2PtBr^6 et HAuBr^4 , et que les combinaisons connues des bromures alcalins avec les bromures des métaux précieux seraient précisément les sels alcalins de ces acides non isolés.

Composition. — Balard ⁽¹⁴⁷⁾ l'a déterminée par la méthode qu'avaient employée Gay-Lussac et Thénard pour l'acide chlorhydrique, et qui consiste à décomposer l'acide bromhydrique par le potassium; il obtint ainsi un résidu d'hydrogène dont le volume était moitié de celui du gaz bromhydrique. La considération des densités des gaz et vapeurs en présence permet de déduire de ces résultats que le volume de la vapeur de brome qui entre dans la composition du gaz bromhydrique est le même que celui de l'hydrogène.

Caractères. — L'acide bromhydrique gazeux ou en solution concentrée rougit fortement la teinture de tournesol.

Les bromures sont solubles dans l'eau à l'exception du bromure d'argent et des bromures cuivreux, mercurieux et palladeux qui sont insolubles, des bromures de plomb et de thallium qui sont peu solubles et le sont moins que les chlorures correspondants. Les bromures sont plus volatils sous l'influence de la chaleur que les chlorures, et le sont moins que les iodures des mêmes métaux. Les bromures d'or et de platine perdent leur brome sous l'influence de la chaleur; les autres sont, pour la plupart, indécomposables, à moins que l'on opère en présence de l'oxygène, auquel cas le brome se trouve déplacé plus facilement que le chlore des chlorures (Berthelot) ⁽¹⁴⁸⁾.

L'azotate d'argent donne, avec l'acide bromhydrique et ses sels, un précipité de bromure d'argent, très légèrement jaunâtre, beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure, mais, comme lui, insoluble dans l'acide azotique étendu et très soluble dans le cyanure de potassium.

L'acide sulfurique concentré seul, ou mieux en présence du bioxyde de manganèse, donne, à chaud, avec les bromures, un dégagement du brome facile à reconnaître à sa couleur et à son odeur.

L'eau de chlore déplace le brome de l'acide chlorhydrique et des bromures; la réaction est rendue plus sensible par l'addition de sulfure de carbone ou de chloroforme qui prend une teinte rouge orangé.

L'acide azotique, chargé de produits nitreux et étendu d'eau, ne déplace pas le brome des bromures en solution étendue (différence avec les iodures).

Le dosage du brome s'effectue d'ordinaire à l'état de bromure d'argent.

CHLORURE DE BROME $\text{Br Cl} = 115,41$ (Br : 69,28; Cl : 50,72)

Historique. — Le chlorure de brome a été découvert par Balard ⁽¹⁴⁹⁾. Sa composition a été fixée par Bornemann ⁽¹⁵⁰⁾.

Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 3-558-1882. — ⁽¹⁴⁷⁾ BALARD. An. Ch. Ph. (2)-32-350-1826. — ⁽¹⁴⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-44-350-1855. — ⁽¹⁴⁹⁾ BALARD. An. Ch. Ph. (2)-

Préparation. — Balard l'obtint en faisant passer un courant de chlore au travers du brome et condensant, au moyen d'un mélange réfrigérant, les vapeurs qui s'en dégagent. D'après Bornemann⁽¹⁵⁰⁾, la combinaison du chlore avec le brome ne se produit que si celui-ci est maintenu à une température inférieure à $+10^{\circ}$.

Propriétés. — Le chlorure de brome est un liquide très mobile, d'une couleur jaune rougeâtre, beaucoup moins foncée que le brome. Il est doué d'une odeur vive et pénétrante, et d'une saveur excessivement désagréable. Il est très volatil et sa vapeur irrite fortement les yeux; elle présente une couleur jaune foncé comparable à celle des oxydes du chlore et bien différente par conséquent de celle de la vapeur de brome.

Le chlorure de brome est soluble dans l'eau et fournit un liquide de même couleur que lui, ayant la propriété de décolorer rapidement le tournesol sans le rougir; ce liquide décompose les solutions alcalines en donnant un mélange de chlorure et de bromate. D'après Löwig⁽¹⁵¹⁾, on obtient un hydrate cristallisé de chlorure de brome, répondant à la formule $\text{BrCl} + 5\text{H}_2\text{O}$, lorsque l'on fait passer, à 0° , un courant de chlore dans de l'eau contenant du brome ou bien lorsque l'on met le chlorure de brome et l'eau en présence, à la même température. D'après Bornemann⁽¹⁵⁰⁾, l'hydrate que l'on obtient ainsi, et qui présente une couleur jaune brun, répondrait à la formule $\text{BrCl} + 10\text{H}_2\text{O}$.

Soumis à l'action de la chaleur, le chlorure de brome commence à bouillir vers 13° , mais la composition du liquide qui distille ne reste pas constante, car dès la température de $+10^{\circ}$ le chlorure de brome se dissocie en ses éléments.

Les métaux brûlent dans la vapeur de chlorure de brome en se transformant en chlorures et bromures métalliques; quant à l'action des autres principaux corps simples et composés, elle a été étudiée par Schönbein⁽¹⁵²⁾, qui a reconnu que les corps facilement oxydables décomposent le chlorure de brome en s'emparant d'abord du chlore et que le brome ne disparaît à son tour que quand tout le chlore a été éliminé.

D'après Berthelot⁽¹⁵³⁾, la chaleur de formation de ce composé serait de 600^{cal} à partir du chlore et du brome liquide, et de 4600^{cal} si l'on prend ce dernier à l'état gazeux; mais, en réalité, le composé était partiellement dissocié et ces nombres ne peuvent être considérés que comme une indication.

HENRI GAUTIER,
Professeur à l'École supérieure
de Pharmacie de Paris.

32-371-1826. — ⁽¹⁵⁰⁾ BORNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 189-206-1877. — ⁽¹⁵¹⁾ LÖWIG. Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg. 64-1829. — ⁽¹⁵²⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 88-483-1863. — ⁽¹⁵³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-21-370-1880.

État naturel. — L'iode est un élément qui se rencontre dans les trois règnes de la nature, et sa dissémination est assez grande. Il se trouve à l'état de combinaison; toutefois l'iode libre a été signalé par Wanklyn dans une eau de Woodhall Spa (Lincoln) (1).

Le nombre des minéraux iodés proprement dits est relativement restreint; nous connaissons les espèces suivantes : Argent ioduré (2-3) (Mexique, Chili, Espagne, Dernbach (Nassau), Nouveau Mexique, Arizona); iodobromite (4), 2AgCl, 2AgBr, AgI, (Dernbach (Nassau); tocornalite (5) (iodure et chloriodure de mercure et d'argent), (Chili); mercure ioduré (6) (Mexique); bustamentite (7), PbI², (Mexique); marshite (8), Cu²I², (Nouvelle-Galles du Sud).

En outre, l'iode a été trouvé en petite quantité, comme élément accessoire, dans des minéraux très différents : sels gemmes (9-10), nitrates du Chili et du Pérou (11 à 16), phosphorites (17 à 24), malachites et cuprites (25 à 29), minerais de zinc (28), dolomies et calcaires (29-30), schistes argileux (31), schistes bitumineux (32), charbons de terre (33 à 36).

La présence de l'iode a été également signalée dans les gaz des fumerolles volcaniques (Vésuve) (37-38). Mais c'est surtout sous forme d'iodures alcalins, d'iodures alcalino-terreux et d'iodure de magnésium que l'iode est véritablement répandu à la surface du globe. Ces composés, dont la solubilité est cause de la dissémination de l'iode dans les végétaux et les animaux, existent à l'état dissous dans l'eau de la mer, dans les eaux de nombreuses sources salées et dans beaucoup d'eaux minérales.

(1) WANKLYN. Chem. N. 54-500-1886. — (2) VAUQUELIN. An. Ch. (2)-29-99-1825. — (3) DOMEYKO. An. Min. 6-158-1844. — (4) A. VON LASAULX. Jahrbuch f. Min. Geogn. Geol. 619-1878. — (5) DOMEYKO. Elementos de mineralogia. Chili. 41, Ed. 1867 et 451, Ed. 1870. — (6) DEL RIO. An. Min. (2)-5-524-1829. — (7) BUSTAMANTE. An. Ch. (2)-62-111-1856. — (8) MARSH et LIVERSIDGE. Proc. Roy. Soc. New South Wales. 26-528-1892. — (9) O. HENRY. J. Pharm. Ch. 14-245-1848. — (10) FUCHS. Jahr. Chem. Ph. Schweiz. N. 45-128-1825. — (11) BARRELL. B. Soc. Enc. 54-652-1855. — (12) GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-22-60-1874. — (13) JAQUELAIN. B. Soc. Enc. 54-652-1855. — (14) FAURÉ. Chem. Gaz. Francis. 13-189-1855. — (15) LEMBERT. J. Pharm. Ch. 1-297-1842 et 3-201-1845. — (16) HAYES. Journ. Nat. Hist. Boston, 3-279-1840-41. — (17) THIBAUT. C. R. 79-584-1874. — (18) THIÉRCÉLIN. B. Soc. Chim. (2)-22-455-1874. — (19) KUEHLMANN. C. R. 75-1678-1872. — (20) NAUMANN. Eléments de minéralogie. 256-1871. — (21) FRENY. C. R. 73-1051-1871. — (22) PETERSEN. Chem. Centr. Bl. 13-198-1868. — (23) F. SANDERGER. J. f. Min. 95-1887. — (24) LASNE. B. Soc. Chim. (5)-2-515-1889. — (25) AUTENRIETH. Z. physiol. Chem. 22-508-1896 et Chem. Zeit. 23-626-1899. — (26) OCHSENIUS. Chem. Zeit. 23-669-1899. — (27) DIESELDORFF. Z. prakt. Geol. 521-1899. — (28) MENZEL et COCHLER. Ar. Kaslnec. 12-252-1859; 13-556-1840. — (29) LEMBERT. J. Pharm. Ch. (5)-19-340-1851. — (30) RIVIER et FELLEBERG. B. Soc. Vaud. 3-178-(1849-1855). — (31) GENTELE. C. R. Akad. Stockholm. 151-1848. — (32) SIGWART. Wurtemb. Jahreshefte Naturkunde. 45-1855. — (33) DUFLOS. Ar. der Pharm. (2)-49-29-1847. — (34) BUSSY. J. Pharm. Ch. 25-719-1859 et C. R. 30-557-1850. — (35) MÈNE. C. R. 30-612-1850. — (36) VOGEL. Gelehrte Anz. München. 34-571-1852. — (37) MATTEUCCI. C. R. 129-66-1899. — (38) RICCIARDI.

La présence de l'iode dans l'eau de mer a tout d'abord été niée par un certain nombre d'observateurs^(39 à 42), puis caractérisée dans les eaux mères des salines de la mer Méditerranée, par Balard⁽⁴³⁾, et dans les eaux de la mer Baltique, par Pfaff⁽⁴⁴⁾. Depuis, Marchand⁽⁴⁵⁾, Sonstadt⁽⁴⁶⁾ et Kœttstoffer⁽⁴⁷⁾ décelèrent aussi l'iode dans l'eau de mer, mais les résultats de leurs analyses étaient fort discordants. Les travaux d'Armand Gautier⁽⁴⁸⁾ ont permis d'expliquer ces divergences, et ont établi nettement sous quel état se rencontre l'iode dans l'eau des mers. Il résulte de ses recherches qu'il y a lieu de distinguer dans l'eau de mer : l'iode minéral (iodures alcalins et alcalino-terreux), l'iode organique dissous, l'iode organisé insoluble (débris animaux et végétaux, diatomées, etc.) répartis inégalement, suivant la profondeur à laquelle l'eau examinée a été puisée. Le tableau suivant établit cette distribution :

	IODE EN MILLIGRAMMES PAR LITRE		
	Surface.	880 ^m de profondeur.	980 ^m de profondeur.
Iode organisé insoluble (matières glai- reuses, êtres vivants, etc.)	0 ^{mgr} ,286	0 ^{mgr} ,100	0 ^{mgr} ,065
Iode entièrement ou partiellement orga- nique soluble	1 ^{mgr} ,960	2 ^{mgr} ,150	1 ^{mgr} ,890
Iode minéral (iodures, etc.)	0 ^{mgr} ,000	0 ^{mgr} ,150	0 ^{mgr} ,505
TOTAL.	2 ^{mgr} ,246	2 ^{mgr} ,380	2 ^{mgr} ,260

Nous reconnaissons que l'iode total est sensiblement le même, quelle que soit la profondeur, tandis que l'iode minéral n'existe pas d'une façon sensible dans les eaux superficielles. D'après le même auteur, l'eau de la mer Méditerranée renfermerait 2^{mgr},25 d'iode par litre, alors que l'eau de l'Océan en contiendrait 2^{mgr},240.

L'iode a pu être caractérisé, et parfois dosé dans les eaux salées dont nous donnons ci-dessous la liste par ordre alphabétique : Artern⁽⁴⁹⁾, Ascoli⁽⁵⁰⁾, Balechow (Galicie)⁽⁵¹⁾, Baschen (Transylvanie)⁽⁵²⁾, Bex⁽⁵³⁾, Darmstadt⁽⁵⁴⁾, Drochobycz (Galicie)⁽⁵⁵⁾, Dürrenberg⁽⁵⁶⁾, Guaca (province d'Antioquia)⁽⁵⁷⁾, Halle (Saxe)⁽⁵⁸⁾, Kenahwa (Amérique du Nord)⁽⁵⁹⁾, Kolberg (Poméranie)⁽⁶⁰⁾, Königsbrunn⁽⁶¹⁾, Kösen⁽⁶²⁾, Kreutznach⁽⁶³⁾,

J. Chem. Soc. 52-645-1887. — ⁽³⁹⁾ DAVY, Ph. T. Roy. Soc. 487-1814. — ⁽⁴⁰⁾ GAULTIER DE CLAUERY, An. Ch. (1)-93-75 et 115-1815 et An. Ch. Ph. (2)-13-298-1820. — ⁽⁴¹⁾ A. FYFE, Édimb. Phil. J. n° 2-1819. et An. Ch. Ph. (2)-12-405-1819. — ⁽⁴²⁾ SARPHATI, Leijden An. Acad. 1834-35. — ⁽⁴³⁾ BALARD, An. Ch. Ph. (2)-28-178-1825. — ⁽⁴⁴⁾ PFAFF, J. chem. Ph. Schweig. 45-378-1825. — ⁽⁴⁵⁾ MARCHAND, J. Pharm. Ch. (4) I. 381-1865. — ⁽⁴⁶⁾ SONSTADT, Chem. N. 25-196-251-241-1872. — ⁽⁴⁷⁾ KÖTTSTOFFER, Z. anal. Chem. 17-505-1878. — ⁽⁴⁸⁾ A. GAUTIER, C. R. 128-1069 et 129-9-1899. — ⁽⁴⁹⁾ WACKENRODER, Ar. der Pharm. (2)-15-197-1858, 17-187-1859, 24-140-1840 et 26-521-1841. — ⁽⁵⁰⁾ ÈGIDI, Giornale di fisica chimica, e storia naturale di Luigi Brugnatelli, 18-240-1825. — ⁽⁵¹⁾ TOROSIEWICZ, Rep. für. Pharm. 34-8-1850, 36-169-1850, 61-595-1857, 63-114-1858, 66-514-1859. — ⁽⁵²⁾ JOLBERTH, Jahresh. 854-1855. — ⁽⁵³⁾ MORIN, J. Pharm. Ch. (2)-27-84-1841. — ⁽⁵⁴⁾ LIEBIG, Archiv. Kastner 5-454. — ⁽⁵⁵⁾ STOLTZE, Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. 29-1-202. — ⁽⁵⁶⁾ BOUSSINGAULT, An. Ch. Ph. (2)-30-91-1825. — ⁽⁵⁷⁾ MEISSNER, J. Chem. Ph. Schweig. 43-68-1825. — ⁽⁵⁸⁾ ENNET, Am J. Sc. 18-260-1850. — ⁽⁵⁹⁾ JOHN, Jahrb. Chem. P. Schweig. 45-128-1825. — ⁽⁶⁰⁾ BRANDES, Ar. Apoth. Brandes, 16-107-1826. — ⁽⁶¹⁾ RUMEL, Jahresh. 768-1856. — ⁽⁶²⁾ ASCHOFF, Ar. Apoth. 20-148-1827. — ⁽⁶³⁾ LIEBIG, Jahresh. 991-1866.

Orb⁽⁶²⁾, Rehme⁽⁶³⁾, Reichenhall⁽⁶⁴⁾, Roy (Silésie autrichienne)⁽⁶⁵⁾, Salzuflen⁽⁶¹⁾, Salzungen⁽⁴⁹⁾, Schmalkalden⁽⁶⁷⁾, Schonebeck⁽⁶⁸⁻⁶⁹⁾, Soden⁽⁷⁰⁾, Sülze (Mecklembourg)⁽⁷¹⁾, Torpa⁽⁷²⁾, Torpe (Suède)⁽⁷³⁾.

De même l'iode a été signalé dans les eaux minérales suivantes :

Aix-la-Chapelle⁽⁷⁴⁾, Albano⁽⁷⁵⁾, Aix (Savoie)⁽⁷⁶⁾, Assinan⁽⁷⁷⁾, Asti⁽⁷⁸⁾, Bath⁽⁷⁹⁾, Bartfeld (Hongrie)⁽⁸⁰⁾, Birmenstorf (Argovie)⁽⁸¹⁾, Bleville-France⁽⁸²⁾, Boll⁽⁸³⁾, Bonnington⁽⁸⁴⁾, Burtscheid⁽⁸⁵⁾, Challes (Savoie)⁽⁸⁶⁾, Csie (Hongrie)⁽⁸⁷⁾, Ceneda (province de Trévise)⁽⁸⁸⁾, Cheltenham⁽⁸⁹⁾, plusieurs sources du Canada⁽⁹⁰⁾, Dölau⁽⁹¹⁾, Dessa Molong⁽⁹²⁾, Ems⁽⁹³⁾, Euboas⁽⁹⁴⁾, Fachingen⁽⁹⁵⁾, Gazost (Hautes-Pyrénées)⁽⁹⁵⁾, Hall (Autriche)⁽⁹⁶⁻⁹⁷⁾, Heilbronn (Bavière)⁽⁹⁸⁾, Hoolbeck⁽⁹⁹⁾, Homburg⁽⁹⁵⁾, Iwonicz (Galicie)⁽⁸¹⁾, Jahorowitz (Moravie)⁽¹⁰¹⁾, Karlsbad⁽¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾, Krankenheil⁽⁹³⁻¹⁰⁴⁾, Künzig (Bavière)⁽¹⁰⁵⁾, Lippik (Slavonie)⁽¹⁰⁶⁾, Louisville⁽¹⁰⁷⁾, Luhatschowitz (Autriche)⁽¹⁰⁸⁾, Marienbad (Bohême)⁽¹⁰⁹⁾, Source Marie (Algau bavarois)⁽¹¹⁰⁾, Mondorff (Luxembourg)⁽¹¹¹⁾, Niederselters⁽⁹⁵⁾, source de la montagne de Palimang⁽¹¹²⁾, Purton⁽¹¹³⁾, Pymont⁽⁹⁵⁾, Rome (porte Flaminienne)⁽¹¹⁴⁾, Reutlingen⁽⁸³⁾, Ronneby (Suède)⁽¹¹⁵⁾, Royat⁽¹¹⁶⁾, St-Georges (Hongrie)⁽¹¹⁷⁾, Sales (Piémont)⁽¹¹⁸⁾, Sail-lès-Chateaurand (Loire)⁽¹¹⁹⁾, Salzbrunn⁽¹²⁰⁾, Salzschlirf⁽¹²¹⁾, îles Samar⁽¹²²⁾, Saragosse⁽¹²⁵⁾, Saxon (Valais)^(124 à 126), village de Sébastien⁽⁸²⁾, Soerabaya (Java)⁽¹²⁸⁾, Solis (Grisons)⁽¹²⁹⁾, Spa-

— ⁽⁶⁸⁾ GLÄSER et KAHMANN. Z. angew. Ch. 447-1895. — ⁽⁶⁷⁾ BERNHARDY. Ar. der Pharm. 26-199-1841. — ⁽⁶⁸⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 84-129-1861. — ⁽⁶⁹⁾ STEINBERG. J. prakt. Chem. 25-387-1842. — ⁽⁷⁰⁾ MOLDENHAUER. Jahresh. 769-1856. — ⁽⁷¹⁾ KRÜGER. J. Chem. Ph. Schweig. 32-292-1821, 37-444-1825. — ⁽⁷²⁾ OLDERS et SVANGEN. Jahresh. 769-1854; Berlin. Jahresh. 959-1865. — ⁽⁷³⁾ OLDERS. Jahresh. 769-1854. — ⁽⁷⁴⁾ LIEBIG. Jahresh. 651-1851; Monheim. Jahresh. 952-1865. — ⁽⁷⁵⁾ RAGAZZINI. J. Chim. méd. 11-360-1858 et An. di Chim. 26-262-1858. — ⁽⁷⁶⁾ BONEJEAN. J. Chim. méd. 14-125. — ⁽⁷⁷⁾ MULDER. Jahresh. 1011-1847-48. — ⁽⁷⁸⁾ CANTU. An. Ch. Ph. (2)-28-221-1825 et Mémoires de Turin, 29-221. — ⁽⁷⁹⁾ BRANDES. Ar. Apoth. 38-184. — ⁽⁸⁰⁾ HAUER. Jahresh. 840-1859. — ⁽⁸¹⁾ BOLLEY. Jahresh. 716-1853. — ⁽⁸²⁾ MARCHAND et LENOET. J. Pharm. Ch. 37-328-1860. — ⁽⁸³⁾ SIGWART. Jahresh. 529-1853. — ⁽⁸⁴⁾ TURNER. An. Ch. Ph. 33-442-1826, Edinb. Phil. J. 159-1826. — ⁽⁸⁵⁾ LERSCH. Jahresh. 810-1862. — ⁽⁸⁶⁾ O. HENRY. J. Pharm. Ch. 2-489-1842. — ⁽⁸⁷⁾ FELIX. Jahresh. 894-1865. — ⁽⁸⁸⁾ BIZIO. Jahresh. 837-1860. — ⁽⁸⁹⁾ ABEL et ROWNY. J. Chem. Soc. 4-193-1840. — ⁽⁹⁰⁾ STERRY-HUNT. Jahresh. 629-1850; 670-1851; 941-1865. — ⁽⁹¹⁾ MARCHAND-RICHARD FELIX. J. prakt. Chem. 46-427-1840. — ⁽⁹²⁾ BAUMHAUER. Jahresh. 821-1862. — ⁽⁹³⁾ FRÉSENUS. Jahresh. 1093-1861; 886-1863; 887-1864; 929-1865; 991-1866; 1024-1867. — ⁽⁹⁴⁾ DAMBERGIS. Ber. chem. Gesell. 99-1892. — ⁽⁹⁵⁾ O. HENRY. J. Pharm. Ch. 29-172-1856. — ⁽⁹⁶⁾ HOLGER. Z. Ph. Mat. Baumgartner 9-75-1851. — ⁽⁹⁷⁾ NETWALD. Jahresh. 710-1855. — ⁽⁹⁸⁾ VOGEL. Ar. f. die gesammte Naturlehre, 6-535. — ⁽⁹⁹⁾ HUGGON. Jahresh. 847-1859. — ⁽¹⁰⁰⁾ EHRMANN. Jahresh. 625-1850. — ⁽¹⁰⁰⁾ CREUZBURG. Arch. gesammte Naturleere, 27-221. — ⁽¹⁰⁵⁾ NENTWICH et PLEISCHL. Z. Ph. Mat. Baumgartner, 4-91 et 97. — ⁽¹⁰⁴⁾ WITTESTEIN. Jahresh. 709-1853. — ⁽¹⁰⁵⁾ WALT. Rep. der Pharm. 66-514-1859. — ⁽¹⁰⁶⁾ NETWALD. Jahresh. 711-1855. — ⁽¹⁰⁷⁾ SMITH. Jahresh. 848-1859. — ⁽¹⁰⁸⁾ FERSTL. Jahresh. 712-1855. — ⁽¹⁰⁹⁾ BERZELIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 44-128-1832; An. Ph. Chem. 4-260-1825; Lehrbuch der Chem. v. Berzelius, 1-255. — ⁽¹¹⁰⁾ LIPP. Ber. chem. Gesell. 30-309-1897. — ⁽¹¹¹⁾ VAN KERCKHOFF. Jahresh. 1005-1847-48. — ⁽¹¹²⁾ P.-J. MAIER. Jahresh. 1114-1861. — ⁽¹¹³⁾ NOAD VÖLCKER. Jahresh. 1111-1861. — ⁽¹¹⁴⁾ VIALE et LATINI. Jahresh. 791-1855. — ⁽¹¹⁵⁾ HAMBURG. Jahresh. 842-1860. — ⁽¹¹⁶⁾ DUBOIN. C. R. 128-1460-1899. — ⁽¹¹⁷⁾ HAUER. Jahresh. 859-1859. — ⁽¹¹⁸⁾ ANGELINI. An. Ch. Ph. (2)-23-419-1825. — ⁽¹¹⁹⁾ O. HENRY. J. Pharm. Ch. 20-23-1851. — ⁽¹²⁰⁾ LIEBIG. Jahresh. 795-1858. — ⁽¹²¹⁾ LEDER. Jahresh. 614-1849. — ⁽¹²²⁾ MAIER et BERNELOT MOENS. Jahresh. 1114-1861. — ⁽¹²³⁾ SCARZI. J. Chim. méd. 10-738-1858. — ⁽¹²⁴⁾ SOUDEMAN, Jahresh. 726-1857. — ⁽¹²⁵⁾ MORIN. Jahresh. 845-1859. — ⁽¹²⁶⁾ O. HENRY. J. Pharm. Ch. 30-472 et 246-1856. — ⁽¹²⁸⁾ SCHARLÉE et BERNELOT MOENS. Jahresh. 895-1864. — ⁽¹²⁹⁾ PLANTA REICHENAU. Jahresh. 843-1859. — ⁽¹³⁰⁾ VIERTHALER. Jahresh. 1040-1867. — ⁽¹³¹⁾ SCHMIDT.

[P. LEBEAU.]

lato⁽¹⁵⁰⁾, Stolypin (Russie)⁽¹⁵¹⁾, Sztojka (Transylvanie)⁽¹⁵²⁾, Tarasp (Grisons)⁽¹⁵³⁾, Tarentum (Pensylvanie)⁽¹⁵⁴⁾, Tiefenbach⁽¹⁵⁵⁾, Tolz⁽¹⁵⁶⁾, Trutkawiec⁽¹⁵⁷⁾, (Vichy)⁽¹⁵⁷⁾, Viterbo⁽¹⁵⁸⁾, Wielbach⁽¹⁵⁹⁾, Wels⁽¹⁶⁰⁾.

La recherche de l'iode dans l'air atmosphérique a été l'objet de nombreux travaux. De 1850 à 1862 A. Chatin⁽¹⁴¹⁾ a fait de multiples observations sur ce sujet et a démontré la présence de l'iode dans l'air de Paris et dans les eaux de pluie. Ces résultats furent confirmés par Marchand⁽¹⁴²⁾, Barral⁽¹⁴³⁾ et Bussy⁽¹⁴⁴⁾. Toutefois, un certain nombre de chimistes^(145 à 154) ne purent caractériser l'iode ni dans l'air ni dans l'eau de pluie. Garrigou⁽¹⁵³⁾ n'a pu également reconnaître l'iode libre dans l'atmosphère des environs de Toulouse. La question a été reprise par Armand Gautier⁽¹⁵⁰⁾, qui a établi que l'iode libre, ou l'iode minéral décelable directement par ses réactifs ordinaires, n'existe pas en quantité appréciable dans l'air, mais que l'iode se rencontre dans l'air de Paris (0^{mg},0015 pour 1000 litres) et surtout dans l'air de la mer (0^{mg},0157 pour 1000 litres), à l'état de particules organisées (spores, algues, mousses, lichens, etc...), dans les poussières légères de l'atmosphère. L'existence de cet iode ne peut être démontrée qu'après fusion de ces poussières avec de la potasse. On humecte ces matières à froid avec une solution très concentrée de potasse pure mêlée de potasse en plaque. On maintient en fusion 3 à 4 minutes dans une capsule de nickel. On traite par un peu d'eau, puis on sature par l'acide sulfurique. Une partie du sulfate de potassium se dépose, on reprend le magma par l'alcool. Cette solution étendue d'eau est évaporée au bain-marie; elle renferme l'iode sous forme d'iodure alcalin.

Dans le règne végétal, l'iode a tout d'abord été caractérisé dans des végétaux marins. Des recherches qualitatives et quantitatives ont été faites sur un grand nombre d'espèces et principalement sur les fucus, qui sont le plus généralement employés pour l'extraction industrielle de l'iode^(30 à 41, 160 à 174). L'iode a pu être également décelé dans beaucoup de

Jahresb. 940-1865; 1042-1867. — ⁽¹³²⁾ J. WOLFF. Jahresb. 1050-1867. — ⁽¹³³⁾ STIEREN. Jahresb. 1112-1861. — ⁽¹³⁴⁾ ZÄNGERLE. Jahresb. 890-1864. — ⁽¹³⁵⁾ A. ROTHPLETZ. Sitzungsber. Baier. Acad. d. Wiss. 127-65-1901. — ⁽¹³⁷⁾ O. HENRY et E. HUMBERT. J. Pharm. Ch. 32-401-1857. — ⁽¹³⁸⁾ POGGIALE. Jahresb. 718-1855. — ⁽¹³⁹⁾ 40 p. 3. — ⁽¹⁴⁰⁾ E. LUDWIG. Wien. klin. Wochens. 10-56. — ⁽¹⁴¹⁾ A. CHATIN. C. R. 31-868-1850; 32-669-1851; 33-529 et 584-1851; 34-14 et 51-1852; 35-46-127-1852; 37-725-958-1853; 38-85-1854; 39-1085-1854; 46-599-1858; 50-420-1860; 51-496-1860. — ⁽¹⁴²⁾ MARCHAND. C. R. 31-495-1850; 34-178-1852; 46-806-1858. — ⁽¹⁴³⁾ BARRAL. C. R. 35-427-1852. — ⁽¹⁴⁴⁾ BUSSY. C. R. 35-508-1852. — ⁽¹⁴⁵⁾ MACADAM. Edinb. Phil. J. 53-515-1852. — ⁽¹⁴⁶⁾ LONMEYER. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. 151-1853. — ⁽¹⁴⁷⁾ CASASECA. C. R. 37-548-1853. — ⁽¹⁴⁸⁾ MARTIN. C. R. 37-487-1853. — ⁽¹⁴⁹⁾ VOGEL. Rep. für Pharm. (2)-5-3-1856. — ⁽¹⁵⁰⁾ KLETZINSKY. Jahresb. 307-1856. — ⁽¹⁵¹⁾ CLOEZ. Inst. 192-1857. — ⁽¹⁵²⁾ LUCA. C. R. 47-644-1858; 49-170-1859; 51-177-1860. — ⁽¹⁵³⁾ MÈNE. C. R. 49-250 et 502-1859. — ⁽¹⁵⁴⁾ NADLER. J. prakt. Chem. 99-185-1866. — ⁽¹⁵⁵⁾ GARRIGOU. C. R. 128-884-1899. — ⁽¹⁵⁶⁾ A. GAUTIER. C. R. 128-643-1899. — ⁽¹⁶⁰⁾ SARPIATI. Rep. der Pharm. 59-314-1857. — ⁽¹⁶¹⁾ PRICE. Jahresb. 620-1851. — ⁽¹⁶²⁾ MARCHAND. J. Pharm. Ch. 2-276-1865. — ⁽¹⁶³⁾ STRAUB. An. Ph. Gilbert. 66-240-1820. — ⁽¹⁶⁴⁾ HAPP. J. Pharm. Chem. Tromsdorff. 6-1-301. — ⁽¹⁶⁹⁾ DICKIE. An. Chem. Pharm. Lieb. 34-240-1840. — ⁽¹⁶⁷⁾ MEYER. J. Pharm. Chem. 5-2-450. — ⁽¹⁶⁸⁾ VÖLCKER. Inst., 406-1849. — ⁽¹⁶⁹⁾ STANFORD. Polyt. J. Dingler. J. 226-85-1877. — ⁽¹⁷⁰⁾ ITALLIE.

végétaux d'eau douce et aussi dans quelques espèces terrestres ^(165, 175 à 192).

Dès le début des recherches sur l'existence de l'iode dans les végétaux marins, la présence de cet élément était aussi constatée dans les organes de beaucoup d'animaux vivant dans la mer (spongiaires, crustacés, mollusques, poissons, etc.) ^(193 à 210). Bourcet a donné récemment la teneur en iode de nombreuses variétés de poissons marins et de poissons d'eau douce ⁽²¹¹⁾. Enfin nous ajouterons que, dans ces dernières années, à la suite d'importantes recherches physiologiques sur lesquelles nous reviendrons plus loin, l'iode a été trouvé d'une façon normale dans un certain nombre d'organes de l'homme et des animaux, notamment dans le corps thyroïde ^(211 à 220).

De toutes ces nombreuses sources d'iode, très peu sont susceptibles d'être utilisées en vue de la préparation industrielle de ce métalloïde. La plus grande partie de l'iode provient du traitement des nitrates du Chili. En outre un certain nombre d'usines, situées sur le littoral de la France et sur le littoral de l'Ecosse, procèdent à la séparation de l'iode des cendres de varechs. L'iode des phosphates naturels a été aussi l'objet de quelques tentatives d'extraction; mais ce mode de préparation n'est plus guère usité aujourd'hui; son emploi nous a cependant été signalé à l'usine de Slané (Bohême).

La production de l'iode dans l'Amérique du Sud est supérieure à la consommation de ce corps simple dans le monde entier. Pour éviter l'abaissement du prix de l'iode qui résulterait de cette surproduction, un syndicat a été formé entre les producteurs dans le but de régler la production et l'exportation.

Ar. der Pharm. 227-1152-1898. — ⁽¹⁷¹⁾ ALLARY. B. Soc. Ch. (2)-35-11-1881. — ⁽¹⁷²⁾ ANDERSON. Trans. Highland Soc. 7-349-1857. — ⁽¹⁷³⁾ FLECKIGER. Ar. der Pharm. (5)-25-519-1887. — ⁽¹⁷⁴⁾ ESCHLE. Z. physiol. Chem. 23-50-1897. — ⁽¹⁷⁵⁾ YNIESTRA. C. R. 3-95-1856. — ⁽¹⁷⁷⁾ KLOBOCN. Jahrb. 329-1855. — ⁽¹⁷⁸⁾ HOLL. Neues J. Pharm. von Tromsdorf 7-2 et 157; 12-1 et 297. — ⁽¹⁷⁹⁾ VANDER MARCK. Ar. der Pharm. (2)-51-154-1842. — ⁽¹⁸⁰⁾ PERSONNE. C. R. 30-478-1850. — ⁽¹⁸¹⁾ MULLER. Ar. der Pharm. (2)-35-40-1845. — ⁽¹⁸²⁾ CHATIN. C. R. 30-552-1850; 31-280 et 868-1850; 33-529 et 584-1851; 34-14 et 51-1852; 37-725 et 958-1853; 38-83-1854. — ⁽¹⁸³⁾ BUSSY. C. R. 30-557 et 467-1850. — ⁽¹⁸⁴⁾ NADLER. Vierteljahrsschr. Natur. Gesell. Zurich. 10-582-1861. — ⁽¹⁸⁵⁾ C. LAMY. J. Pharm. 18-522-1850. — ⁽¹⁸⁶⁾ FEHLING. Jahrb. 268-1850. — ⁽¹⁸⁷⁾ MEYRAC. C. R. 30-475-1850. — ⁽¹⁸⁸⁾ MACADAM. J. prakt. Chem. 57-264-1852 et Pharm. Jour. 14-265-1855. — ⁽¹⁸⁹⁾ MARCHAND. J. Pharm. Ch. (3)-17-356-1850; 33-272 et 401-1858; C. R. 34-55-1852; Inst. 116-1852. — ⁽¹⁹⁰⁾ ARMAND GAUTIER. C. R. 129-189-1899. — ⁽¹⁹¹⁾ CASASECA. C. R. 37-548-1855. — ⁽¹⁹²⁾ O. HENRY. J. Chim. méd. 10-181-1844. — ⁽¹⁹³⁾ SARPHATI. Leiden. An. Acad. 1854-55. — ⁽¹⁹⁴⁾ STRATINGH. Rep. für Pharm. 15-282. — ⁽¹⁹⁵⁾ GRAGER. Ar. der Pharm. (2)-26-60 et 187-1841. — ⁽¹⁹⁶⁾ FIFE. An. Ph. Gilbert. 66-241-1820. — ⁽¹⁹⁷⁾ WACKENRODER. Ar. der Pharm. 15-197-1858; 17-187-1859; 24-140-1840; 26-321-1841. — ⁽¹⁹⁸⁾ Voir 164. — ⁽¹⁹⁹⁾ BALARD. An. Ch. Ph. (2)-28-178-1825. — ⁽²⁰⁰⁾ HOPFER DE L'ORME. An. Chem. Pharm. Lieb. 21-75-1857. — ⁽²⁰¹⁾ HAUSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 22-170-1837. — ⁽²⁰²⁾ BRANDES. Ar. Apot., 16-197-1826. — ⁽²⁰³⁾ MARCHAND. Jahrb. 529-1855. — ⁽²⁰⁴⁾ L. GMELIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 31-321-1859. — ⁽²⁰⁵⁾ GIRARDIN. C. R. 14-618-1842. — ⁽²⁰⁶⁾ JONAS. An. Chem. Pharm. Lieb. 26-346-1858. — ⁽²⁰⁷⁾ RIEGER. Jahrb. 329-1855. — ⁽²⁰⁸⁾ LAFAYETTE B. MENDEL. Ann. J. Physiol. 4-245-1900. — ⁽²⁰⁹⁾ HUNDESNAGEN. Z. angew. Chem. 475-1895. — ⁽²¹⁰⁾ CHATIN. C. R. 31-280 et 868-1850. — ⁽²¹¹⁾ BOURCET. C. R. 128-1120-1899. — ⁽²¹²⁾ W. HOWALD. Z. physiol. Chem. 23-209-1897. — ⁽²¹³⁾ CHARRIX et BOURCET. C. R. 150-945-1900. — ⁽²¹⁴⁾ GLEY et BOURCET. C. R. 150-1721-1900. — ⁽²¹⁵⁾ OSTWALD. Z. physiol. Chem. 23-265-1897. — ⁽²¹⁶⁾ H. WINTERNITZ. Z. physiol. Chem. 24-425-1898. — ⁽²¹⁷⁾ E. BARELL. Pharm. Zeit. 42-150-1897. — ⁽²¹⁸⁾ LAFAYETTE B. MENDEL. Am. J. Physiol. 3-285-1900. — ⁽²¹⁹⁾ E. BAUMANN. Z. physiol. Chem. 22-1-1896. — ⁽²²⁰⁾ E. BAUMANN

L'iode provenant de l'Amérique du Sud est surtout importé en Allemagne, dans la Grande-Bretagne et dans les États-Unis.

Le tableau suivant est établi d'après la statistique officielle du Chili⁽²²¹⁾ :

ANNÉE	PAYS D'IMPORTATION			TOTAL
	ALLEMAGNE	GRANDE-BRETAGNE	ÉTATS-UNIS	
1890	102 535	205 035	112 576	419 742
1891	218 496	121 467	84 056	424 019
1892	167 044	244 865	101 957	513 846
1893	209 391	205 992	179 949	595 352
1894	149 169	96 782	77 527	355 278
1895	19 128	75 481	56 452	151 401
1896	21 450	44 942	153 886	220 278.

La valeur commerciale de l'iode bi-sublimé atteignait, en 1905, 22 fr. 50 par kilogramme.

Historique. — L'iode fut découvert en 1812 par Courtois, salpêtrier à Paris, dans les lessives de varechs. Dans la suite des opérations qu'il effectuait pour l'extraction de la soude des cendres de varechs, il observa que les vases métalliques dont il se servait étaient parfois corrodés. C'est en recherchant la cause de cette attaque qu'il fut conduit à remarquer cette nouvelle substance. En traitant les eaux mères des lessives de varechs par l'acide sulfurique concentré, il parvint à extraire une certaine quantité de cette matière dont la mise en liberté se manifestait par l'apparition de belles vapeurs violettes. Ces vapeurs se condensaient sous forme de lames cristallines brillantes possédant la coloration et l'éclat de la galène. Courtois fit part de ces premiers résultats à Clément et mit à sa disposition un échantillon du nouveau corps en l'engageant à en poursuivre l'étude. Ce savant annonça la découverte de l'iode, dans la séance du 29 novembre 1815 de la première classe de l'Institut de France.

Dans son mémoire⁽²²²⁾, il relatait les expériences de Courtois et indiquait quelques-unes des propriétés physiques et chimiques de l'iode. En terminant, il faisait connaître l'opinion de Gay-Lussac qui regardait l'iode comme un élément analogue au chlore. Gay-Lussac avait en effet déjà entrepris toute une série de recherches sur cette intéressante question et, dès le début, avait établi la nature simple de l'iode. Ses travaux firent l'objet de plusieurs notes⁽²²³⁾, et surtout d'un remarquable mémoire qui

et E. Roos. Z. physiol. Chem. 21-481-1896. — ⁽²²¹⁾ Chem. Ind., p. 411 et 161-1898. — ⁽²²²⁾ Courtois et Clément. An. Ch. (1) 88-504-1815. — ⁽²²³⁾ Gay-Lussac. Mon. du 12 décembre 1815. An. Ch. (1)-88-511 et 519-1815; Mém. Ac. Sc. (1)-14-124-1815 et 14-175-1815; Journal de

parut dans les *Annales de Chimie* en 1814⁽²²⁴⁾. Au moment même où Gay-Lussac commençait ses premiers travaux, Humphry Davy⁽²²⁵⁾, alors de passage à Paris, reçut d'Ampère une petite quantité d'iode. Il fit immédiatement un certain nombre d'essais qui lui permirent d'arriver à des conclusions identiques à celles de Gay-Lussac.

Il faut encore citer parmi les travaux importants de cette première période de l'histoire chimique de l'iode, les recherches de Vauquelin⁽²²⁶⁾, sur les propriétés de l'iode, et celles de Gauthier de Claubry et Colin⁽²²⁷⁾ sur l'action de l'iode sur les corps organiques. Ces derniers découvrirent l'iodure d'amidon, qui devait fournir, dans la suite, l'une des plus sensibles réactions analytiques de ce corps simple.

Le nom d'iode donné au nouvel élément à cause de la couleur de sa vapeur (ἰώδης, violet) a été proposé par Gay-Lussac, ainsi que l'indiquent les deux passages suivants pris le premier dans un mémoire de Davy⁽²²⁸⁾, le second dans un mémoire de Gay-Lussac⁽²²⁹⁾ : « On a proposé, en France, le nom iode pour cette nouvelle substance, et cela d'après sa couleur dans l'état gazeux; ce nom vient du grec ἰώδης, violet... etc... » ; et : « La nouvelle substance, à laquelle on pourrait donner le nom d'iode, possède, etc... ».

Préparation. — 1° **Extraction de l'iode des varechs.** — Ce procédé important est utilisé sur les côtes de la France et de l'Angleterre. Il consiste en une incinération préalable des varechs, qui se fait encore dans beaucoup d'endroits sous la forme d'une simple combustion des plantes séchées, mises en tas. Le produit résultant de cette combustion est à demi fondu, d'une couleur grise; on le désigne parfois sous le nom de kelp ou salin. Il est constitué par une partie insoluble, 50 à 55 pour 100 environ, comprenant surtout du carbonate, du phosphate et du silicate de calcium, de la magnésie et du carbonate de magnésie, et une partie soluble dans l'eau dont les principaux constituants sont les chlorures de potassium et de sodium, les sulfates, carbonates, phosphates, sulfures, sulfites, hyposulfites et cyanures de ces mêmes métaux. Le kelp ou salin de varech est lessivé à froid, et la dissolution obtenue est soumise à l'évaporation. Pendant cette concentration, on isole successivement les dépôts suivants : chlorure de sodium, sulfate de potassium et chlorure de potassium.

Les eaux mères sont ensuite traitées par l'acide chlorhydrique, qui produit un dépôt de soufre et un dégagement d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux. Finalement l'iode est précipité soit par le chlore, en s'arrêtant avant la mise en liberté du brome, soit en traitant par un poids déterminé de chlorate de potassium qui dégage, au contact de l'acide chlorhydrique antérieurement ajouté, le chlore nécessaire à la précipita-

Physique. 77-456-1813. — ⁽²²⁴⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. 91-5-1814. — ⁽²²⁵⁾ HUMPHRY-DAVY. An. Ch. (1)-88-322-1813; 92-89-1814; Journal Physique. 77-456-1813; Mém. Ac. Sc. (1)-14-124-1813 et 14-173-1815. — ⁽²²⁶⁾ VAUQUELIN. An. Ch. (1)-90-206-1814. — ⁽²²⁷⁾ GAULTIER DE CLAUBRY et COLIN. An. Ch. (1)-90-87-1814. — ⁽²²⁸⁾ HUMPHRY-DAVY. An. Ch. (1)-92-115-1814. — ⁽²²⁹⁾ GAY-

tion de l'iode. Cette marche des opérations, qui est généralement suivie dans les usines du littoral français, peut être représentée par le schéma suivant :

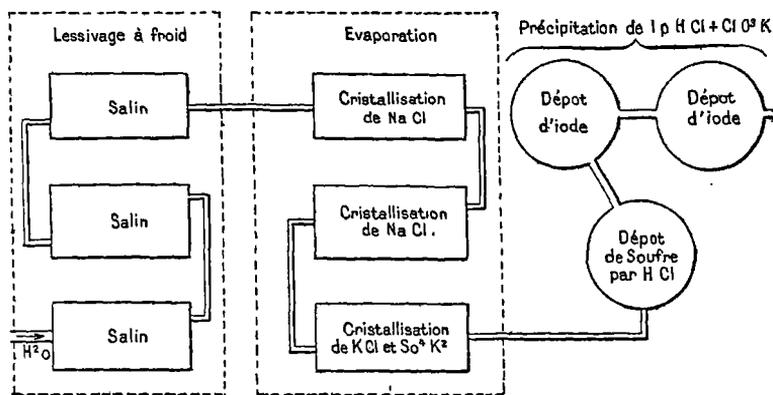


Figure schématique.

L'iode précipité est séparé des impuretés et de la majeure partie de l'eau qu'il renferme, par distillation dans des vases cylindriques en grès, qui sont mis en communication avec d'autres vases en grès de même forme servant de condensateurs et refroidis par de l'eau. On utilise aussi, pour cette opération, des chaudières de fonte munies d'un couvercle en plomb et communiquant avec une série d'allonges en poterie.

La teneur en iode des cendres de varechs est variable suivant les espèces employées; les fucus rejetés sur le rivage et provenant des bas-fonds sont plus riches en iode que les fucus récoltés sur la côte. La richesse en iode dépend aussi de la saison pendant laquelle les plantes ont été récoltées⁽²⁵⁰⁾ et aussi du mode d'incinération employé.

Les différentes variétés de fucus renferment de 100 grammes à 30 kilogrammes d'iode par 1000 kilogrammes de cendres. En réalité, par un choix judicieux, on obtient de 7 à 10 kilogrammes d'iode par 1000 kilogrammes de cendre et le plus généralement on ne dépasse guère 5 kilogrammes à 5^{kg},500.

Des cendres, obtenues avec des goémons verts à leur sortie de l'eau, ont donné les proportions suivantes de sels solubles, d'iode et de matières insolubles :

Sels solubles	54 »	48 »	62 »	56 »	68 »
Iode	0,75	1,06	1,15	1,25	1,50
Résidus insolubles	45,27	50,94	36,85	42,75	50,70

Nous devons ces chiffres à l'obligeance de M. Levasseur, directeur de l'usine du Conquet (Finistère).

LUSSAC. *Ann. Ch.* (1)-**88**-311-1815. — (250) THIÉRCÉLIN. *B. Soc. Ch.* (2)-**33**-559-1880. ✓

Des analyses de varechs et de cendres de varechs ont été en outre publiées par Marchand⁽²³¹⁾, Witting⁽²³²⁾, Malaguti, Durocher et Sarzeaud⁽²³³⁾, Stanford⁽²³⁴⁾, Knauss⁽²³⁵⁾, Golfier-Besseyre⁽²³⁶⁾, Wallace⁽²³⁷⁾, Brown⁽²³⁸⁾, Lamont⁽²³⁹⁾.

L'incinération des varechs en tas présente quelques inconvénients, notamment la volatilisation d'une partie notable de l'iode et des alcalis : aussi a-t-on proposé un certain nombre de modifications ayant pour but d'éviter ces pertes. Tissier⁽²⁴⁰⁾, Krafft⁽²⁴¹⁾ et Laurot⁽²⁴²⁾ font une véritable carbonisation des varechs dans des cornues et recueillent les produits volatils (goudrons, huiles, composés ammoniacaux, etc....). Stanford⁽²⁴³⁾ dessèche les varechs à l'air, puis les agglomère par compression et les calcine ensuite dans des cornues semblables aux cornues à gaz. Moride évite le transport des varechs et effectue l'incinération sur place à l'aide de fours portatifs⁽²⁴⁴⁾. Wallace⁽²³⁷⁾ prépare une sorte d'extrait aqueux qu'il incinère ensuite. Enfin, certains auteurs ont cherché à éviter toute calcination ; c'est ainsi que Kemp⁽²⁴⁵⁾ soumet les varechs à l'action d'une presse hydraulique après les avoir laissés fermenter. L'iode et les sels de potassium sont ensuite extraits du liquide ainsi obtenu. Wetzig⁽²⁴⁶⁾, Pellieux et Allary⁽²⁴⁷⁾ proposent des procédés à peu près semblables. Harlaud⁽²⁴⁸⁾ isole l'iode en faisant macérer les varechs avec de l'eau de chaux.

De nombreuses modifications ont été également proposées dans la façon de précipiter ou de séparer l'iode des eaux mères.

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, le chlore gazeux et le chlore, provenant de l'addition de chlorate de potassium aux eaux mères chlorhydriques, sont généralement employés pour la précipitation de l'iode dans les usines françaises. On a utilisé parfois l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse^(249 à 251). Moride⁽²⁴⁴⁾ précipite l'iode au moyen de l'acide nitrique ; Pellieux et Masé-Launay⁽²⁵²⁾ préfèrent les vapeurs nitreuses ; Luchs⁽²⁵³⁾, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium. L'emploi du perchlorure de fer a été proposé par Wagner⁽²⁵⁴⁾ et par Lauroy et Beilstein⁽²⁵⁵⁾. La précipitation, à l'état d'iodure cuivreux, par le sulfate de cuivre en présence d'un réducteur, a été préconisée par

⁽²³¹⁾ MARCHAND. J. Pharm. Ch. 2-276-1865. — ⁽²³²⁾ E. WITTING. Encyclopédie Frémy. 2-626. — ⁽²³³⁾ MALAGUTI, DUROCHER et SARZEAUD. An. Ch. Ph. (3)-28-120-1850. — ⁽²³⁴⁾ STANFORD. Rapport sur l'Exposition de Londres. 1862. — ⁽²³⁵⁾ KNAUSS. B. Ac. Petersh. 41-305-1860. — ⁽²³⁶⁾ GOLFIER-BESSEYRE. An. Ch. Ph. (3)-33-14-1851. — ⁽²³⁷⁾ WALLACE. Brit. Assoc. Reper. (2)-88-1859. — ⁽²³⁸⁾ BROWN. J. prakt. Chem. 58-252-1855. — ⁽²³⁹⁾ LAMONT. Chimie technologique. Wagner. — ⁽²⁴⁰⁾ TISSIER. Traité de chimie technologique de Knapp. 2-598. — ⁽²⁴¹⁾ KRAFFT. Traité de chimie technologique de Knapp. 2-598. — ⁽²⁴²⁾ LAUROT. Traité de chimie technologique de Knapp. 2-598. — ⁽²⁴³⁾ STANFORD. Rapp. Exposition Londres, 1862, par Hoffmann, et B. Soc. Ch. (2)-15-500-1871. — ⁽²⁴⁴⁾ MORIDE. C. R. 62-1002-1866. — ⁽²⁴⁵⁾ KEMP. Jahrsb. 316-1855. — ⁽²⁴⁶⁾ WETZIG. Polyt. J. Dingler. 234-216-1879. — ⁽²⁴⁷⁾ PELLIEUX et ALLARY. B. Soc. Ch. 34-197 et 627-1880. — ⁽²⁴⁸⁾ HARLAUD. Polyt. J. Dingler. 222-400-1876. — ⁽²⁴⁹⁾ WOLLASTON. J. chem. Ph. Schweig. 40-465-1814. — ⁽²⁵⁰⁾ WHITELAW. An. Ph. Chem. Pogg. 39-199-1856. — ⁽²⁵¹⁾ KRIEG. Polyt. J. Dingler. 154-374-1859. — ⁽²⁵²⁾ PELLIEUX et MASE-LAUNAY. B. Soc. Ch. (2)-18-44-1872. — ⁽²⁵³⁾ LUCHS. Jahrsb. 151-1861. — ⁽²⁵⁴⁾ WAGNER. Würtzburg. Naturw. Zeit. (2)-1-04-1860. — ⁽²⁵⁵⁾ LAUROY et BEILSTEIN.

Soubeyran⁽²⁵⁶⁾, qui utilise le fer comme réducteur, et par Persoz⁽²⁵⁷⁾, qui produit la réduction au moyen de l'anhydride sulfureux. Enfin, Paraf et Wanklyn⁽²⁵⁸⁾ proposent de chauffer, sur des plaques de plomb, les varechs desséchés avec un mélange de soude et de potasse caustiques. Il se forme des oxalates et des acétates alcalins. Après séparation de l'acide oxalique à l'état d'oxalate de calcium, la dissolution est traitée en vue d'en extraire le brome et l'iode.

2° Extraction de l'iode des nitrates du Chili. — La proportion d'iode que renferment les nitrates de sodium naturels de l'Amérique du Sud est de 0,059 à 0,175 pour 100. Cet iode serait à l'état d'iodures et d'iodates, d'après Jacquelin⁽²⁵⁹⁾. Suivant Guyard⁽²⁶⁰⁾, l'iode existerait dans les nitrates sous forme d'iodate de potassium et de periodate de sodium, et, suivant Grüneberg⁽²⁶¹⁾, il se trouverait à l'état d'iodure double de magnésium et de sodium.

Avant d'être livré au commerce, le nitrate de sodium est soumis à une ou plusieurs cristallisations. L'iode s'accumule ainsi dans les eaux mères, puis il est précipité généralement à l'état d'iodure cuivreux par le sulfate de cuivre en présence d'un réducteur (sulfate ferreux, sulfure de calcium⁽²⁶²⁾ ou bisulfite de sodium). L'iodure cuivreux est souvent transformé directement en iodure de potassium. La précipitation de l'iode des eaux mères, qui, d'après Langbein⁽²⁶³⁾, en renfermeraient 2^{gr},75 à 4^{gr},8 par litre, peut être produite au moyen du sulfite de sodium⁽²⁶⁵⁾ ou des produits nitreux résultant de la déflagration du nitre avec le charbon⁽²⁶⁴⁾ ou encore par voie électrolytique⁽²⁶⁵⁻²⁶⁶⁾.

L'iode brut précipité renferme 80 à 85 pour 100 d'iode, 6 à 10 pour 100 d'eau et 5 à 10 pour 100 de produits non volatils. Sticht⁽²⁶⁷⁾ admet seulement 50 pour 100 d'iode réel.

3° Extraction de l'iode des phosphates naturels. — On a tenté d'extraire l'iode qui se rencontre dans certains phosphates naturels et qui se dégage lors de la transformation de ces derniers en superphosphates. Des dispositifs permettant la condensation plus ou moins parfaite de cet iode ont été décrits par Thiercelin⁽²⁶⁸⁾ et par Thibault⁽²⁶⁹⁾.

4° Extraction de l'iode des résidus de laboratoire. — Dans la plupart des cas, il suffit de transformer l'iode en iodures alcalins solubles en traitant les résidus iodés par une solution concentrée d'alcalis ou de carbonates alcalins, ou bien encore, en soumettant à une sorte de frittage au rouge sombre les résidus desséchés et alcalinisés. Beilstein⁽²⁷⁰⁾, par

Polyt. J. Dingler **192**-172-1869; **211**-74-1874. — ⁽²⁵⁶⁾ SOUBEYRAN. J. Pharm. Ch. **13**-421-1848. — ⁽²⁵⁷⁾ PERSOZ. J. Pharm. Ch. **12**-105-1847. — ⁽²⁵⁸⁾ PARAF et WANKLYN. B. Soc. Ch. (2)-**7**-89-1867. — ⁽²⁵⁹⁾ JACQUELIN. B. Soc. Enc. **54**-652-1855. — ⁽²⁶⁰⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-**22**-60-1874. — ⁽²⁶¹⁾ GRÜNEBERG. Encyclopédie Frém. **2**-651. — ⁽²⁶²⁾ LOIRE et WEISSFLOG. Polyt. J. Dingler **243**-48-1882. — ⁽²⁶³⁾ LANGBEIN. Polyt. J. Dingler **231**-375-1879. — ⁽²⁶⁴⁾ THIERCELIN. B. Soc. Ch. (2)-**11**-186-1869. — ⁽²⁶⁵⁾ PARKER et ROBINSON. Electrician. **23**-544. — ⁽²⁶⁶⁾ LUCKOW. Z. anal. Chem. **1**-1880. — ⁽²⁶⁷⁾ STICHT. Z. Chem. Ph. Math. **533**-1869. — ⁽²⁶⁸⁾ THIERCELIN. B. Soc. Ch. (2)-**22**-455-1874. — ⁽²⁶⁹⁾ THIBAUT. C. R. **79**-584-1874. — ⁽²⁷⁰⁾ BEILSTEIN. Jahrb. **528**-1870. — ⁽²⁷¹⁾ HENRY. Ber.

exemple, recommande l'emploi d'une solution de carbonate de soude en excès, qui transforme l'iode en un mélange d'iodure et d'iodate de sodium. Après filtration et évaporation, le résidu est calciné assez fortement jusqu'à ce qu'il devienne blanc. On reprend par l'eau et l'acide sulfurique, et l'iode est précipité par addition d'acide nitrique ou de nitrate de soude.

Les iodures insolubles, tels que les iodures de plomb, de mercure, peuvent être transformés en iodures solubles par le fer ou le zinc. La solution d'iodure de fer ou d'iodure de zinc obtenue est traitée ensuite par un réactif approprié pour en précipiter l'iode⁽²⁷¹⁾. Nous ajouterons que l'iode peut être libéré des iodures alcalins par calcination avec du kaolin au rouge sombre⁽²⁷²⁾.

Procédés généraux de préparation. — L'iode peut être isolé de ses combinaisons dans de nombreuses réactions dont les principales sont :

1° Action du fluor, du chlore ou du brome, non en excès, sur un iodure.

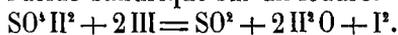
2° Action d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique sur un iodure.



3° Décomposition d'un iodure par l'acide nitrique concentré :



4° Action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide iodhydrique et par suite action de l'acide sulfurique sur un iodure.



5° Action de l'oxygène et des oxydants sur les iodures à des températures plus ou moins élevées.

6° Action de quelques perchlorures sur les iodures.



Purification. — L'iode brut renferme une assez forte proportion d'impuretés, qui atteint parfois 25 pour 100. Ces impuretés sont principalement des sels, du chlorure, du bromure d'iode et de l'eau. Par une ou deux sublimations, on obtient une première purification qui fournit l'iode sublimé du commerce. Hertkorn⁽²⁷⁵⁾ a décrit un appareil simple qui permet de sublimer et de recueillir ensuite facilement l'iode. Mais la sublimation est insuffisante pour la purification parfaite de l'iode.

Stass⁽²⁷⁴⁾ a donné deux procédés pour la préparation de l'iode pur. Dans le premier, on prépare une dissolution saturée d'iode dans un mélange à parties égales d'iodure de potassium et d'eau. On ajoute ensuite, au liquide, une quantité d'eau suffisante pour obtenir un trouble permanent, sans toutefois précipiter la totalité de l'iode; après repos, on sépare

chem. Gesell. 599-1869. — ⁽²⁷²⁾ GORGEU. C. R. 102-1164-1886. — ⁽²⁷⁵⁾ HERTKORN. Chem. Zeit. 16-795-1892. — ⁽²⁷⁴⁾ STASS. Mém. Ac. Belg. 35-156-1875. — ⁽²⁷³⁾ MARIGNAC. Bibl. Genève. 547 et

le précipité par décantation. L'iode est lavé avec soin et distillé dans un courant de vapeur d'eau. Il est desséché ensuite sous une cloche en présence d'azotate de calcium sec. Enfin, pour enlever toute trace d'acide iodhydrique et d'eau, on sublime l'iode après l'avoir mélangé avec 5 pour 100 de son poids de baryte anhydre. Le second procédé, décrit par Stass, comprend d'abord la transformation de l'iode en iodure d'azote à l'aide d'une dissolution d'ammoniaque concentrée. L'iodure est lavé avec cette solution ammoniacale concentrée qui doit rester incolore, puis lavé à l'eau froide. L'iodure d'azote humide est additionné de 10 fois son poids d'eau et maintenu à la température de 50 à 60° au bain d'eau. Dans ces conditions, sa décomposition est assez régulière; lorsqu'elle paraît terminée, on chauffe à 100° pour détruire les dernières traces d'iodure.

L'iode obtenu est lavé et distillé comme dans le cas précédent. Marignac⁽²⁷⁵⁾ purifie l'iode en le transformant en acide iodique qu'il réduit ensuite.

Millon⁽²⁷⁶⁾ traite une partie d'iodure de potassium par un excès de chlore, de manière à redissoudre l'iode précipité; puis, par addition de 3 parties d'iodure de potassium, il obtient une nouvelle précipitation d'iode qu'il lave et dessèche avec soin. Musset⁽²⁷⁷⁾ fond l'iode sous une solution très concentrée d'iodure de potassium. D'après Meincke⁽²⁷⁸⁾, la sublimation de l'iode en présence de l'iodure de potassium n'est efficace que si l'on répète plusieurs fois l'opération. Cet auteur a donné un procédé de purification par fusion sous une solution concentrée de chlorure de calcium, et un autre consistant à précipiter l'iode, au moyen de l'acide sulfureux, d'un mélange d'iodure et d'iodate de potassium préalablement purifiés. L'iode est séché sur l'acide sulfurique puis sublimé en présence d'une petite quantité de baryte caustique. Wittstein⁽²⁷⁹⁾ et Herzog transforment l'iode en iodure de cyanogène facile à purifier, qu'ils décomposent ensuite. Bevan Leau et W. H. Whatmogle⁽²⁸⁰⁾ préparent de l'iodure cuivreux pur, qu'ils soumettent à l'action de l'air sec à chaud pour en libérer l'iode. L. L. de Koninck fait agir par voie sèche le bichromate de potassium sur l'iodure de potassium⁽²⁸¹⁾. Enfin A. Ladenburg⁽²⁸²⁾ prépare de l'iodure d'argent à l'aide d'iodure de potassium pur. Cet iodure d'argent est laissé en contact pendant 24 heures avec de l'ammoniaque concentrée. Le rapport des solubilités de l'iodure et du chlorure d'argent dans l'ammoniaque est de 1 à 1000. On lave avec la solution d'ammoniaque, et l'on cesse le lavage lorsque la quantité de matière dissoute dans 100 parties de dissolvant devient constante et égale à 0,0045. L'iode pur est séparé en réduisant l'iodure d'argent par le zinc et l'acide sulfurique. On distille dans la vapeur d'eau et l'on des-

350-1845. — (276) MILLON. An. Ch. Ph. (3)-9-401-1845. — (277) MUSSET. Pharm. Cent.-Halle, N. F. 11-230-1891. — (278) MEINCKE. Chem. Zeit. 1219 et 1230-1892. — (279) WITTSTEIN. Polyt. J. Dingler. 200-310-1871. — (280) BEVAN LEAU et W. H. WHATMONGLE. Proc. chem. Soc. 148-5-1898. — (281) L. L. DE KONINCK. Bull. Ass. belge des Chim. 17-14-1905 — (282) A. LADENBURG. Ber. chem.

sèche sur le chlorure de calcium. L'iode sec est peu hygroscopique. Il ne prend pas plus de 0,1 pour 100 d'humidité, que l'acide sulfurique enlève entièrement ⁽²⁸⁵⁾.

Propriétés physiques. — 1° Iode solide. — L'iode est un corps solide, d'un gris d'ardoise, doué d'un certain éclat; toutefois, lorsqu'il est précipité ou qu'il provient de la décomposition de produits iodés tels que l'iodure d'azote, il paraît noir. Sous une très faible épaisseur, il possède une coloration rouge ⁽²⁸⁴⁾.

L'iode cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit. Les cristaux présentent le plus souvent l'aspect de tables rhomboïdales aplaties ^(285 à 289).

$D_{17} = 4,948$ (Gay-Lussac) ⁽²⁹⁰⁾. $D_{40,5} = 4,917$. $D_{60} = 4,886$. $D_{70,6} = 4,857$. $D_{80,8} = 4,841$. $D_{107} = 4,825$ (Billet) ⁽²⁹¹⁾. $D_c = 4,955$ (A. Ladenburg) ⁽²⁹¹⁾. $D_{148,5} = 5,706$ (W. Ramsay et Drugman) ⁽²⁹⁵⁾. Le volume spécifique peut être représenté par 26 ou 27 (Schalfejn) ⁽²⁹⁴⁾.

Coefficient de dilatation, $\alpha = 0,000255$ (Billet).

La chaleur spécifique de l'iode solide est, d'après Regnault ⁽²⁹³⁾, 0,05412 de 9° à 98°. Chaleur spécifique moléculaire : 15,7.

L'iode se dissout dans l'eau en lui communiquant une teinte brun jaunâtre. La solution renfermerait, d'après Gay-Lussac ⁽²⁹⁶⁾, 1 partie d'iode pour 7000 parties d'eau; 1 partie d'iode pour 5524 parties d'eau, de 10 à 12° (Wittstein) ⁽²⁹⁷⁾, 1 partie pour 6582 parties d'eau à 6,5 (Dossios et Weith) ⁽²⁹⁸⁾.

Suivant Dietze ⁽²⁹⁹⁾, la solubilité serait de 1/3750 à 15° et de 1/5500 à la même température si l'eau a été préalablement chauffée; à 50° la solubilité serait de 1/2200. Il est à remarquer que le dissolvant et le corps dissous possèdent, à la température ordinaire, une ten-ion de vapeur appréciable; dès lors, il se produit un phénomène d'entraînement et le liquide s'appauvrit lentement en iode. Wernecke ⁽³⁰⁰⁾ ne regarde pas ce liquide comme une véritable solution. Un certain nombre de corps solubles dans l'eau lui communiquent la propriété de dissoudre des quantités très notables d'iode. Ainsi ce métalloïde est beaucoup plus soluble dans les solutions de sels métalliques que dans l'eau pure. Il y a souvent *solution et combinaison*.

Les solutions d'iodures alcalins ^(301 à 305) et d'iodures alcalino-terreux,

Gesell. 35-1256-1902. — ⁽²⁸⁵⁾ MEINECKE, Chem. Zeit. 16-1126-1892. — ⁽²⁸⁴⁾ SCHULZE-SERLACK, An. Ph. Chem. Pogg. 140-354-1870. — ⁽²⁸³⁾ GAY-LUSSAC, An. Ch. (1)-91-6-1814. — ⁽²⁸⁸⁾ WOLLASTON, An. Phil. 5-257-1815. — ⁽²⁸⁷⁾ MITSCHERLICH, An. Ch. Ph. (5)-46-501-1856. — ⁽²⁸⁸⁾ MARCHAND, An. Ph. Chem. Pogg. 31-540-1854. — ⁽²⁸⁹⁾ MARIIGNAC, Recherches sur les formes cristallines de quelques composés. Genève, 1855. — ⁽²⁹⁰⁾ GAY-LUSSAC, An. Ch. (1)-91-7-1814. — ⁽²⁹¹⁾ BILLET, Inst. 202-1855. — ⁽²⁹⁵⁾ W. RAMSAY et J. DRUGMAN, J. Chem. Soc. 77-1228-1900. — ⁽²⁹⁴⁾ SCHALFEJLN, Jahresh. 85-1-47-1885. — ⁽²⁹⁸⁾ REGNAULT, An. Ch. Ph. (3)-26-286-1849. — ⁽²⁹⁶⁾ GAY-LUSSAC, An. Ch. (1)-91-7-1814. — ⁽²⁹⁷⁾ WITTSTEIN, Jahresh. 125-1857. — ⁽²⁹⁸⁾ DOSSIOS et WEITH, Jahresh. Techn. 379-1869. — ⁽²⁹⁹⁾ DIETZE, Pharm. Z. 43-290-1898. — ⁽³⁰⁰⁾ WERNECKE, Naturw. Wochsch. 4-141. — ⁽³⁰¹⁾ G. GORE, Proc. Roy. Soc. 45-440-1889. — ⁽³⁰²⁾ NOYES et SEIDENSTICKER, J. am. chem. Soc. 21-217. — ⁽³⁰⁵⁾ SCHAER, Viertel-J. prakt. Pharm. 21-528. — ⁽³⁰⁶⁾ BERTHELOT, Thermochimie 57-1897.

Les solutions de gaz iodhydrique sont d'excellents dissolvants de l'iode.

Solubilité de l'iode dans les solutions d'iodure de potassium.
(Dossios et Weith)⁽²⁹⁸⁾.

DENSITÉ DE LA SOLUTION A 70,9	KI %	I %
1,0254	1,802	1,175
1,0455	3,159	2,505
1,0668	4,628	3,645
1,0881	5,955	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,603	7,568
1,1637	10,056	8,877
1,1893	11,054	9,949
1,2110	11,895	11,182
1,2293	12,643	12,060

L'iode est soluble dans un très grand nombre de liquides organiques, notamment dans les carbures d'hydrogène saturés gras ou cycliques, dans beaucoup d'alcools mono- ou polyatomiques, dans les éthers oxydés, dans un grand nombre d'éthers-sels, dans la plupart des anhydrides et des acides organiques, etc....

Quelques chaleurs de dissolution ont été déterminées :

I ² solide + n KI étendu	— 260cal ⁽³⁰⁵⁾
n CS ₂	— 4800cal ⁽³⁰⁶⁾
n CCl ₄	— 5800cal
n CHCl ₃	— 6000cal
n C ² H ⁶ O	— 1720cal
n (C ² H ⁵) ₂ O	— 1540cal
n C ⁶ H ⁶	— 6100cal ⁽³⁰⁷⁾

Les solutions d'iode présentent des couleurs différentes, suivant la nature des dissolvants : on peut les classer en deux groupes, les solutions violettes et les solutions brunes. Nous reviendrons plus loin sur les relations qui existent entre ces colorations et l'état moléculaire de l'iode dissous.

Les dissolvants les plus usités sont l'alcool éthylique, l'éther ordinaire, la benzine, le chloroforme⁽³⁰⁸⁾, le tétrachlorure de carbone.

L'iode est soluble dans certaines huiles⁽³⁰⁹⁾. 100 parties de glycérine dissolvent 1 partie d'iode (Farley)⁽³¹⁰⁾. L'étude de la solubilité de l'iode, au point de vue du partage entre deux dissolvants, a été faite par Berthelot et Jungfleisch⁽³¹¹⁾ pour les mélanges d'eau et le sulfure de carbone, et pour d'autres liquides par Ludwig Bruner⁽³¹²⁾, A. Jakowkin⁽³¹³⁾ et Kalmann⁽³¹⁴⁾; Eilsart⁽³¹⁵⁾ préconise l'iode pour l'absorption des vapeurs de sulfure de carbone.

A la température de — 94°, 100 grammes de solution sulfo-carbonique

— ⁽³⁰⁶⁾ OGIER. C. R. 91-924-1880. — ⁽³⁰⁷⁾ PICHERING. J. chem. Soc. 53-865-1888. — ⁽³⁰⁸⁾ DUNCAN. J. chem. Soc. A-769-1892. — ⁽³⁰⁹⁾ GRENEL. Ar. der Pharm. (2)-23-431-1885. — ⁽³¹⁰⁾ FARLEY. Moniteur scientifique. (3)-9-685. — ⁽³¹¹⁾ BERTHELOT et JUNGFLEISCH. C. R. 69-538-1869. — ⁽³¹²⁾ LUDWIG BRUNER. Z. ph. Chem. 26-145-1898. — ⁽³¹³⁾ A. JAKOWKIN. Z. ph. Chem. 18-584-1895. — ⁽³¹⁴⁾ KALMANN. J. chem. Soc. A-618-1887. — ⁽³¹⁵⁾ ARNOLD

renferment 0^{gr},378 d'iode (Arctowski)⁽⁵¹⁶⁾. La solubilité de l'iode dans les gaz comprimés a été observée par Villard⁽⁵¹⁷⁾ et par Brown⁽⁵¹⁸⁾. L'iode se diffuse dans le gaz carbonique comprimé et lui communique une coloration violette intense.

En lumière polarisée, les solutions transparentes d'iode dans l'éther paraissent noires ou brunes suivant les directions⁽⁵¹⁹⁾. De nombreuses recherches ont été faites sur la réfraction de la lumière dans les solutions d'iode^(520 à 527). Réfraction atomique = 24,2 et 24,5 (Gladstone), 25,01 (Zecchini).

Les solutions d'iode présentent un spectre un peu différent suivant la nature du dissolvant. La partie absorbée s'étend dans des limites variables, du rouge au bleu^(528 à 532).

Une solution sulfocarbonique d'iode très opaque, ne laissant plus passer de radiations lumineuses, est encore traversée par les radiations calorifiques obscures (Tyndall).

L'iode solide est mauvais conducteur de l'électricité, il peut développer de l'électricité par le frottement^(533 à 539).

A la température ordinaire, l'iode se vaporise lentement. Les tensions de vapeur de l'iode solide ont été données par Ramsay et Young⁽⁵⁴⁰⁾.

T	H EN MILLIMÈTRES	T	H EN MILLIMÈTRES
58,1	4,9	91,8	28,95
64,5	6,05	91,9	29,6
66,3	6,25	96,8	37,8
75,2	11,5	102,7	50,65
80,4	15,15	105,7	59,85
86,0	21,25	115,8	87,0

2° Iode liquide. — PF : 115°-115° (Stas)⁽⁵⁴¹⁾, 115°,6 (Regnault)⁽⁵¹²⁾, 114°,2 (Ramsay et Young)⁽⁵⁴⁰⁾, 116°,1 (A. Ladenburg)⁽⁵²²⁾. Coefficient de dilatation de l'iode à son point de fusion, 0,1682; de l'iode liquide, 0,000856 (Billet)⁽⁵⁰¹⁾. Chaleur de fusion : 11700^{cal} (Person)⁽⁵⁴⁶⁾.

EILSART. Chem. N. 52-184-1885. — ⁽⁵¹⁶⁾ ARCTOWSKI. C. R. 121-125-1895. — ⁽⁵¹⁷⁾ P. VILLARD. An. Ch. (7)-10-409-1897. — ⁽⁵¹⁸⁾ BROWN. Proc. Roy. Soc. 244-1898. — ⁽⁵¹⁹⁾ JORGENSEN. Ber. chem. Gesell. 2-460-1869. — ⁽⁵²⁰⁾ SCHRAEF. Jahreshb. 84-1865. — ⁽⁵²¹⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — ⁽⁵²²⁾ GLADSTONE. Jahreshb. 99-1867 et Proc. Roy. Soc. 42-401-1888. — ⁽⁵²³⁾ ZECCHINI. Gazzet. ch. ital. 22-II-592-1892. — ⁽⁵²⁴⁾ EDWARDS. Am. chem. J. 17-475-1895. — ⁽⁵²⁵⁾ TRAUDE. Ber. chem. Gesell. 30-I-42-1897. — ⁽⁵²⁶⁾ SULLIVAN. Z. ph. Chem. 28-525-1899. — ⁽⁵²⁷⁾ HURION. An. Sc. Ec. Norm. (5)-6-567-1877. — ⁽⁵²⁸⁾ COXROY. Jahreshb. 146-1876. — ⁽⁵²⁹⁾ ADNEY et FESTING. Proc. Roy. Soc. 34-480-1885. — ⁽⁵³⁰⁾ LIVEING et DEVAR. Chem. N. 47-121-1885. — ⁽⁵³¹⁾ KINDT. An. Ph. Chem. Pogg. 143-259-1871. — ⁽⁵³²⁾ H. RIGOLLOT. C. R. 112-58-1891. — ⁽⁵³³⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-91-8-1814. — ⁽⁵³⁴⁾ JOLLY. An. Ph. Chem. Pogg. 37-420-1856. — ⁽⁵³⁵⁾ EXNER. Sitz. Akad. Wien. II-84-511-1882. — ⁽⁵³⁶⁾ INGLIS. Phil. Mag. 7-441-1855; 8-12-191-1856. — ⁽⁵³⁷⁾ KNOX. Ph. Mag. 9-450-1856 et 16-188-1840. — ⁽⁵³⁸⁾ BEETZ. An. Ph. Chem. Pogg. 92-452-1854. — ⁽⁵³⁹⁾ REISS. An. Ph. Chem. Pogg. 64-52-1845. — ⁽⁵⁴⁰⁾ RAMSAY et YOUNG. J. chem. Soc. 49-455-1886. — ⁽⁵⁴¹⁾ STASS. B. Ac. Belg. 10-208-1860. — ⁽⁵⁴²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-46-257-1856. — ⁽⁵⁴⁶⁾ PERSON. Jahreshb. 72-1847-54; 56-1850. — ⁽⁵⁴⁷⁾ RICH-

Les tensions de vapeurs de l'iode liquide ont été déterminées par Ramsay et Young.

T	H EN MILLIMÈTRES	T	H EN MILLIMÈTRES
114,1	89,8	166,6	475
114,9	95,55	169,4	505,5
117,8	105,0	171,7	555,6
120,4	115,4	174,5	575,5
125,15	124,5	177,6	650,5
125,5	155,8	180,75	680,5
127,1	142,9	186,4	764,2

Richter a trouvé, pour la tension au point de fusion, 90 millimètres⁽³⁴⁷⁾.
L'iode fondu conduit faiblement l'électricité⁽³⁵⁶⁻³⁵⁷⁾.

5° Iode gazeux. — Sous l'action de la chaleur l'iode émet d'abondantes vapeurs violettes avant d'entrer en ébullition. PE : 180° (Gay-Lussac); au-dessus de 200° (Stass); 184°,55 (Ramsay et Young); 185°,05 (A. Ladenburg). Chaleur de vaporisation : 25950^{cal}, (Fabre et Silbermann)⁽³⁵⁰⁾. Température critique, au-dessus de 400° (Nadejkin)⁽³⁵¹⁾.

La densité théorique de la vapeur d'iode est 8,79. Les nombres trouvés par les différents expérimentateurs entre 250 et 600° sont compris entre 8,70 et 8,89. Ils correspondent par conséquent à la molécule I₂. Au delà de 600° la densité décroît et semble tendre, à partir de 1500°, vers la valeur correspondante à l'atome I. Sous l'action de la chaleur, la molécule I₂ subirait une dissociation^(352 à 365). D'après J. Thomson⁽³⁶⁴⁾, cette dissociation serait également produite par l'étincelle électrique; nous devons ajouter que Thiele⁽³⁶⁵⁾ combat cette conclusion.

Chaleur de dissociation : 28,5 (Dewar)⁽³⁶⁵⁾, (Sperber)⁽³⁶⁶⁾. Chaleur spécifique de la vapeur d'iode à pression constante, 0,05489; à volume constant, 0,02697. Rapport $\frac{C}{c} = 1,294$ (Strecker)⁽³⁶⁷⁾.

La vapeur d'iode possède une belle coloration violette. D'après Dewar⁽³⁶⁵⁾, la coloration est moins intense dans le vide que dans l'air ou les autres gaz. Le spectre d'absorption de la vapeur d'iode se compose

TER. Ber. chem. Gesell. 1057 et 1958-1886. — ⁽³⁵⁰⁾ FABRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-37-461-1855. — ⁽³⁵¹⁾ A. NADEJKIN. Jahresh. 1-158-1885. — ⁽³⁵²⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-50-170-1852. — ⁽³⁵³⁾ DÉVILLE et TROOST. An. Ch. Ph. (3)-58-295-1860. — ⁽³⁵⁴⁾ MEYER. Ber. chem. Gesell. 394-1880. — ⁽³⁵⁵⁾ MEYER et CRAFTS. Ber. chem. Gesell. 1010 et 1105-1880. — ⁽³⁵⁶⁾ V. MEYER et CRAFTS. C. R. 92-59-1881. — ⁽³⁵⁷⁾ TROOST. C. R. 91-54-1880; et 95-50-1882. — ⁽³⁵⁸⁾ BILTZ et MEYER. Ber. chem. Gesell. 22-725-1889. — ⁽³⁵⁹⁾ NAUMANN. Ber. chem. Gesell. 1050-1880. — ⁽³⁶⁰⁾ BINEAU. C. R. 49-799-1859. — ⁽³⁶¹⁾ SCHALL. Ber. chem. Gesell. 1490-1892. — ⁽³⁶²⁾ PERMAN. Proc. Roy. Soc. 45-1890. — ⁽³⁶³⁾ THIELE. Z. anorg. Chem. 1-277-1892. — ⁽³⁶⁴⁾ J. THOMSON. Proc. Roy. Soc. 42-343-1887. — ⁽³⁶⁵⁾ DEWAR. Proc. Roy. Soc. 241-1898. — ⁽³⁶⁶⁾ SPERBER. Z. anorg. Chem. 15-281-1897. — ⁽³⁶⁷⁾ STRECKER. An. Ph. Chem. Wiedm. 13-20-1881. — ⁽³⁶⁸⁾ WÜLLNER. Jahresh. 109-1865.

d'un certain nombre de bandes dans le bleu et dans le rouge. Le spectre d'émission comprend un grand nombre de raies brillantes dont les principales se trouvent dans le jaune et dans le vert⁽³⁶⁹⁻³⁷⁰⁾. La vapeur d'iode présente un phénomène remarquable de dispersion anormale, observée par Leroux⁽³⁸⁰⁾. La lumière rouge est réfractée plus fortement que la lumière violette.

Propriétés chimiques. — L'iode ne se combine pas directement à l'hydrogène, à la température ordinaire, même sous l'action de la lumière solaire. Sous l'influence de la chaleur, la combinaison de ces deux éléments se produit au-dessus de 200 degrés, avec formation d'un corps gazeux incolore, l'acide iodhydrique III. La vitesse de combinaison croît avec la température et la pression du mélange, mais la réaction est toujours limitée par la dissociation du gaz iodhydrique dans les conditions de l'expérience.

L'iode brûle au contact du fluor avec une flamme jaune verdâtre et en donnant d'épaisses fumées blanches de fluorure d'iode IF^5 (Moissan). Avec le chlore et le brome, la combinaison se produit également à froid. Le chlore fournit tout d'abord un protochlorure ICl qui, en présence d'un excès de chlore, se transforme en trichlorure ICl^3 . Le brome ne donne qu'un seul composé $I\text{Br}$.

L'iode est sans action sur l'oxygène, mais l'ozone le convertit en un mélange de composés oxygénés.

Le soufre se combine à l'iode et donne facilement l'iodure S^2I^2 ; au moyen de l'iode en excès et d'une solution de soufre dans le sulfure de carbone, on obtient un hexaiodure SI^6 . Le sélénium peut également donner, avec l'iode, par union directe les composés Se^2I^2 et Se^2I^4 , et le tellure, les iodures TeI^2 et TeI^4 .

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont transformés rapidement en iodures par l'action de l'iode dissous ou gazeux. Le phosphore fournit, suivant les proportions d'iode employé, les composés PI^2 , PI^3 et PI^5 , l'arsenic AsI^2 et AsI^3 , l'antimoine SbI^3 et SbI^5 , et le bismuth BiI^3 .

Le bore pur n'est pas attaqué par l'iode, même à la température de 1200 degrés. Au contraire le bore impur obtenu par le procédé de Deville fournit au rouge une petite quantité de triiodure de bore BoI^3 , vraisemblablement par suite de l'action de la vapeur d'iode sur les impuretés, principalement sur les borures alcalins (Moissan).

L'iode est sans action sur le carbone. Avec le silicium, il donne au rouge le tétraiodure SiI^4 .

Tous ces iodures de métalloïdes sont facilement volatils. En général ils

— (370) THALEN. An. Ph. Chem. Pogg. **139**-503-1870. — (371) LOMMFL. J. chem. Soc. A-765-1883. — (372) HASSELBERG. B. Ac. Petersbourg. **36**-17-1839. — (373) LIVEING et DEWAR. Chem. N. **47**-121-1883. — (374) KALKHNE. An. Phys. Chem. (2)-**65**-815-1898. — (375) TROWBRIDGE et RICHARDS. Am. J. Sc. **3**-117-1897. — (376) MURGHEN. An. Ph. Chem. Wiedm. **8**-822-1884. — (377) KONEN. An. Ph. Chem. II-**65**-257-1898. — (378) SALET. C. R. **74**-865-1872. — (379) CIAMICIAN. Sitz. Akad. Wien. II-**77**-839-1878. — (380) LEROUX. C. R. **55**-126-1862. —

se décomposent au contact de l'eau, mais ils peuvent être dissous, sans altération, dans un certain nombre de dissolvants anhydres, tels que le sulfure et le tétrachlorure de carbone.

L'iode s'unit directement soit à froid, soit à chaud, avec la plupart des métaux. Les iodures formés sont, dans beaucoup de cas, volatils; quelques-uns se détruisent au contact de l'eau; mais, le plus souvent, ils fournissent avec ce liquide des hydrates solubles cristallisables. L'iodure de plomb, l'iodure cuivreux, l'iodure d'argent, les iodures de mercure et l'iodure de palladium sont insolubles dans l'eau. Les chaleurs de formation des iodures sont inférieures à celles des chlorures et des bromures; aussi présentent-ils moins de stabilité. Ils sont plus facilement attaquables par l'oxygène que les chlorures et les bromures: seuls les iodures alcalins peuvent être fondus au contact de l'air sans altération sensible. Le fluor, le chlore, le brome les transforment en fluorures, chlorures ou bromures. Ils possèdent presque tous, comme ces derniers corps, la propriété de se combiner au gaz ammoniac. Enfin ils peuvent former un très grand nombre de composés doubles.

L'iode est sans action sur les hydracides gazeux des métalloïdes de la première famille, mais il se dissout en petites quantités dans ces gaz liquéfiés, en donnant des solutions violettes.

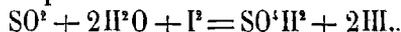
La plupart des autres composés hydrogénés des métalloïdes, sauf les carbures d'hydrogène, sont décomposés par l'iode avec mise en liberté d'acide iodhydrique et séparation du métalloïde ou de son iodure. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, la présence d'une trace d'eau est nécessaire. L'examen des chaleurs de formation montre en effet que l'iode ne peut déplacer le soufre de son hydracide.

L'action de l'iode sur ces mêmes composés à l'état liquide n'a guère été étudiée que pour l'ammoniac liquéfié. Il se forme un iodure d'azote ammoniacal AzI^3 . AzI^5 .

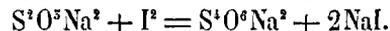
C'est le même composé qui paraît également prendre naissance dans l'action d'une solution ammoniacale sur l'iode pulvérisé.

Les composés oxygénés du chlore oxydent l'iode. L'acide chlorique le transforme en acide iodique. L'acide nitrique étendu le dissout, mais l'acide fumant le convertit en acide iodique. L'acide sulfurique fumant produit aussi une oxydation partielle de l'iode, en même temps qu'il se se forme un oxyiodure de soufre cristallisé.

L'anhydride sulfureux gazeux est sans action sur l'iode; liquéfié, il le dissout en donnant une solution violette. En présence de l'eau, l'iode se comporte comme un oxydant vis-à-vis de l'acide sulfureux, qu'il transforme en acide sulfurique.



Les sulfites neutres et les sulfites acides fournissent une réaction identique, les hyposulfites sont convertis en tétrathionates.



L'oxydation partielle de l'iode se produit également avec les solutions

des hydrates alcalins et alcalino-terreux qui fournissent un mélange d'iodures et d'iodates.

Les oxydes métalliques, facilement dissociables (oxyde d'argent, oxyde de mercure), et les oxydes alcalins sont attaqués par l'iode avec dégagement d'oxygène et formation de l'iodure correspondant.

ACTION DE L'IODE SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES. — L'iode ne fournit pas directement de composés de substitutions avec les carbures saturés. Avec les carbures éthyléniques il peut donner des composés d'addition; toutefois la fixation de l'iode est généralement plus difficile que celle du chlore ou du brome. Elle exige le concours de la lumière ou de la chaleur. A 100 degrés, l'acétylène s'unit lentement à l'iode en donnant $C^2H^2I^2$. Une solution sulfocarbonique d'iode réagissant sur ce carbure naissant, résultant de l'action de l'eau sur un carbure alcalino-terreux, donne le tétraiodoéthène, ou diiodoforme C^2I^4 , qui n'est autre que le protoiodure de carbone découvert par Moissan dans l'action de l'argent réduit sur le tétraiodure CI^4 .

L'iode ne fournit pas non plus directement de produits de substitution avec les carbures aromatiques, mais en présence d'acide iodique la substitution a lieu. Elle peut encore être réalisée en présence du chlorure d'aluminium.

A propos de l'action de l'iode sur les carbures aromatiques, nous ajouterons que la présence de ce métalloïde joue un rôle important dans la chloruration des carbures benzéniques substitués.

En effet, le chlore réagissant directement sur un carbure benzénique substitué, donne lieu, suivant les conditions de l'expérience, à un dérivé d'addition ou, principalement à chaud, à un dérivé chloré, provenant du remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène, par le nombre correspondant d'atomes de chlore, dans la chaîne latérale. En présence d'iode, la substitution a lieu, à froid ou à chaud, dans le noyau benzénique, donnant ainsi des produits chlorés analogues aux benzènes chlorés.

L'iode réagit sur les carbures camphéniques, mais la réaction est assez complexe. Le térébenthène, par exemple, est attaqué très violemment avec production de carbures benzéniques, notamment de cymène, d'hydrure de terpilène et d'iodures forméniques.

L'iode est soluble dans beaucoup d'alcools, sans donner lieu à une réaction immédiate; toutefois ces solutions s'altèrent lentement. L'alcool éthylique donne, avec l'iode, une solution brune; mais peu à peu, il se produit de l'acide iodhydrique et un certain nombre de produits iodés peu étudiés. En présence d'un alcali, cette solution donne de l'iodoforme CHI^3 .

L'action de l'iode sur les différents groupements fonctionnels des composés organiques est encore mal définie pour la plupart d'entre eux. Les phénols ne semblent pas donner directement de produits substitués. Les camphres traités par l'iode subissent une véritable déshydrogénation.

L'iode fournit, avec l'amidon, une réaction colorée très intense que l'on utilise fréquemment pour caractériser ce métalloïde. Cette belle coloration bleue, qui se produit seulement en présence de traces d'acide iodhydrique, est due à la formation d'un composé renfermant de 18 à 19 pour 100 d'iode et dont la constitution est encore incertaine. Ce corps se dissocie facilement, il se décolore par la chaleur, mais reprend sa coloration pendant le refroidissement. L'iode fournit avec l'érythro-dextrine une coloration rouge.

La solution aqueuse d'iode et la solution d'iode dans l'iodure de potassium précipitent un très grand nombre d'alcaloïdes, elles sont comprises parmi les réactifs généraux de ce groupe de composés organiques.

Propriétés physiologiques. — L'iode possède une odeur très irritante. Sa vapeur attaque rapidement les organes respiratoires et les yeux. Appliqué sur la peau sous forme de solution alcoolique (teinture d'iode), il produit une irritation locale, plus ou moins grande. Dès qu'il a été connu, l'iode a été conseillé comme un agent des plus efficaces pour le traitement du goître⁽³⁸¹⁾ et des affections scrofuleuses⁽³⁸²⁾. Au point de vue thérapeutique, il est surtout considéré comme antiscrofuleux, résolutif, rubéfiant, antisypilitique. Récemment, la découverte des composés iodés existant normalement dans l'organisme de l'homme et des animaux, a de nouveau appelé l'attention des savants sur l'importance du rôle physiologique de cet élément. Un grand nombre de recherches ont été faites concernant l'absorption et l'élimination de l'iode et de ses composés^(383 à 398).

États allotropiques. — On ne connaît pas de modification allotropique proprement dite de l'iode. Cependant, l'iode présente dans ses diverses solutions une condensation moléculaire différente, ainsi qu'il résulte des travaux de nombreux observateurs. Paterno et Nasini⁽³⁹⁹⁾, par des déterminations cryoscopiques faites avec l'acide acétique et la benzine, ont trouvé des nombres conduisant à admettre dans ces solutions un mélange de molécules I² et d'atomes I. Morris Lœb⁽⁴⁰⁰⁾, par la détermination de l'abaissement de force élastique de la vapeur d'après Raoult et Van t-Hoff, a obtenu pour l'iode dissous dans le sulfure de carbone des nombres compris entre les valeurs correspondant à I² et I³, et pour l'iode en solution étherée des nombres correspondant à la molécule I⁴. H. Gautier et

(381) COINDET. An. Ch. Ph. (2)-15-40-1820, 8-16-252 et 18-441-1821. — (382) LUGOL. An. Ch. Ph. (2)-42-502-1829. — (383) A. CHATIN. C. R. 36-652-1853. — (384) GANTER. Z. anal. Chem. 32-178 et 181-1893. — (385) L. LAPICQUE. C. R. Soc. Biol. 108-1892. — (386) H. ERDMANN. Z. Naturw. 69-47-1896. — (387) D. VITALI. An. di Farm. chim. 58-1898. — (388) H. WINTERNITZ. Z. physiol. Chem. 24-425-1898. — (389) P. A. LEVENE. Am. J. Physiol. 2-1898. — (390) F. GALLARD. C. R. 128-1117-1899. — (391) BOURCET. C. R. 129-769-1899. — (392) F. BLUM. Ar. Physiol. Pflüger. 77-70-1899. — (393) OSTWALD. Z. physiol. Chem. 27-24-1899. — (394) R. RÖSEL. Ar. Physiol. Pflüger. 77-22-1899. — (395) F. GALLARD. C. R. 130-858-1900. — (396) BARBERA. Ar. Physiol. Pflüger. 79-312-1900. — (397) BOURCET. C. R. 131-392-1900. — (398) ROBERT. Sitz. natur. Gesell. Rostock. 13-1901. — (399) PATERNO et NASINI. Gazzet. ch. ital. 18-179-1888. — (400) MORRIS LÖEB. Z. ph. Chem. 2-606-1888. — (401) H. GAUTIER et CHARPY. C. R. 110-189

Charpy⁽⁴⁰¹⁾ ont opéré avec quinze dissolvants différents. Ils ont observé que les colorations variaient du violet au brun : solutions violettes (sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, chloroforme); solutions rouges (benzine, bichlorure d'éthylène, bibromure d'éthylène); solutions rouge brun (toluène, bromure d'éthyle, paraxylène, iodure d'éthyle); solutions brunes (méthylbenzoïle, acide acétique, éther sulfurique, alcool, acétone).

Les spectres d'absorption de ces solutions varient aussi d'une façon continue. Des déterminations cryoscopiques, faites sur quelques-unes d'entre elles, ont montré que la molécule d'iode correspond à I² pour les solutions brunes et tend à se rapprocher pour les solutions violettes de la valeur I² qui correspond à la vapeur d'iode. Il est à remarquer avec Schultz-Sellak⁽⁴⁰²⁾ que les solutions violettes présentent précisément la coloration de la vapeur et les solutions brunes la coloration de l'iode solide sous une faible épaisseur. II. Gautier et Charpy⁽⁴⁰³⁾ ont, en outre, observé qu'à ces différences d'état moléculaire correspondait une modification dans les actions chimiques de l'iode. Une solution brune d'iode, agitée avec de l'amalgame de plomb, donne un précipité jaune d'iodure de plomb, tant qu'il existe du plomb combiné au mercure, tandis qu'une solution violette d'iode fournit avec ce même amalgame un précipité vert d'iodure mercurieux. En outre, les solutions brunes tendent à donner immédiatement avec le mercure de l'iodure mercurique, et les solutions violettes de l'iodure mercurieux.

Beckmann et Stock⁽⁴⁰⁴⁻⁴⁰⁵⁾ ont fait également, à l'aide de la cryoscopie, de très nombreuses déterminations du poids moléculaire de l'iode dans ses solutions. D'autre part les spectres d'absorption des solutions d'iode dans les liquides organiques les plus variés ont été observés par W. Vaubel⁽⁴⁰⁶⁾. Ces auteurs admettent aussi que l'iode possède dans les dissolutions violettes ou rouges une molécule semblable à celle de la vapeur. Nous ne pouvons que citer ici les importantes recherches physico-chimiques poursuivies sur ce même sujet par Leblanc et A. Noyes⁽⁴⁰⁷⁾, Eilhard Wiedemann⁽⁴⁰⁸⁾, Hertz⁽⁴⁰⁹⁾, Paterno et Peratoner⁽⁴¹⁰⁾, Gehrard Krüss et E. Thiele⁽⁴¹¹⁾, Welmans⁽⁴¹²⁾, Ed. Thiele⁽⁴¹³⁾, W. Ackroyd⁽⁴¹⁴⁾, G. Oddo et E. Serra⁽⁴¹⁵⁾, Nernst⁽⁴¹⁶⁾.

Caractères et analyse. — L'iode se reconnaît très facilement par son odeur et la belle coloration violette de sa vapeur. Il est d'ailleurs facile de le transformer en composés très caractéristiques, tels que

et 111-645-1890. — ⁽⁴⁰²⁾ SCHULTZ-SELLAK. *An. Ph. Chem. Pogg.* 140-354-1870. — ⁽⁴⁰³⁾ H. GAUTIER et CHARPY. *C. R.* 111-645-1890. — ⁽⁴⁰⁴⁾ ERNST BECKMANN. *Z. ph. Chem.* 5-76-1890. — ⁽⁴⁰⁵⁾ BECKMANN et STOCK. *Z. ph. Chem.* 17-107-1895. — ⁽⁴⁰⁶⁾ W. VAUBEL. *J. prakt. Chem.* (2)-63-581-1901. — ⁽⁴⁰⁷⁾ LEBLANC et A. NOYES. *Z. ph. Chem.* 6-385-1890. — ⁽⁴⁰⁸⁾ EILHARD WIEDEMANN. *An. Ph. Chem. Wiedm.* (2)-41-299-1890. — ⁽⁴⁰⁹⁾ J. HERTZ. *Z. ph. Chem.* 6-358-1890. — ⁽⁴¹⁰⁾ PATERNO et PERATONER. *Gazzet. ch. ital.* 21-110-1891. — ⁽⁴¹¹⁾ GERHARD KRÜSS et ED. THIELE. *Z. anorg. Chem.* 7-52-1894. — ⁽⁴¹²⁾ WELMANS. *Z. anal. Chem.* 33-457-1894. — ⁽⁴¹³⁾ ED. THIELE. *Z. ph. Chem.* 16-147-1895. — ⁽⁴¹⁴⁾ W. ACKROYD. *Chem. N.* 67-114-1893. — ⁽⁴¹⁵⁾ G. ODDO et E. SERRA. *Gazzet. ch. ital.* 29-II-343-1899. — ⁽⁴¹⁶⁾ NERNST. *Z. ph. Chem.* 6-16-1890. —

Iodoforme, l'iodure de cyanogène, l'iodure mercurique, que l'on peut soumettre à l'examen microscopique.

Ces essais peuvent être réalisés avec des quantités très faibles de matière. Par exemple, la production d'iodoforme se fera par l'addition d'une goutte de solution alcoolique de potasse à un petit fragment d'iode placé sur un verre de montre ou sur une lamelle porte-objet. Pour observer facilement l'iodure de mercure, on chauffera doucement une très petite quantité de la substance avec un petit globule de mercure dans un tube de verre de 2 à 3 millimètres de diamètre, fermé à l'une de ses extrémités. Il se formera un anneau jaune de petits cristaux que l'on observera au microscope. Frottés avec une tige de verre effilée, ils prendront la belle coloration rouge de l'iodure mercurique. Pour l'iodure de cyanogène, on utilisera un tube semblable, dans le fond duquel on placera également une très petite quantité de matière et l'on ajoutera du cyanure d'argent parfaitement desséché sur une hauteur de 1 centimètre environ. En chauffant ensuite légèrement, l'iodure de cyanogène viendra former, au-dessus du cyanure d'argent, un lacis de cristaux incolores, faciles à identifier. Sous forme de solution aqueuse, l'iode fournit avec l'empois d'amidon une coloration bleue très intense, disparaissant sous l'action de la chaleur et se produisant à nouveau pendant le refroidissement. Il y a lieu toutefois de rappeler que l'iode, absolument exempt de toute trace d'acide iodhydrique, ne fournit pas de coloration avec l'empois d'amidon, et qu'en outre, un certain nombre de composés organiques, notamment les substances réductrices, diminuent la sensibilité de cette réaction et peuvent même en empêcher la production.

Le dosage de l'iode libre peut s'effectuer très aisément par l'emploi de solutions titrées d'hyposulfite de sodium. Pour le dosage en poids, on transforme l'iode en iodure soluble soit par l'action d'une solution alcaline et calcination du mélange d'iodure et d'iodate obtenu, soit au moyen de la limaille d'un métal facilement attaquant : magnésium, zinc⁽⁴¹⁷⁾, fer, etc.... On précipite ensuite en liqueur faiblement azotique par une solution de nitrate d'argent. Le précipité d'iodure d'argent est recueilli, lavé par décantation ou sur filtre taré, puis pesé après dessiccation complète à l'étuve. On peut aussi incinérer le filtre et chauffer avec précaution les cendres et le précipité, dans un creuset de porcelaine taré, jusqu'à commencement de fusion.

Poids atomique. — La première détermination du poids atomique de l'iode fut réalisée par Gay-Lussac en 1814, en faisant la synthèse de l'iodure de zinc. Ce savant trouva ainsi pour l'iode un poids atomique égal à 125. En 1815, Prout, par un procédé analogue, obtint pour résultat 126. Berzelius fit, en 1828, une nouvelle détermination basée sur l'action du chlore sur l'iodure d'argent, qui lui donna un poids atomique un peu plus fort, égal à 126,5. La décomposition de l'iodate de potassium et celle de l'iodate d'argent par la chaleur furent utilisées par Millon en 1845, qui

trouva dans le premier cas le nombre 126,697 et dans le second 125,55. La même année, Marignac fit la synthèse de l'iodure d'argent qui le conduisit pour $0=16$ au poids atomique de l'iode égal à 126,840. En 1859, Dumas, reprenant l'expérience de Berzelius, adoptait le nombre 126,59.

Poids atomique.

NOMBRE DONNÉ	AUTEUR	DATE	NATURE DE LA DÉTERMINATION
125	Gay-Lussac ⁽⁴¹⁸⁾	1814	Synthèse de l'iodure de zinc.
126	Prout ⁽⁴¹⁹⁾	1815	— — —
126,5	Berzelius ⁽⁴²⁰⁾	1828	Action du chlore sur l'iodure d'argent.
126,697	Millon ⁽⁴²¹⁾	1845	Décomposition par la chaleur de l'iodate de potassium.
125,55	—	—	— — — d'argent.
126,557	Marignac ⁽⁴²²⁾	1845	Transformation de l'argent en iode.
126,55	—	—	— — —
126,59	Dumas ⁽⁴²³⁾	1859	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure.
126,848	Stass ⁽⁴²⁴⁾	»	Analyse de l'iodate d'argent; analyse de l'iodure d'argent; synthèse de l'iodure d'argent.
126,84	Meyer et Seubert ⁽⁴²⁵⁾	1885	Calculs d'après les expériences de Stass — $0 = 15,96$
126,837	Van der Plaats ⁽⁴²⁶⁾	1886	— — —
126,848	Clarke ⁽⁴²⁷⁾	»	— — — $0 = 16$
126,8356	Thomsen ⁽⁴²⁸⁾	1895	— — —
125,96	A. Leduc ⁽⁴²⁹⁾	»	— — — $0 = 15,88$
126,864	Ostwald ⁽⁴³⁰⁾	»	— — — $0 = 16$
	Landolt et Seubert.	1897	— — —

Enfin Stass, à la suite de ses belles recherches sur la détermination des poids atomiques, trouvait, comme moyenne de ses déterminations, 126,848. Depuis, le poids atomique de l'iode a été calculé par divers savants d'après les données de Stass, et finalement, le nombre 126,864 a été admis par la commission internationale en 1897.

Atomicité. — L'iode se comporte généralement comme un élément monoatomique; cependant, dans quelques composés, on lui attribue les atomicités impaires 5, 5 et 7.

Applications. — L'iode libre ne présente qu'un nombre restreint d'applications. Il entre dans quelques préparations pharmaceutiques : coton iodé, teinture d'iode, vin iodé, eau iodée, huiles et sirops iodés, etc.... Il est surtout employé à la préparation de l'iodure de potassium et de quelques autres iodures métalliques utilisés en photographie.

Dans l'industrie des produits organiques, il sert pour la préparation de l'iodoforme et de certains composés antiseptiques, protoiodure de carbone ou diiodoforme, aristol, iodol, etc. Il entre aussi dans la composition de quelques matières colorantes.

⁽⁴¹⁷⁾ P. LEBEAU. C. R. 110-520-1890. — ⁽⁴¹⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-91-5-1814. — ⁽⁴¹⁹⁾ PROUT. An. of Phil. 6-325-1815. — ⁽⁴²⁰⁾ BERZELIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 14-558-1828. — ⁽⁴²¹⁾ MILLON. An. Ch. Ph. (5)-9-407-1845. — ⁽⁴²²⁾ MARIIGNAC. Bibl. Genève. 46-365-1845. — ⁽⁴²³⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-165-1859. — ⁽⁴²⁴⁾ STASS. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. Hayez, Bruxelles, 1865. — ⁽⁴²⁵⁾ MEYER et SEUBERT. Die Atom. der Elem. Leipzig, 1885. — ⁽⁴²⁶⁾ VAN DER PLAATS. An. Ch. Ph. (6)-7-499-1886. — ⁽⁴²⁷⁾ CLARKE. Ph. Mag. (5)-12-101. — ⁽⁴²⁸⁾ THOMSEN. Z. ph. Chem. 13-726-1894. — ⁽⁴²⁹⁾ A. LEDUC. C. R. 116-385-1895. — ⁽⁴³⁰⁾ OSTWALD, LANDOLT et

ACIDE IODHYDRIQUE III = 127,86 (H : 0,73 ; I : 99,24)

État naturel. — L'acide iodhydrique n'a pu être caractérisé jusqu'ici que dans les produits gazeux des fumerolles du Vésuve⁽⁴³¹⁾.

Historique. — L'acide iodhydrique a été découvert par Gay-Lussac⁽⁴³²⁾ dès le début de ses recherches sur l'iode, et il lui donna le nom d'acide hydriodique. Il en fit connaître les principales propriétés⁽⁴³³⁾ et indiqua sa préparation par l'action de l'eau sur l'iodure de phosphore. Il fit ressortir les analogies présentées par ce gaz avec l'acide hydrochlorique.

Préparation. — Le procédé le plus généralement employé consiste à faire réagir l'iode sur le phosphore rouge en présence de l'eau.

Les iodures de phosphore, qui prennent naissance dans ces conditions, sont, en effet, décomposés par l'eau avec production d'acide iodhydrique et d'un composé oxygéné acide du phosphore. Le biiodure donne de l'acide iodhydrique, de l'acide phosphoreux, et un dépôt de phosphore rouge $P^2I^4 + 24H^2O = P^4 + 8PO^5II^5 + 24III$, le triiodure réagit suivant l'équation : $PI^3 + 3H^2O = PO^5II^5 + 3III$. L'acide phosphoreux se décomposant facilement sous l'action de la chaleur, en produisant de l'hydrogène phosphoré PII^3 qui donne de l'iodure de phosphonium, on évite la formation de cet acide en employant des proportions d'iode et de phosphore correspondant à l'iodure PI^5 . Dans ces conditions, il ne se produit que de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphorique, et l'on n'a plus à craindre la formation de l'iodure de phosphonium PII^4 , ainsi que le montre l'équation suivante : $PI^5 + 4H^2O = PO^5II^5 + 5III$.

Les premiers procédés de préparation de l'acide iodhydrique, comprenant l'obtention préalable d'un iodure de phosphore et ensuite sa décomposition par l'eau, ont été généralement abandonnés^(435 à 437). En effet, il est facile de produire ces réactions en mettant en présence le phosphore, l'iode et l'eau dans les proportions correspondantes, en ayant soin de choisir un dispositif permettant de régler convenablement le dégagement gazeux⁽⁴³⁷⁾. La réaction, faite sans aucune précaution, pourrait en effet devenir violente. La substitution du phosphore rouge⁽⁴³⁸⁾ au phosphore blanc a singulièrement facilité cette préparation.

Les perfectionnements, apportés par les différents auteurs à ce mode de préparation de l'acide iodhydrique, comprennent la détermination des proportions les plus favorables de substances réagissantes à employer, et aussi les dispositifs permettant d'effectuer le mélange des matières de façon à produire un dégagement gazeux aussi régulier que possible^(439 à 444).

SEUBERT. Ber. chem. Gesell. (31)-3-2762-1899. — ⁽⁴³¹⁾ MATTEUCI. C. R. 129-65-1899. — ⁽⁴³²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-88-311-1813. — ⁽⁴³³⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-91-5-1814. — ⁽⁴³⁴⁾ KOLBE. J. prakt. Chem. (2)-15-172-1877. — ⁽⁴³⁵⁾ RIECHNER. Chem. Centr. Bl. 207-1865. — ⁽⁴³⁷⁾ CORENWINDER. An. Ch. Ph. (3)-30-248-1850. — ⁽⁴³⁸⁾ PERSONNE. C. R. 52-468-1861. — ⁽⁴³⁹⁾ HONTON-LABILLARDIÈRE. An. Ch. Ph. (2)-6-305-1817. — ⁽⁴⁴⁰⁾ BANNOW. Ber. chem. Gesell. 1498-1874. — ⁽⁴⁴¹⁾ VIGIER. B. Soc. Ch. (2)-1-1-125-1869. — ⁽⁴⁴²⁾ L. MEYER. Ber.

Etard a décrit un appareil qui consiste en une cornue tubulée, sur la tubulure de laquelle se trouve rodé le col d'un ballon destiné à recevoir l'iode. La courbure de ce col est telle, qu'en faisant accomplir une rotation complète au ballon, ce dernier passe par deux positions extrêmes, l'une dans laquelle l'iode ne peut venir dans la cornue, l'autre, au contraire, permettant d'y faire tomber la totalité de ce métalloïde. En plaçant le ballon dans des positions intermédiaires, on conçoit qu'il sera possible de régler l'arrivée de l'iode. La cornue contient, au début de l'opération, le phosphore rouge et une petite quantité d'une solution concentrée d'acide iodhydrique. On chauffe très légèrement le fond du récipient. Dans cet appareil on évite les rentrées d'air au moment des additions d'iode. Maquenne⁽⁴⁴⁴⁾ ajoute, par petites portions, le phosphore rouge délayé dans l'eau sur l'iode renfermé dans le ballon générateur.

On a cherché à utiliser également pour la préparation de l'acide iodhydrique l'action oxydante de l'iode sur certains composés. D'Arcet⁽⁴⁴⁵⁾, par exemple, traite l'acide phosphoreux par l'iode. Mène⁽⁴⁴⁶⁾ fait réagir l'iode sur l'hypophosphite de calcium ou le sulfite de sodium en présence d'une petite quantité d'eau. L'hyposulfite est utilisé par Gladstone⁽⁴⁴⁷⁾. Lepsius⁽⁴⁴⁸⁾ décompose l'iodure de potassium par l'acide phosphorique.

Enfin l'action de l'iode, sur certaines matières organiques fournit encore un moyen de préparer l'acide iodhydrique. Bruylants⁽⁴⁴⁹⁾ traite l'essence de copahu par l'iode. Moissan et Etard⁽⁴⁵⁰⁾ font agir l'iode sur le colophène. Ce carbure peut s'obtenir en maintenant pendant plusieurs heures à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange d'essence de térébenthine et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On distille ensuite et l'on recueille le liquide passant au-dessus de 500°. Kastle et Bullock⁽⁴⁵¹⁾ chauffent un mélange de sable, de résine pulvérisée et d'iode.

Le gaz, obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, est humide. On le dessèche par son passage à travers des tubes remplis d'iodure de calcium ou d'acide métaphosphorique fondu. L'acide iodhydrique est souvent employé à l'état de solution aqueuse. Cette dissolution peut se préparer en saturant un certain volume d'eau, au moyen du gaz provenant de l'une des méthodes précédentes. On refroidit plus ou moins le liquide suivant le degré de saturation à obtenir. On peut cependant obtenir directement une solution d'acide iodhydrique, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iode en présence de l'eau⁽⁴⁵²⁻⁴⁵³⁾.

La limite de la concentration correspond à une molécule d'acide pour 7 molécules d'eau⁽⁴⁵⁴⁻⁴⁵⁵⁾. Glover⁽⁴⁵⁶⁾ et Stevenson⁽⁴⁵⁷⁾ préparent une solu-

chem. Gesell. 20-3581-1887. — (445) MILLON. J. Pharm. Ch. (2)-I-209-1842. — (444) MAQUENNE. B. Soc. Ch. (3)-9-98-1893. — (445) D'ARCEY. An. Ch. Ph. (2)-37-220-1828. — (446) MÈNE. C. R. 28-478-1849. — (447) GLADSTONE. Ph. Mag. (3)-35-345-1849. — (448) LEPSIUS. Ber. chem. Gesell. 1642-1890. — (449) BRUYLANTS. Ber. chem. Gesell. 2059-1874. — (450) MOISSAN et ETARD. B. Soc. Ch. (2)-34-69-1880. — (451) KASTLE et BULLOCK. Am. chem. J. 18-105-1896. — (452) BINEAU. An. Ch. Ph. (3)-7-266-1843. — (453) WINKLERS. J. prakt. Chem. 102-33-1867. — (454) BERTHELOT. C. R. 76-741-1873. — (455) NAUMANN. Jahresb. 105-1869. — (456) GLOVER. Brit. An. Report.

*

tion d'acide iodhydrique en traitant l'iodure de baryum dissous, par l'acide sulfurique, convenablement étendu; le sulfate de baryum est séparé par filtration. Joss⁽⁴⁵⁸⁾ fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'iode en présence de plomb et d'eau.

Formation. — 1° **Union directe de l'iode et de l'hydrogène.**

— Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, l'iode et l'hydrogène sont sans action l'un sur l'autre à la température ordinaire, même sous l'action de la lumière solaire. Gay-Lussac⁽⁴⁵⁹⁾ a, le premier, constaté que la vapeur d'iode est, au contraire, susceptible de s'unir au gaz hydrogène lorsque l'on fait intervenir une température suffisamment élevée. Blundell⁽⁴⁶⁰⁾ et Corenwinder⁽⁴⁶¹⁾ ont remarqué, en outre, que cette combinaison s'effectuait beaucoup plus facilement et déjà à la température de 500 à 400° en présence d'un corps poreux, tel que la mousse de platine. D'après Merz et Holzmann⁽⁴⁶²⁾, la proportion d'iode combiné serait de 17 pour 100 au rouge naissant, 78 à 79 pour 100 au rouge et même 82 pour 100 à plus haute température. Antérieurement Hautefeuille⁽⁴⁶³⁾ avait observé que l'iode et l'hydrogène, passant dans un tube de verre à la température de 440°, ne fournissaient que des traces d'acide iodhydrique; mais que ces deux corps, chauffés à cette même température en tubes scellés et pendant une heure, donnaient naissance à des proportions d'acide iodhydrique d'autant plus fortes, que le tube rempli d'hydrogène, sous la pression ordinaire, renfermait plus d'iode. Ce savant avait également étudié, dans une autre série d'essais, l'influence de la mousse de platine sur la marche du phénomène. Il résulte de ces recherches que la combinaison de l'iode et de l'hydrogène ne dépend pas seulement de la température, mais aussi des proportions relatives des matières réagissantes. En outre, Hautefeuille démontrait que, sous l'influence de la chaleur seule, l'acide iodhydrique se décomposait en iode et en hydrogène, produisant ainsi une réaction inverse de la première et tendant à la limiter.

On se trouve, en réalité, en présence d'un phénomène d'équilibre chimique dont les facteurs sont la vapeur d'iode, l'hydrogène et le gaz acide iodhydrique. Ce système, dont tous les termes sont à l'état gazeux, a servi à Lemoine de point de départ⁽⁴⁶⁴⁾ pour ses belles recherches sur les équilibres chimiques. Il démontra par l'étude de ce système homogène que la combinaison chimique s'y trouve influencée par la chaleur, par la pression, par l'action des masses, par les corps poreux et par la lumière. Sous l'action de la chaleur, la vitesse de réaction varie dans des limites très étendues avec la température. A 440° l'équilibre est atteint après une heure, à 550° après plusieurs jours, et à 260° seulement après plu-

75-1840. — ⁽⁴⁵⁷⁾ STEVENSON. Chem. N. 36-201-1877. — ⁽⁴⁵⁸⁾ Joss. J. prakt. Chem. (1)-4-155-1854. — ⁽⁴⁵⁹⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-88-506-1815. — ⁽⁴⁶⁰⁾ BLUNDELL. An. Ph. Chem. Pogg. 2-216-1824. — ⁽⁴⁶¹⁾ CORENWINDER. An. Ch. Ph. (3)-34-79-1852. — ⁽⁴⁶²⁾ Merz et HOLZMANN. Ber. chem. Gesell. 22-867-1880. — ⁽⁴⁶³⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 64-608-1867. — ⁽⁴⁶⁴⁾ LEMOINE.

sieurs mois. Si l'on fait intervenir une augmentation de pression, la vitesse de réaction devient plus grande. Les corps poreux agissent dans le même sens.

2° **Décomposition par l'eau de quelques iodures.** — L'eau réagit sur certains iodures métalloïdiques en donnant un composé acide oxygéné du métalloïde et de l'acide iodhydrique. Nous avons vu cette réaction utilisée pour la préparation de ce gaz à l'aide des iodures de phosphore.

3° **Action des acides sur les iodures.** — L'acide sulfurique donne très facilement de l'acide iodhydrique avec les iodures, mais cette réaction est plus complexe que dans le cas de la préparation de l'acide chlorhydrique par l'action de ce même acide sur un chlorure. Le gaz iodhydrique produit, réagissant en effet sur l'acide sulfurique, on n'obtient, dans ces conditions, qu'un mélange de gaz iodhydrique et de vapeur d'iode. Pour avoir du gaz pur; il faut employer un acide sur lequel le gaz iodhydrique soit sans action. L'acide phosphorique peut être utilisé à cet effet.

4° **Action de l'iode sur quelques composés hydrogénés des métalloïdes et sur les hydrures métalliques.** — L'iode réagit, par exemple, sur les hydrogènes phosphoré et arsenié en donnant un iodure métalloïdique et de l'acide iodhydrique. L'hydruire de calcium est attaqué facilement par l'iode en produisant de l'iodure de calcium et de l'acide iodhydrique (Moissan) ⁽⁴⁶⁵⁾.

5° **Action de l'iode sur les composés organiques.** — Nous avons vu antérieurement que l'iode réagissait sur un très grand nombre de composés organiques, en produisant des dérivés iodés, ou bien encore, en donnant lieu à des réactions complexes dans lesquelles il se dégage de l'acide iodhydrique. Ce dernier fait s'observe surtout dans l'action de l'iode sur les composés de la série des carbures camphéniques.

Propriétés physiques. — L'acide iodhydrique est un gaz incolore, fumant à l'air humide. Il possède une odeur suffocante et une saveur acide.

L'acide iodhydrique est solide à -55° , d'après Faraday ⁽⁴⁶⁶⁾. — $PF = -50^{\circ},8$ (Estreicher) ⁽⁴⁶⁷⁾; -51° (Norris et Cothell) ⁽⁴⁶⁸⁾; $-51^{\circ},3$ (A. Ladenburg et C. Krügel) ⁽⁴⁶⁹⁾. Il a été liquéfié par Kemp ⁽⁴⁷⁰⁾, puis par Faraday ⁽⁴⁶⁶⁾. $PE = -34^{\circ},14$ ($H = 730^{mm},4$) et $-34^{\circ},12$ ($H = 739^{mm},8$) (Estreicher) ⁽⁴⁶⁷⁾; $-36^{\circ},7$ (A. Ladenburg et C. Krügel) ⁽⁴⁶⁸⁾. Température critique $150^{\circ},7$ (Estreicher) ⁽⁴⁶⁷⁾.

AN. CH. PH. (4)-27-305-1872 et (5)-12-145-1877. — ⁽⁴⁶⁵⁾ MOISSAN. AN. CH. PH. (7)-18-315-1890. — ⁽⁴⁶⁶⁾ FARADAY. AN. CHEM. PHARM. LICH. 56-154-1845. — ⁽⁴⁶⁷⁾ ESTREICHER. Z. PH. CHEM. 20-605-1896. — ⁽⁴⁶⁸⁾ NORRIS et COTHELL. AM. CHEM. J. 18-96-1896. — ⁽⁴⁶⁹⁾ A. LADENBURG et C. KRÜGEL. BER. CHEM. GESELL. 33-I-638-1900. — ⁽⁴⁷⁰⁾ KEMP. PH. MAG. 7-444-1855. — ⁽⁴⁷¹⁾ BLECKRONE. REC. PAYS-BAS. 4-77-1885. — ⁽⁴⁷²⁾ COTTRELL. J. OF PHYSICAL. CHEM. 2-492-

L'acide iodhydrique liquide dissout l'iode en se colorant en violet; au moment de la solidification la coloration devient brune (Estreicher)⁽⁴⁶⁷⁾.

La densité de l'acide iodhydrique liquide est égale à 2,270 à 12° et son indice de réfraction pour la raie D, $n_D = 1,466$ à 16°,5 (Bleekrode)⁽⁴⁷¹⁾. La tension de l'acide iodhydrique liquéfié = 2 atmosphères à — 17°,8, 4 atmosphères à 0° et 5^{atm},8 à 5° (Faraday)⁽⁴⁶⁶⁾.

Norris et Cothell⁽⁴⁶⁸⁾ ont étudié l'action du gaz liquéfié sur un certain nombre de métaux et sur quelques corps composés. L'argent, le mercure, le cuivre, le fer, l'aluminium, le zinc et les métaux alcalins sont attaqués.

La chaleur de dissolution de l'acide iodhydrique liquide a été mesurée par Cottrell⁽⁴⁷²⁾. Gay-Lussac⁽⁴⁷³⁾ a trouvé pour la densité du gaz acide iodhydrique 4,602 et 4,445. Thomson⁽⁴⁷⁴⁾ a obtenu 4,5757. La densité calculée est 4,4175. Biltz⁽⁴⁷⁵⁾ a fait des déterminations de densité et a constaté qu'il ne se produisait pas de condensation. L'indice de réfraction par rapport à l'air est 5,10 (Mascart)⁽⁴⁷⁶⁾. Le rapport des chaleurs spécifiques = 1,40 (Strecker)⁽⁴⁷⁷⁾. L'acide iodhydrique conduit mal l'électricité suivant Bleekrode⁽⁴⁷⁸⁾, et ne conduit pas du tout d'après Hitroff⁽⁴⁷⁹⁾.

L'acide iodhydrique est très soluble dans l'eau. A la température de 10°, un volume d'eau absorbe 450 volumes de ce gaz. Chaleur de dissolution pour une molécule HI : 15171^{cal} (Thomsen)⁽⁴⁸⁰⁾, 18900^{cal} (Favre et Silbermann)⁽⁴⁸¹⁾, 19570^{cal} (Berthelot et Longuinine)⁽⁴⁸²⁾. Par ses recherches thermochimiques, Berthelot⁽⁴⁸³⁾ a été conduit à admettre l'existence de l'hydrate III 4 H²O. Les solutions concentrées renferment en outre de l'acide anhydre. La solution saturée ne se congèle pas à — 50°.

Soumis à l'action de la chaleur, la solution concentrée d'acide iodhydrique perd d'abord du gaz, puis vers 127°, sous une pression de 774 millimètres, elle distille en fournissant un liquide renfermant encore 57 pour 100 de gaz iodhydrique, suivant Roscoe⁽⁴⁸⁴⁾, et 57,75 pour 100, d'après Topsøe⁽⁴⁸⁵⁾. Si l'on part d'un acide étendu, le résultat est le même. la concentration se produit jusqu'à la température de 127° à laquelle l'ébullition a lieu. Cette teneur correspond à HI + 4,7 H²O. La densité de cette solution est égale à 1,67 (Naumann)⁽⁴⁸⁶⁾, 1,70 (Bineau)⁽⁴⁸⁷⁾, (De Luynes)⁽⁴⁸⁸⁾, (Roscoe)⁽⁴⁸⁴⁾, 1,708 (Topsøe)⁽⁴⁸⁵⁾. Wright⁽⁴⁸⁹⁾ et surtout Topsoë ont fait un très grand nombre de déterminations de densité des solutions d'acide iodhydrique pour des teneurs comprises entre 2,286 et

1898. — ⁽⁴⁷⁵⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-91-16-1814. — ⁽⁴⁷⁴⁾ THOMSON. Handb. Gmelin Kautl. 1-(2)-507. — ⁽⁴⁷⁰⁾ H. BILTZ. Z. ph. Chem. 10-554-1892. — ⁽⁴⁷⁶⁾ MASCART. C. R. 86-521-1878. — ⁽⁴⁷⁷⁾ STRECKER. An. Ph. Chem. Wied. (2)-17-85-1882. — ⁽⁴⁷⁸⁾ BLEEKRODE. An. Ph. Chem. Wied. 3-161-1878. — ⁽⁴⁷⁹⁾ HITROFF, An. Ph. Chem. Wied. 4-570-1878. — ⁽⁴⁸⁰⁾ THOMSEN. Therm. Unters. 3-Bd-76. — ⁽⁴⁸¹⁾ FAVRE et SILBERMANN. C. R. 66-1256-1868. — ⁽⁴⁸²⁾ BERTHELOT et LONGUININE. An. Ch. Ph. (5) 4-481 et 6-292-1875. — ⁽⁴⁸³⁾ BERTHELOT. C. R. 86-282-1878. — ⁽⁴⁸⁴⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-217-1860 et J. chem. Soc. 13-146-1861. — ⁽⁴⁸⁵⁾ TOPSØE. Ber. chem. Gesell. 402-1870. — ⁽⁴⁸⁷⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (3)-7-266-1843. — ⁽⁴⁸⁹⁾ DE LUYNES. An. Ch. Ph. (4)-2-585-1864. — ⁽⁴⁸⁶⁾ WRIGHT. Chem. N. 23-255-

57,74 pour 100. La solution saturée à 0° a pour densité 1,99 (De Luynes)⁽⁴⁸⁸⁾, 2 (Vigier)⁽⁴⁹⁰⁾.

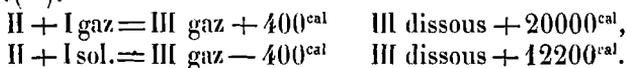
Le pouvoir conducteur moléculaire, pour l'électricité, des solutions aqueuses d'acide iodhydrique a été déterminé par Ostwald⁽⁴⁹¹⁾. Les résultats, trouvés par ce savant, sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel M représente le pouvoir conducteur moléculaire et V le nombre de litres d'eau renfermant 1 molécule-gramme d'acide iodhydrique.

V	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
M	80,4	85,2	84,0	86,4	87,6	88,7	89,4	89,7	89,7	80,3	89,0

D'après Kohlrausch⁽⁴⁹²⁾, le pouvoir conducteur moléculaire de la solution aqueuse d'acide iodhydrique à 5 pour 100 est égal à 10⁻⁸ fois le pouvoir conducteur du mercure à 0°. La variation de ce coefficient entre 18 et 26° est de 8,0158.

Propriétés chimiques. — L'acide iodhydrique gazeux, parfaitement pur et sec, se conserve sans altération sensible pendant plus d'une année dans l'obscurité absolue. Si l'on fait intervenir la lumière, la décomposition se produit et l'on voit apparaître des cristaux d'iode. Cette séparation de l'acide iodhydrique en ses éléments est lente, mais l'iode et l'hydrogène étant sans action l'un sur l'autre à froid et à la lumière, elle est par suite continue. La réaction est sensiblement nulle pour les radiations rouges ou vertes; elle se produit avec les radiations violettes ou bleues⁽⁴⁹³⁾.

La chaleur de formation de l'acide iodhydrique a été déterminée par Berthelot⁽⁴⁹⁴⁾.



La solution d'acide iodhydrique, récemment préparée, est incolore. A l'abri de l'oxygène elle ne s'altère pas, même à la lumière.

Nous avons vu précédemment que l'acide iodhydrique se décompose sous l'action de la chaleur et que cette décomposition est accélérée par la présence des corps poreux (Hautefeuille, Lemoine). L'étude de cette dissociation du gaz iodhydrique a encore fait l'objet de recherches plus récentes de Bodenstein et V. Meyer⁽⁴⁹⁵⁻⁴⁹⁶⁾.

L'hydrogène est sans action sur l'acide iodhydrique; toutefois le gaz iodhydrique, dilué dans une grande quantité de gaz hydrogène, peut être chauffé à une température élevée sans décomposition. Cette propriété est applicable à la préparation de certains iodures métalloïdiques ou métalliques exempts d'iode libre, de l'iodure d'aluminium par exemple. Le fluor⁽⁴⁹⁷⁾, le chlore⁽⁴⁹⁸⁾ et le brome⁽⁴⁹⁹⁾ décomposent l'acide iodhydrique à

1871. — ⁽⁴⁹⁰⁾ VIGIER. B. Soc. ch. (2)-11-125-1869. — ⁽⁴⁹¹⁾ OSTWALD. Handb. der Anorg. Chem. Dummer. 1-556. — ⁽⁴⁹²⁾ KOHLRAUSCH. Sitz. Ber. Akad. Munch. 3-287-1875. — ⁽⁴⁹³⁾ LEMOINE. C. R. 85-144-1877. — ⁽⁴⁹⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5) 13-17-1878. — ⁽⁴⁹⁵⁾ BODENSTEIN. Z. ph. Chem. 13-56-1894 et Ber. chem. Gesell. 26-2603-1895. — ⁽⁴⁹⁶⁾ BODENSTEIN et V. MEYER. Ber. chem. Gesell. 26-1146-1895. — ⁽⁴⁹⁷⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-12-472-1887; et 24-224-1891. — ⁽⁴⁹⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. 91-21-1814. — ⁽⁴⁹⁹⁾ BALARD. An. Ch. Ph. 32-548-1826. —

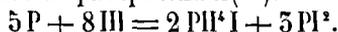
froid, avec mise en liberté d'iode et formation de l'hydracide correspondant.

L'oxygène réagit lentement sur l'acide iodhydrique à la température ordinaire, même dans l'obscurité, avec production d'eau et mise en liberté d'iode⁽⁴⁹⁸⁾.

Le mélange des deux gaz, passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, fournit en abondance de l'eau et de l'iode libre⁽⁵⁰⁰⁾. Salet⁽⁵⁰¹⁾ a montré qu'en faisant brûler, à l'extrémité d'un tube de platine, un mélange d'hydrogène et d'acide iodhydrique, il y avait mise en liberté d'iode et formation d'eau et en outre production d'acide iodique. Berthelot⁽⁵⁰²⁾ a fait l'étude thermo-chimique de cette réaction. L'oxygène décompose également la solution d'acide iodhydrique. La solution se colore peu à peu en brun, puis laisse déposer des cristaux d'iode. Baup⁽⁵⁰³⁾ admet, dans ces liquides chargés d'iode, la présence d'un iodhydrate d'iode.

Le gaz iodhydrique sec attaque lentement le soufre et le sélénium⁽⁵⁰⁴⁾ à froid, plus rapidement à chaud, en donnant les hydracides correspondants et des iodures de soufre et de sélénium. Le soufre réagit aussi sur la solution concentrée de gaz iodhydrique⁽⁵⁰⁵⁾.

L'azote est sans action sur l'acide iodhydrique. Le phosphore blanc ou le phosphore rouge donnent avec ce composé gazeux du biiodure de phosphore et de l'iodure de phosphonium⁽⁵⁰⁶⁾.



En présence de l'eau, l'action est plus complexe, par suite de la décomposition de l'iodure de phosphore par ce liquide, et l'on observe finalement la production d'acide phosphoreux et d'iodure de phosphonium :



Le bore pur et le carbone ne sont pas attaqués par l'acide iodhydrique. Le silicium, traité par l'acide iodhydrique, donne un mélange d'iodure de silicium et de siliciiodoforme⁽⁵¹⁰⁻⁵¹¹⁾.

La plupart des métaux sont facilement attaqués par l'acide iodhydrique. Le mercure réagit à froid. Les métaux alcalins, le calcium, le zinc, le fer, le plomb, le cuivre sont aussi très rapidement transformés en iodures. La solution concentrée se comporte comme le gaz, mais il n'en est pas toujours de même des solutions étendues qui doivent être considérées comme des solutions d'hydrates d'acide iodhydrique.

La solution aqueuse d'acide iodhydrique, récemment préparée, est incolore, et peut se conserver à l'abri de l'oxygène et de la lumière. L'eau est, en effet, sans action sur l'iode, même à 500° (Berthelot). Cette solution renfermerait, d'après Spencer, Umfreville et Pickinrig⁽⁵¹²⁾, les hydrates

(500) GAY-LUSSAC. *An. Ch.* **91**-18-1814. — (501) SALET. *C. R.* **80**-884-1875. — (502) BERTHELOT. *C. R.* **109**-592-1889. — (503) BAUP. *Jahr. prak. Pharm.* **9**-14-1844. — (504) HAUTEFEUILLE. *B. Soc. ch.* (2)-7-198. — (505) BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (5)-4-495-1875. — (506) A. DANOISEAU. *C. R.* **91**-885-1880. — (508) RICHARDSON. *J. chem. Soc.* 805-4887. — (509) OPPENHEIM. *B. Soc. ch.* (2)-1-165-1864. — (510) BUFF et WOELER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **104**-99-1857. — (511) FRIEDEL. *C. R.* **67**-98-1868. — (512) SPENCER, UMFREVILLE et PICKINRIG. *Ber. chem.*

III. $2H^2O$; III. $5H^2O$ et III. $4H^2O$. L'eau oxygénée décompose l'acide iodhydrique avec mise en liberté d'iode. Le gaz ammoniac fixe son volume de gaz iodhydrique en fournissant de l'iodure d'ammonium. L'hydrogène phosphoré donne de même l'iodure de phosphonium. Ces deux réactions se font avec dégagement de chaleur⁽⁵¹³⁻⁵¹⁴⁾. L'hydrogène arsenié et l'hydrogène antimonié ne produisent point de réaction comparable.

Les hydrures métalliques fournissent des iodures en présence de l'acide iodhydrique avec dégagement d'hydrogène (Moissan)⁽⁵¹⁵⁾.

L'acide iodhydrique transforme les chlorures et bromures de métalloïdes en iodures en produisant en même temps de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique. On peut préparer ainsi les iodures de phosphore, d'arsenic, de bore, de titane, etc.... Une action ménagée permet d'obtenir des dérivés partiellement substitués, chloro-iodures ou bromo-iodures.

Les composés oxygénés des métalloïdes réagissent presque tous sur l'acide iodhydrique. Cet acide se comporte généralement comme un réducteur. Il réduit très facilement l'acide iodique, l'acide azotique, l'acide sulfurique. Il en est de même pour les anhydrides tels que l'anhydride sulfureux, l'anhydride sélénieux.

Nous ajouterons que l'acide iodhydrique attaque avec facilité quelques borures, siliciures et carbures métalliques. Son action, sur les carbures métalliques, fournit un procédé de préparation des iodures, très précieux lorsque le métal est lui-même difficile à obtenir (Moissan)⁽⁵¹⁶⁾. Lebeau⁽⁵¹⁷⁾ a employé cette réaction à la préparation de l'iodure de glucinium.

L'acide iodhydrique, employé surtout à l'état de solution concentrée, est un réactif très important en chimie organique. Il éthérifie les alcools plus rapidement que l'acide bromhydrique⁽⁵¹⁸⁾. Il se fixe sur les carbures non saturés et sur un très grand nombre de leurs dérivés organiques. C'est un hydrogénant puissant dont le rôle en chimie organique a été nettement tracé par Berthelot⁽⁵¹⁹⁾ qui l'utilisa dans sa méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques.

Caractères et analyse. — Ce gaz ne peut être manié ni sur l'eau, ni sur le mercure, aussi sa recherche consistera-t-elle le plus souvent à faire passer le mélange gazeux, dans lequel la présence de ce gaz sera soupçonnée, à travers une certaine quantité d'eau qui le retiendra à l'état de solution. Il suffira de le caractériser ensuite dans ce liquide, par précipitation sous forme d'iodure d'argent ou d'iodure de plomb, ou encore, en mettant l'iode en évidence par le chlore, ou mieux par l'acide azotique contenant de l'acide azoteux.

Gesell. 26-2507-1895. — ⁽⁵¹⁵⁾ BERTHELOT. Thermochimie, 222, Ed. 1897. — ⁽⁵¹⁶⁾ OGIER. An. Ch. Ph. (5) 20-5-1880. — ⁽⁵¹⁸⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-18-289-1899. — ⁽⁵¹⁸⁾ MOISSAN. Le Four électrique. Paris. Steinheil. 1897. — ⁽⁵¹⁷⁾ LEBEAU. An. Ch. Ph. (7)-16-457-1899. — ⁽⁵¹⁸⁾ VILLIERS. C. R. 90-1563-1880. — ⁽⁵¹⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-20-463-1870. —

La composition en volume de l'acide iodhydrique a été déduite par Gay-Lussac en se basant sur les analogies que ce gaz présente avec l'acide chlorhydrique. Deux volumes de gaz iodhydrique seraient donc formés par l'union de 1 volume de vapeur d'iode et 1 volume d'hydrogène. L'examen des densités confirme cette hypothèse.

Pour fixer directement la composition en volume de l'acide iodhydrique, on peut utiliser l'action exercée par le mercure sur ce gaz. Une ampoule, contenant une quantité suffisante de ce métal, est placée dans un tube de verre que l'on effile ensuite à ses deux extrémités afin de pouvoir le sceller facilement. On fait passer, dans ce tube, un courant de gaz acide iodhydrique jusqu'à disparition de toute trace d'air; on ferme à la lampe à chaque extrémité. On brise ensuite l'ampoule; le mercure se répand dans le tube; on chauffe alors légèrement, il se produit de l'iode de mercure et de l'hydrogène. En ouvrant ensuite le tube sur le mercure, on constate que le volume de ce gaz est égal à la moitié du volume total du tube.

PENTAFLUORURE D'IODE $\text{IF}^5 = 221,85$ (I : 57,17; F : 42,85)

Historique. — Le pentafluorure d'iode a été découvert par Gore en 1871, en faisant réagir l'iode sur le fluorure d'argent.

Préparation. — Le fluorure d'argent pur et sec est chauffé avec de l'iode dans un tube de platine (Gore)⁽⁵²⁰⁾, Mac Ivor⁽⁵²¹⁾. Moissan⁽⁵²²⁾ l'obtient par l'action directe du fluor sur l'iode. Récemment, ce savant a décrit avec détails cette préparation qui lui a permis d'obtenir ce composé, pour la première fois, à l'état de pureté et d'en faire connaître les principales propriétés⁽⁵²²⁾.

Propriétés. — Le fluorure d'iode est un liquide incolore se solidifiant à + 8° — PE + 97° (Moissan)⁽⁵²³⁾. Sa vapeur se décompose entre 400 et 500° en fournissant de l'iode. Il fume abondamment à l'air. Il réagit sur un grand nombre de metalloïdes et de métaux. Son action sur l'eau doit être représentée par l'équation suivante :



Combinaisons de l'iode et du chlore. — L'iode et le chlore s'unissent directement en donnant naissance, suivant les conditions expérimentales, à deux composés : le protochlorure d'iode ICl et le trichlorure ICl^3 . Ce sont les seules combinaisons de ces deux corps simples dont la composition soit bien établie. En 1861, Kœmmerer⁽⁵²⁴⁾ a décrit un tétrachlorure ICl^4 , provenant de la décomposition de ICl suivant l'équation de $4 \text{ICl} = \text{ICl}^4 + 3 \text{I}$. Mais l'existence de ce chlorure fut mise en doute par Hannay⁽⁵²⁵⁾ qui ne put le préparer.

⁽⁵²⁰⁾ GORE. Chem. N. 24-201-1871. — ⁽⁵²¹⁾ MAC IVOR. Chem. N. 32-220-1875. — ⁽⁵²²⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-240-1891. — ⁽⁵²³⁾ MOISSAN. C. R. 135-565-1902. — ⁽⁵²⁴⁾ KÖEMMERER. J. prakt. Chem. 83-83-1861. — ⁽⁵²⁵⁾ HANNAY. J. chem. Soc. 26-815-1875. — ⁽⁵²⁶⁾ BRENNEN. Ber. chem.

Le pentachlorure ICl_5 n'a pu également être isolé; cette combinaison, qui prendrait naissance dans l'action du chlore liquide sur l'iode, ne serait pas stable à la pression ordinaire. Elle ne se sépare pas par refroidissement du trichlorure d'iode dans le chlore liquide (Brenken)⁽⁵²⁶⁾. (Hannay)⁽⁵²⁷⁾.

PROTOCHLORURE D'IODE $\text{ICl} = 162,5$ (I : 78,16; Cl : 21,84)

Historique. — Le protochlorure d'iode a été préparé pour la première fois par Gay-Lussac⁽⁵²⁸⁾, dans le cours de ses recherches sur les propriétés de l'iode.

Préparation. — Le chlore sec réagit sur l'iode sec⁽⁵²⁷⁻⁵²⁹⁾ en donnant en premier lieu, si ce dernier métalloïde est maintenu en excès, du protochlorure d'iode ICl . Il suffit, par exemple, de placer dans une cornue tubulée ou dans un ballon un poids déterminé d'iode. On fait ensuite arriver le gaz chlore, la masse s'échauffe et se liquéfie. On a eu soin de disposer l'appareil de manière à pouvoir peser facilement le récipient contenant l'iode. On arrête le courant de chlore dès que la quantité du gaz absorbé est un peu inférieure à celle qui correspond à la formation du chlorure ICl . On distille ensuite en recueillant ce qui passe vers 100° . On conserve le produit dans des tubes scellés. Bornemann⁽⁵³⁰⁾ fait réagir le chlore jusqu'au moment où il se produit des cristaux de trichlorure, et fait ensuite un fractionnement.

Autres modes de préparation. — 1° On traite l'iode par l'eau régale. Lorsque la réaction est terminée, on étend d'eau et l'on épuise le liquide par de l'éther qui enlève le chlorure d'iode. On évapore ensuite la solution éthérée (Bunsen)⁽⁵³¹⁾.

2° On chauffe dans une cornue un mélange de 1 partie d'iode avec 4 parties de chlorate de potassium. Le protochlorure d'iode distille⁽⁵³²⁻⁵³³⁾.

3° Le protochlorure d'iode peut encore s'obtenir en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'iodate et de chlorate de potassium⁽⁵³⁴⁾.

4° Bigot⁽⁵³⁵⁾ prépare un chlorure d'iode impur, destiné à des réactions de chimie organiques, en faisant agir le chlore sur l'iode en présence d'une petite quantité d'eau.

Propriétés physiques. — Le protochlorure d'iode pur est un solide cristallisé en prismes d'un rouge rubis. S'il renferme une petite quantité d'iode libre, il reste liquide.

$D_{160} = 3,222$ (Hannay); (Thorpe)⁽⁵³⁶⁾. $\text{PF} = 25^\circ$ (Trapp)⁽⁵³⁷⁾, 30° (Schutzenberger)⁽⁵³⁴⁾. Ce composé présente deux modifications isomériques

Gesell. 8-489-1875. — ⁽⁵²⁷⁾ HANNAY. J. chem. Soc. 35-169-1879. — ⁽⁵²⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. (1)-91-48-1814. — ⁽⁵²⁹⁾ DONNY et MARESKA. C. R. 20-817-1845. — ⁽⁵³⁰⁾ BORNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 189-184-1877. — ⁽⁵³¹⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-1-1852. — ⁽⁵³²⁾ BERZELIUS. Traité de chimie. — ⁽⁵³³⁾ THORPE et PERY. J. chem. Soc. 61-925-1892. — ⁽⁵³⁴⁾ SCHUTZENBERGER. Z. Chem. 5-1-1869. — ⁽⁵³⁵⁾ BIGOT. An. Ch. Ph. (6)-22-464-1891. — ⁽⁵³⁶⁾ THORPE. J. chem. Soc. 37-141-1880. — ⁽⁵³⁷⁾ TRAPP. J. prakt. Chem. 63-100-1854. — ⁽⁵³⁸⁾ STORTENBEKER.

crystallisées (⁵³⁸ à ⁵⁴⁰), l'une ICl α fusible à 27°,2, l'autre ICl β fusible à 13°,9.

Le chlorure α se présente en cristaux rouge rubis et le chlorure β en cristaux rouge brun.

La première forme correspond à la variété stable déjà connue, la seconde prend naissance lorsque l'on soumet, pendant longtemps, le chlorure en surfusion à un refroidissement de -10° . PE : 102° (Schutzenberger) (⁵⁵¹), 100° à 101°,5 (Hannay), 101°,5 (Thorpe) (⁵⁵⁶). La densité, au point de fusion, est égale à 2,88196. Hannay a donné, pour la densité de vapeur calculée par rapport à celle de l'hydrogène, 80,24 à 120° et 85,2 à 512. La densité calculée = 81,2.

La vapeur de ce chlorure, qui possède déjà, à froid, une tension suffisante pour entraîner la sublimation de ce produit dans les tubes où on le conserve, présente à 40°, sous une épaisseur de 50 mètres, un spectre d'absorption possédant une vingtaine de raies dans le rouge et deux raies dans le jaune (Gernez) (⁵⁴¹).

Propriétés chimiques. — Le protochlorure d'iode est facilement dissociable; sous l'action de la chaleur, il donne du trichlorure et de l'iode (⁵⁴¹⁻⁵⁵⁰).

Le chlorure d'iode se décompose, au contact de l'eau, en donnant de l'acide iodique, de l'acide chlorhydrique et de l'iode libre (⁵⁴²).



En présence d'une solution d'acide chlorhydrique, le chlorure d'iode semble se dissoudre sans décomposition. Schutzenberger (⁵⁴⁵) a observé, dans ce cas, la formation d'un composé jaune, sorte de chlorhydrate d'iodure, répondant à la formule ICl + HCl. L'action de l'eau sur le protochlorure est donc une réaction limitée, puisque la formation même d'acide chlorhydrique vient entraver la décomposition de ce composé. Le protochlorure d'iode peut donc exister en présence d'une petite quantité d'eau chargée de gaz chlorhydrique. Schering (⁵⁴⁴) a obtenu également le composé IClHCl en faisant passer un courant de chlore jusqu'à saturation sur de l'iode en présence de l'eau (4 parties d'iode pour 20 parties d'eau).

L'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux en solution donnent avec le protochlorure d'iode un précipité d'iode (⁵⁴⁵).

La solution aqueuse de gaz ammoniac donne de l'iodure d'azote et du chlorure d'ammonium. Les lessives alcalines réagissent sur le monochlorure d'iode en fournissant, d'après Gay-Lussac (⁵⁴⁶), du chlorure de potassium, de l'iodate et de l'iode libre. En présence d'un excès d'alcali, ce dernier corps se transforme en iodure et iodate. Grüneberg (⁵⁴⁷) a constaté

Z. Ph. Chem. 3-11-1888; Rec. Pays-Bas. 7-152-1888. — (⁵³⁹) S. TANARARA. J. Soc. russe. (1)-25-97. — (⁵⁴⁰) G. ODDO. Gazzet. ch. ital. 31-11-146-1901. — (⁵⁴¹) GERNEZ. C. R. 74-660-1872. — (⁵⁴²) KANE. J. prakt. Chem. 11-250-1875. — (⁵⁴³) SCHUTZENBERGER. C. R. 84-389-1877. — (⁵⁴⁴) SCHERING. Polyt. J. Dingler. 256-325-1885. — (⁵⁴⁵) A. VOGEL. Ar. Kastner 10-119. — (⁵⁴⁶) GAY-LUSSAC. An. Ch. (1) 91-48-1814. — (⁵⁴⁷) GRÜNEBERG. J. prakt. Ch. 60-172-1855. —

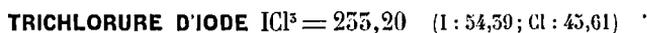
la formation de chlorate de potassium et d'iode libre lorsque la quantité de solution alcaline n'est pas en excès.

En faisant réagir une molécule d'iode sur 5 molécules de perchlorure de phosphore, Baudrimont⁽⁵⁴⁸⁾ a obtenu un chlorure double PCl^5ICl et du trichlorure de phosphore.

Le monochlorure d'iode réagit sur l'oxyde cuivrique CuO et sur l'oxyde puce de plomb PbO^2 , qu'il transforme en iodures Cu^2I^2 et PbI^2 avec dégagement d'oxygène (Kane)⁽⁵⁴³⁾. Ce corps décompose les solutions d'acide hypochloreux ou d'hypochlorite en produisant du chlore, de l'acide iodique ou des iodates (Henry)⁽⁵⁴⁹⁾.

Le protochlorure d'iode est quelquefois employé comme réactif en chimie organique. Brown⁽⁵⁵⁰⁾ l'a proposé pour introduire l'iode dans les composés organiques. Le chlore s'empare de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et l'iode se substitue à l'hydrogène⁽⁵⁵¹⁾. Il se produit parfois des dérivés chloro-iodés⁽⁵⁵²⁾.

La chaleur de formation du protochlorure d'iode a été déterminée par Berthelot⁽⁵⁵³⁾. I solide + Cl gaz = ICl solide + 12100^{cal}. Thomsen⁽⁵⁵⁴⁾ avait trouvé 11650^{cal}.



Historique. — Le trichlorure d'iode a été découvert, comme le protochlorure, par Gay-Lussac, en 1814.

Préparation. — 1° Action du chlore en excès sur l'iode.

Il suffit de traiter l'iode par un excès de chlore. Afin d'assurer la transformation complète de l'iode en trichlorure, Brenken⁽⁵⁵⁵⁾ et Christomanos⁽⁵⁵⁶⁾ font réagir le chlore sur la vapeur d'iode.

2° Décomposition de l'acide iodhydrique par le chlore⁽⁵⁵⁶⁾. On fait arriver les gaz dans un flacon profond; il se produit de l'acide chlorhydrique, et le trichlorure d'iode forme un dépôt jaune sur les parois du vase. Si le mélange gazeux est bien privé d'air, il se produit une combustion de l'acide iodhydrique avec une flamme rouge.

3° Le trichlorure d'iode peut encore être obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur le bromure d'iode (Soubeiran)⁽⁵⁵⁷⁾ ou sur l'acide iodique (Brenken)⁽⁵⁵⁵⁾.

4° Le trichlorure d'iode résulte également de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution concentrée sur l'acide iodique⁽⁵⁵⁸⁻⁵⁵⁹⁾.

Propriétés physiques. — Le trichlorure d'iode est un solide jaune, se présentant en cristaux allongés, rhombiques ou parfois en lamelles

⁽⁵⁴⁸⁾ BAUDRIMONT. An. Ch. Ph. 4-2-12-1864. — ⁽⁵⁴⁹⁾ HENRY. Ber. chem. Gesell. 892-1870. — ⁽⁵⁵⁰⁾ BROWN. An. Ch. Ph. (3) 45-485-1855. — ⁽⁵⁵¹⁾ MAXWELL SIMPSON. Proc. Roy. Soc. 11-590 1862 et 12-278-1862. — ⁽⁵⁵²⁾ BIGOT. An. Ch. Ph. (6)-22-464-1891. — ⁽⁵⁵³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-21-375-1880. — ⁽⁵⁵⁴⁾ THOMSEN. Therm. Unters. 2-Bd-507. — ⁽⁵⁵⁵⁾ BRENKEN. Ber. chem. Gesell. 487-1875. — ⁽⁵⁵⁶⁾ CHRISTOMANOS. Ber. chem. Gesell. 434-1877. — ⁽⁵⁵⁷⁾ SOUBEIRAN. J. Pharm. Ch. 23-49. — ⁽⁵⁵⁸⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-43-210-1850. — ⁽⁵⁵⁹⁾ DITTE. An. Ch.

jaune orange. Stortenbecker⁽⁵⁶⁰⁾ admet deux formes cristallines distinctes.

D = 5,1107 (Christomanos)⁽⁵⁵⁶⁾. PE : 23° (Brenken)⁽⁵⁵⁵⁾ (Trapp)⁽⁵⁶¹⁾, 55° (Christomanos, L. Meyer)⁽⁵⁶²⁾. Le trichlorure d'iode est soluble dans la benzine.

Propriétés chimiques. — La chaleur dissocie facilement ce composé. Toutefois les différents auteurs ne sont pas absolument d'accord sur la température à laquelle commence cette dissociation. Il tend à donner, dès qu'on le chauffe, du protochlorure et du chlore. L. Meyer⁽⁵⁶²⁾ admet qu'il peut fondre sans altération, mais se décompose ensuite en fonction de la pression et de la température. D'après Christomanos⁽⁵⁵⁶⁾, la décomposition serait totale à 47°,5 dans une atmosphère d'air, d'acide carbonique ou de chlore. Elle se produirait à 67° (Brenken)⁽⁵⁵⁵⁾, et même seulement à 77° sous une pression de 760 millimètres (Mélihoff)⁽⁵⁶³⁾. Chauffé sous une forte pression dans le chlore, il fondrait seulement à 101° (Stortenbecker)⁽⁵⁶⁰⁾.

L'hydrogène ne réagit point à froid sur ce chlorure; mais à chaud, dans un courant de gaz hydrogène, le trichlorure d'iode donne d'abord de l'acide chlorhydrique et du protochlorure, puis un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide iodhydrique et d'iode.

Le trichlorure d'iode est décomposé par l'eau, en donnant de l'acide iodique, de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate de protochlorure ICl HCl. Il ne se produit pas d'iode libre comme dans le cas du protochlorure. La réaction n'est complète que lorsque l'on a ajouté pour 1 partie de chlorure 10 à 20 parties d'eau (Schutzenberger)⁽⁵⁴⁵⁾. Au-dessous de cette dilution, il se produit une série d'équilibres; une partie du chlorure reste en solution (Bornemann)⁽³⁵⁰⁾. La solution aqueuse ainsi produite, traitée par l'acide sulfurique, laisse précipiter du trichlorure d'iode (Serullas)⁽⁵⁶⁹⁾.

Le gaz ammoniac se combine au trichlorure d'iode en donnant du chlorure d'ammonium et de l'iodure d'azote (Christomanos)⁽⁵⁵⁶⁾.

Le sulfure de carbone est décomposé par le trichlorure d'iode suivant l'équation : $4CS_2 + 6ICl_3 = 2CCl_4 + 2CSCl_2 + 3S_2Cl_2 + 5I_2$ (Hannay)⁽⁵⁷⁰⁾.

En présence de l'eau, l'oxyde d'argent donne, avec ce chlorure, de l'acide iodique et du chlorure d'argent; à chaud, il se fait un iodure d'argent, si le trichlorure est en excès. Les iodates alcalins fournissent de l'iode libre (Philipp)⁽⁵⁷¹⁾. Il réagit sur l'anhydride hypochloreux⁽⁵⁷²⁾.

Le trichlorure d'iode fournit assez facilement des composés doubles avec les chlorures des métalloïdes et des métaux. Un composé répondant à la formule $SCI_2 \cdot 2ICl_3$ a été décrit par Jaillard⁽⁵⁷⁵⁾. Weber a obtenu, par l'action du chlore sur un mélange de 1 partie d'iode et de 2 parties de

Ph. (4)-21-37-1870. — ⁽⁵⁶⁰⁾ STORTENBECKER. Z. ph. Chem. 3-11-1880. — ⁽⁵⁶¹⁾ TRAPP. Jahresb. 310-1854 — ⁽⁵⁶²⁾ L. MEYER. Ber. chem. Gesell. 648-1877. — ⁽⁵⁶³⁾ MELIHOFF. Ber. chem. Gesell. 490-1874. — ⁽⁵⁶⁹⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)- 43-208-1850. — ⁽⁵⁷⁰⁾ HANNAY. Chem. N. 37-224. — ⁽⁵⁷¹⁾ PHILIPP. Ber. chem. Gesell. 4-1870. — ⁽⁵⁷²⁾ H. BASSETT et E. FIELDING. Chem. N. 54-205-1886. — ⁽⁵⁷³⁾ JAILLARD. An. Ch. Ph. (3)-59-454-1860. —

soufre, le composé $\text{SCl}^{\text{I}}\text{ICl}^{\text{I}}$. Les chlorures de potassium, d'ammonium et de magnésium donnent également des combinaisons bien cristallisées.

L'alcool et l'éther sont décomposés par le trichlorure d'iode. Ce corps est assez souvent employé comme chlorurant en chimie organique.

La chaleur de formation du trichlorure d'iode a été déterminée par Berthelot⁽⁵⁵⁵⁾. $\text{I solide} + \text{Cl}^{\text{I}} \text{ gazeux} = \text{ICl}^{\text{I}} \text{ solide} + 3500^{\text{cal}}$; et $\text{ICl solide} + \text{Cl}^{\text{I}} \text{ gazeux} = \text{ICl}^{\text{I}} + 9500^{\text{cal}}$. Thomsen⁽⁵⁵⁴⁾ avait obtenu 21490^{cal} et 15660^{cal} .

Propriétés physiologiques. — Le trichlorure d'iode possède une odeur piquante. Il colore la peau en brun comme l'iode. Les taches formées disparaissent sous l'action de l'ammoniaque.

C'est un antiseptique puissant. D'après Riedel, il agit sur les bacilles et les spores en solution à 1 pour 1000. Suivant Tavel et Tschirch⁽⁵⁷⁸⁾, la solution doit ses propriétés au protochlorure; elle est encore active au $1/2000^{\text{e}}$.

Il est employé en médecine et en chirurgie⁽⁵⁷⁹⁾.

BROMURE D'IODE $\text{I Br} = 206,91$ (I : 61,30; Br : 38,70)

Historique. — Le bromure d'iode a été découvert par Balard⁽⁵⁸⁰⁾. C'est le seul composé bromé de l'iode connu; les essais, tentés jusqu'ici pour préparer un tribromure, ont été infructueux.

Préparation. — On fait réagir sur l'iode le brome en excès. À l'aide d'un courant de gaz carbonique sec, on élimine le brome non combiné, et le bromure d'iode reste sous forme d'une masse compacte ayant la couleur de l'iode.

Propriétés. — Le bromure d'iode fond à 36° et se sublime, en fournissant des agglomérations de cristaux arborescentes. Il est soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Il se dissout peu dans l'eau, qui le décompose partiellement. Sa vapeur est opaque sous une épaisseur de 30 centimètres et possède un spectre d'absorption formé de raies très fines dans le rouge, l'orangé et le jaune⁽⁵⁸¹⁾.

Löwig⁽⁵⁸²⁾ a décrit un hydrate de bromure d'iode $\text{I Br H}^{\text{I}}\text{O}$ que Bornemann⁽⁵⁸³⁾ n'a pu reproduire. Le bromure d'iode attaque fortement la peau qu'il colore en jaune brun.

La chaleur de formation du bromure d'iode a été déterminée par Berthelot. $\text{I sol} + \text{Br solide} = \text{I Br sol} + 2340^{\text{cal}}$. $\text{I sol} + \text{Br liquide} = \text{I Br sol} + 2470^{\text{cal}}$. $\text{I gazeux} + \text{Br gazeux} = \text{I Br solide} + 41900^{\text{cal}}$.

P. LEBEAU,

Professeur agrégé

à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

⁽⁵⁷⁸⁾ TAVEL et TSCHIRCH. *Ar. der Pharm.* **230**-351-1892. — ⁽⁵⁷⁹⁾ B. FISCHER. *Pharm. Zeit.* **32**-692 et 734-1887. — ⁽⁵⁸⁰⁾ BALARD. *An. Ch. Ph.* (2)-**32**-357-1826. — ⁽⁵⁸¹⁾ GERNÉZ. *C. R.* **74**-1190-1872. — ⁽⁵⁸²⁾ LÖWIG. *An. Ph. Chem. Pogg.* **14**-485-1828. — ⁽⁵⁸³⁾ BORNEMANN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **189**-183-1877.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DU FLUOR

Le fluor, le chlore, le brome et l'iode constituent la première famille des métalloïdes. Ces quatre corps simples présentent en effet, dans l'ensemble de leurs propriétés chimiques et physiques, de telles analogies, que leur groupement a toujours été maintenu dans les nombreux essais de classification des éléments.

Nous devons citer en première ligne, comme propriété caractéristique des métalloïdes de ce groupe, leur facilité de combinaison avec l'hydrogène. Ils donnent naissance directement à des composés gazeux possédant les propriétés d'acides énergiques. Un volume du métalloïde à l'état gazeux s'unissant à un volume d'hydrogène pour donner deux volumes d'un hydracide gazeux.

Les poids atomiques vont en croissant du fluor à l'iode : F = 19; Cl = 35.45; Br = 79.96; I = 126.85. Nous trouvons, dans l'examen des propriétés physiques et chimiques, une progression tantôt croissante, tantôt décroissante, toujours en harmonie avec cette gradation des poids atomiques.

A la température ordinaire, le fluor et le chlore sont gazeux, le brome est liquide et l'iode solide. Envisagés sous le même état physique leur intensité de coloration augmente avec le poids atomique : le fluor liquide est jaune pâle, le chlore jaune d'or, le brome rouge brun foncé et l'iode presque noir. A l'état gazeux, le fluor possède, sous une épaisseur de quelques décimètres, une teinte jaune verdâtre, que le chlore présente déjà à un plus haut degré lorsqu'on l'examine en couche de quelques centimètres; le brome a une vapeur d'un rouge orange et l'iode gazeux est d'une belle couleur violette très intense. A l'état solide, le fluor et le chlore sont à peu près incolores, le brome est rougeâtre et l'iode d'un gris ardoisé à éclat presque métallique.

Nous observerions dans les points de fusion, les points d'ébullition, en un mot dans la plupart des constantes physiques, ces mêmes variations en fonction du poids atomique.

Constantes physiques

	FLUOR.	CHLORE.	BROME.	IODE.
Poids atomique.	19. »	35.45	79.96	126.85
Densité à l'état gazeux.	1.26	2.49	5.54	8.8
Densité à l'état liquide.	1.10	1.46	3.18	»
Densité à l'état solide.	»	»	»	4.9
Point de fusion.	— 225°	— 402°	— 79,5	115°
Point d'ébullition.	— 187°	— 35°	63°	180°

Ces quatre corps simples se combinent directement à la plupart des métalloïdes et des métaux, pour donner naissance à des composés, qui, dans le plus grand nombre de cas, sont fortement exothermiques. Cette activité chimique, très grande pour le fluor, diminue graduellement en passant d'un terme de la série au suivant. La formation des composés hydrogénés en est un exemple typique. Le fluor et l'hydrogène se combinent directement avec explosion à la température ordinaire, à l'obscurité, et, ainsi que l'ont établi Moissan et Dewar, ils donnent encore lieu à une réaction violente lorsqu'on fait réagir le fluor solide sur l'hydrogène liquide, à quelques degrés du zéro absolu. Le chlore ne réagit sur l'hydrogène qu'avec le concours de la lumière diffuse. Le brome exige une action calorifique, et l'iode, dans les mêmes conditions, fournit un phénomène d'équilibre, une réaction limitée par l'action décomposante exercée par la chaleur sur le gaz iodhydrique formé.

Nous arriverons aux mêmes conclusions par l'examen des chaleurs de formation des hydracides. Si nous comparons les chaleurs de formation des composés binaires résultant de l'union des métaux avec ces éléments, nous constaterons que, pour un même métal, la chaleur de formation décroît du fluorure à l'iode. D'une façon générale, le fluor déplacera donc les trois autres corps simples dans ces combinaisons, le chlore déplacera le brome et l'iode, et enfin le brome pourra se substituer à l'iode. Il y a lieu toutefois de faire observer que par suite de réactions secondaires, et aussi par l'intervention de certains facteurs (masses réagissantes en présence, température, pression, etc...), il se produira, dans certains cas, soit une réaction limitée, soit un renversement complet de la réaction.

L'eau est décomposée dès la température ordinaire par tous les métalloïdes de ce premier groupe, mais, tandis que le fluor fournit une réaction immédiate, les autres ne produisent dans les mêmes conditions qu'une décomposition très lente. Cette propriété du fluor l'éloigne un peu des autres halogènes et lui donne, en présence de l'eau, une allure chimique assez spéciale. Il ne peut être obtenu en milieu aqueux, et, par suite, les procédés de préparation, permettant de libérer de leurs combinaisons les autres halogènes, procédés dans lesquels on se trouve en présence de l'eau ou qui donnent naissance à ce dernier composé, ne lui sont plus applicables. L'action de l'acide sulfurique additionné d'un peroxyde, tel que le bioxyde de manganèse, sur un sel halogéné, ne donnera le métalloïde libre que dans le cas d'un chlorure, d'un bromure ou d'un iode.

Si nous quittons les corps simples eux-mêmes, pour envisager leurs principaux composés, nous rencontrons encore de nombreuses analogies.

L'étude des hydracides nous en fournit de multiples exemples et l'on est frappé du parallélisme de propriétés que présentent le plus souvent ces composés hydrogénés. On ne connaît qu'un seul composé hydrogéné pour chacun des quatre corps simples de cette première famille.

	HF.	HCl.	HBr.	HI.
Poids moléculaire.	20. »	56.46	80.97	127.85
Densité à l'état gazeux.	2.7 ⁽¹⁾	1.269	2.79	4.47
Densité à l'état liquide.	0.987	0.90	1.65	2.27
Point de fusion.	— 92.5	— 112 ^o ,5	— 87 ^o	— 51 ^o
Point d'ébullition.	19 ^o ,4	— 80 ^o	— 75 ^o	— 34 ^o
Chaleur de formation (gaz).	58,900 ^{cal}	22,000 ^{cal}	12,500 ^{cal}	400 ^{cal}

Les combinaisons des halogènes avec les métalloïdes sont, pour la plupart, des composés volatils, décomposables par l'eau, en donnant un acide oxygéné et l'hydracide correspondant. Il sera même possible, le plus souvent, de remplacer un ou plusieurs atomes d'halogène par un ou plusieurs atomes d'un autre halogène, sans changer d'une manière profonde les propriétés générales du corps considéré. On formera ainsi facilement des fluoiodures, des chlorobromures, etc.

L'étude des combinaisons, résultant de l'union des halogènes avec les métaux, permettra également des rapprochements indiscutables. Nous y trouverons des exemples fréquents d'isomorphisme dont l'un des plus remarquables est celui que présentent les dérivés halogénés du potassium.

Parmi les propriétés saillantes de ce groupe, nous pouvons encore insister sur le peu d'affinité que ses différents termes montrent pour l'oxygène. L'iode est le seul corps qui puisse s'oxyder directement et cette oxydation est produite sous l'action de l'effluve. La stabilité des composés oxygénés diminue de l'iode au chlore. Quant au fluor, on ne lui connaît encore aucun dérivé oxygéné.

La valence des quatre corps simples de cette première famille est égale à l'unité. Cependant on a pu obtenir des combinaisons où ils semblent jouer le rôle d'éléments, tri, penta et même heptavalents.

Le fluor, le chlore, le brome et l'iode présentent donc, entre eux, des relations très étroites qui justifient bien leur réunion dans une même famille de métalloïdes. Le fluor est toutefois un peu en retrait.

Enfin, en dehors de ces considérations déduites des observations des chimistes et des physiciens, nous pouvons ajouter que les rôles de ces quatre éléments dans le grand laboratoire de la nature présentent aussi beaucoup d'analogies. Exceptionnellement rencontrés à l'état libre, ils existent en majeure partie à l'état de combinaisons avec les métaux alcalins et alcalino-terreux. Enfin ce sont, au point de vue géologique, des minéralisateurs par excellence, le fluor possédant au plus haut point cette propriété.

P. LEBEAU,

Professeur agrégé à l'École de pharmacie de Paris.

(1) La densité de l'acide fluorhydrique diminue à mesure que la température s'élève, au-dessous de 88^o. Thorpe et Hamby ont trouvé une densité normale correspondant à HF.

OXYGÈNE $o = 16,0$

Historique. — L'oxygène avait été entrevu par divers observateurs, qui n'avaient pas su en préciser la nature et le distinguer nettement de l'air. En 1727, Hales en avait produit par la calcination du minium, Priestley, en 1771, par celle du nitre. Jean Rey, en 1650, avait observé que certains métaux, chauffés au contact de l'air, fixent une portion de cet air, mais il n'avait pas su la dégager de nouveau. C'est ce que réalisa, le 1^{er} août 1774, J. Priestley, à qui doit réellement être attribué l'honneur d'avoir découvert l'oxygène. Il l'obtint en décomposant par la chaleur concentrée des rayons solaires la *chaux de mercure* ou oxyde rouge, que produit l'oxydation directe du mercure chauffé à l'air. Priestley reconnut que le gaz, ainsi dégagé, entretient vivement les combustions et peut servir à assurer la respiration des animaux. Imbu des idées qui régnaient alors sur la nature de la chaleur, il le considéra comme de l'*air déphlogistique*, activant les combustions parce qu'il tendait à s'unir au phlogistique contenu dans les corps combustibles⁽¹⁾. Peu de temps après, en 1775, Scheele obtint l'oxygène par la même méthode et parvint aussi à en préparer par d'autres voies, en calcinant le nitre ou en chauffant le bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique : il le nomma *air du feu*⁽²⁾.

Lavoisier, répétant, dans des conditions très précises, l'expérience de Priestley, montra que l'oxygène est un gaz simple, qui forme l'un des principes de l'air : il se fixe sur le mercure, pour donner la chaux de mercure, et celle-ci, soumise à la calcination, régénère le mercure et le gaz qui y avait été fixé. Lavoisier, ayant reconnu qu'un grand nombre d'acides contiennent de l'oxygène, pensa que sa présence était nécessaire à la fonction acide, et il lui donna le nom usité depuis (ὄξύς, acide; γεννώω, j'engendre), pour rappeler cette propriété⁽³⁾.

D'après Duckworth⁽⁴⁾, les Chinois connaissaient l'oxygène comme élément constitutif de l'air et de l'eau.

État naturel. — L'oxygène est un des corps les plus répandus dans la nature. Il entre pour 1/5 environ dans la constitution de l'air, mais la masse très grande de l'oxygène atmosphérique est peu de chose à côté de celle qui se trouve engagée dans l'eau des mers et dans les composés minéraux qui forment la croûte terrestre : d'après une évaluation de Stoney, elle en serait tout au plus le dix-millième⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ J. PRIESTLEY. *Exper. and observ. on diff. Kinds of air.* London 1775-1777; *Exper. and obs. relating to various branches of natural Philos.* London 1779. — ⁽²⁾ SCHEELÉ. *Abhandlung von der Luft und der Feuer.* Upsala 1777; *An Crell.* 2-229 et 291-1785. — ⁽³⁾ LAVOISIER. *Œuvres complètes.* — ⁽⁴⁾ C. W. DUCKWORTH. *Chem. N.* 53-250-1886. — ⁽⁵⁾ G.

Priestley, lui-même, avait découvert que les parties vertes des plantes dégagent de l'oxygène. Plus tard, Perceval et Sennebier montrèrent que cet oxygène se produit aux dépens de l'anhydride carbonique que contient l'atmosphère, et Ingenhouz établit que la lumière solaire est l'agent nécessaire de cette réaction capitale, grâce à laquelle se maintient à peu près constante la richesse de l'atmosphère en oxygène. Le gaz, ainsi dégagé par les plantes, est de l'oxygène ordinaire ; il ne renferme pas d'ozone⁽¹⁴⁾.

Certains animaux, pourvus de chlorophylle, donnent lieu, comme les plantes vertes, à un dégagement d'oxygène, sous l'action des rayons solaires⁽¹⁵⁾.

On a signalé certains cas dans lesquels la séparation d'oxygène a lieu sans intervention de la lumière ; c'est ce qui se produit pour le *bacterium photometricum*, etc.⁽¹⁶⁾.

L'oxygène entre dans la composition de la plupart des matières organiques et particulièrement de celles qui constituent les tissus des végétaux et des animaux.

Les observations spectroscopiques indiquent la présence de l'oxygène dans le soleil⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

Préparation. — Il existe un grand nombre de préparations de l'oxygène, dont quelques-unes d'ailleurs n'offrent qu'un intérêt théorique. Elles se divisent en 4 groupes, l'oxygène pouvant être retiré, soit de l'eau, soit d'oxydes métalliques, soit de sels oxygénés, soit enfin de l'air atmosphérique.

I. Formation en partant de l'eau. — 1° PAR ÉLECTROLYSE. — L'électrolyse de l'eau acidulée permet la production régulière d'hydrogène et d'oxygène, mais l'oxygène dégagé contient une proportion plus ou moins grande d'ozone (Schönbein) ; on arrive à un meilleur résultat en électrolysant les dissolutions alcalines. On se sert ordinairement d'une solution contenant de 15 à 35 pour 100 de soude caustique ; les électrodes, en fonte ou en nickel, étant séparées généralement par un diaphragme en terre poreuse ou en toile d'amianté^(19-19 a). L'appareil de laboratoire dû au commandant Renard⁽²⁰⁾ permet, avec une tension de 5 volts et une intensité de 25 ampères, d'obtenir, par heure, 5 litres 1/2 d'oxygène sensiblement pur, qu'il suffit de laver avec une solution à 1/20 d'acide tartrique qui arrête les gouttelettes de soude entraînées. La majeure partie de l'oxygène livré par l'industrie est aujourd'hui fabriquée par électrolyse.

2° PAR ACTION DU CHLORE SUR L'EAU. — Le chlore gazeux réagit, au rouge, sur la vapeur d'eau, avec formation d'acide chlorhydrique et dégagement d'oxygène (Gay-Lussac et Thénard). Une température de 120° suffirait, d'après Müller, pour réaliser une telle formation⁽²¹⁾.

STONEV. Ph. Mag. (5)-47-565-1880. — (14) BELLUCCI. Ber. Chem. Ges. 6-756-1875. — (15) P. GEDDES. C. R. 87-1095-1878. — (16) ENGELMANN. Bot. an. Z. 46-661-677-695-709-1888. — (17) YOUNG. Am. J. Sc. (5)-4-456-1872. — (18) DRAPER. C. R. 85-615-1877. — (19) J. TROWBRIDGE. Ph. Mag. (6)-4-156-1902. — (19 a) E. HAMMERSCHMIDT et JON. HESS. Monit. scient. (4)-13-155-1899. — (20) G. DE BECHI. Dict. de Wurtz. 2° suppl. 3-416-1800. — (21) D.

II. Préparation en partant d'oxydes métalliques. — 1° PAR ACTION DE LA CHALEUR. — (A). Les oxydes des métaux précieux sont décomposés par la chaleur seule, avec production du métal et dégagement d'oxygène. La réaction a lieu à température peu élevée pour les oxydes d'or ou de platine : pour l'oxyde d'argent, elle se produit dès 250° (Rose) ⁽²²⁾. Il faut chauffer jusqu'au rouge les oxydes de palladium et d'iridium, ainsi que l'oxyde rouge de mercure.

(B). Un grand nombre de peroxydes sont amenés, par la chaleur, à l'état d'oxydes inférieurs avec production régulière d'oxygène.

α). Le bioxyde de manganèse (pyrolusite naturelle) MnO_2 , ainsi que le sesquioxyde Mn_2O_3 , fournissent au rouge vif de l'oxygène, avec production d'oxyde salin brun Mn_2O_4 ; l'opération peut être effectuée avantageusement avec le bioxyde dans des cornues en fer : le rendement est de 88^{lit},5 d'oxygène par kilogramme de bioxyde pur. En se servant des pyrolusites naturelles, on obtient seulement 54 à 60 litres d'oxygène, accompagné fréquemment d'une certaine dose d'anhydride carbonique qu'on doit éliminer par lavage au travers d'un alcali.

β). Le bioxyde de plomb PbO_2 perd facilement, par la chaleur, de l'oxygène, en donnant du minium, lequel est lui-même détruit au rouge en protoxyde et oxygène.

γ). Le bioxyde de barium BaO_2 ne se dédouble en baryte et oxygène qu'au rouge blanc : mais la présence de vapeur d'eau abaisse notablement la température de réaction ⁽²³⁻²⁴⁾.

2° PAR ACTION DES ACIDES SUR LES PEROXYDES MÉTALLIQUES. — Les peroxydes métalliques auxquels ne correspondent pas de séries normales de sels fournissent de l'oxygène quand on les attaque par des acides minéraux inoxydables, acides sulfurique, azotique, phosphorique.

α). Le bioxyde de manganèse, chauffé avec son poids d'acide sulfurique, donne du sulfate manganeux avec dégagement d'oxygène : la réaction ne peut être terminée qu'en élevant la température jusqu'au rouge sombre. En remplaçant l'acide sulfurique par trois fois son poids de sulfate acide de sodium, l'opération peut être réalisée complètement à température moins haute (Winkler) ⁽²⁵⁾. Le gaz ainsi préparé est pur, si l'on se sert de produits purs : en employant la pyrolusite, il renferme souvent de l'anhydride carbonique.

β). Le bioxyde de plomb peut fournir une réaction similaire.

3° ACTION DU CHLORE SUR CERTAINS OXYDES. — Le chlore sec chasse complètement l'oxygène de certains oxydes métalliques chauffés au rouge : il y a production des chlorures correspondants. La chaux, la strontiane, la baryte, chauffées au rouge dans le chlore, réagissent avec incandescence, et perdent tout leur oxygène (Gay-Lussac et Thénard) ⁽²⁶⁾, Weber ⁽²⁷⁾.

MULLER. C. R. 40-906-1855. — ⁽²²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 85-317-1852. — ⁽²³⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (3)-35-5-1852. — ⁽²⁴⁾ GONDOLO. C. R. 66-488-1868. — ⁽²⁵⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. 98-240-1866. — ⁽²⁶⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Rech. physico-chim. 2-143-1800. — ⁽²⁷⁾ L. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 112-619-1861. — ⁽²⁸⁾ H. SAINTE-

Les oxydes de plomb et de cadmium donnent lieu à la même réaction (Weber) ⁽²⁷⁾.

III. Préparation en partant de sels oxygénés. — 1° PAR ACTION DE LA CHALEUR. — Un certain nombre de composés oxygénés ternaires sont détruits par la chaleur, avec dégagement régulier d'oxygène.

α). L'acide sulfurique ordinaire, dirigé en vapeurs sur des fragments de briques ou des feuilles de platine, maintenus à la température du rouge vif, se dédouble en oxygène, eau et anhydride sulfureux. Ce dernier gaz est arrêté par des lavages à l'eau et au moyen d'une dissolution de soude caustique : 1 kilogramme d'acide sulfurique à 60° Baumé peut ainsi fournir 140 litres d'oxygène, 67 grammes d'acide ayant échappé à la décomposition (Deville et Debray) ⁽²⁸⁾.

β). Le sulfate de zinc, calciné au rouge blanc, donne une décomposition analogue à celle de l'acide sulfurique ; il y a production d'oxyde de zinc et dégagement d'oxygène, d'anhydride sulfureux et d'une certaine dose d'anhydride sulfurique ; 100 kilos de sulfate de zinc ont pu ainsi fournir 6 800 litres d'oxygène (Deville et Debray) ⁽²⁸⁾.

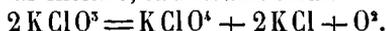
γ). Les nitrates de potassium ou de sodium, soumis à la température du rouge, dégagent de l'oxygène en se transformant en nitrites ; mais le gaz contient de l'azote provenant de la destruction de ces derniers (Lang) ⁽²⁹⁾.

δ). La décomposition, par la chaleur, du chlorate de potassium, est le procédé le plus usité pour préparer l'oxygène dans les laboratoires ⁽³⁰⁾.

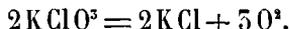
Quand on chauffe le chlorate seul, il fond à 550° ⁽³¹⁾ et commence à peu près aussitôt à se décomposer, en dégageant de l'oxygène ; le liquide, qui mousse beaucoup, devient peu à peu visqueux, et il est alors formé d'un mélange de perchlorate $KClO^4$ et de chlorure KCl . Si l'on élève davantage la température (bien au-dessus de 400°), le perchlorate est détruit lui-même en chlorure et oxygène. La formule exacte de cette décomposition a été très discutée ^(32 à 35). D'après Frankland et Dingwall ⁽³⁶⁾, par une chauffe très modérée, on aurait d'abord :



Par une chauffe plus intense, la réaction serait :



Finalement, en élevant la température jusqu'au ramollissement du verre, ce qui ne peut être réalisé pratiquement que dans des cornues de grès ou de fonte, la réaction totale est :



1 000 grammes de chlorate fournissent 278 litres d'oxygène.

La décomposition du chlorate de potassium se produit à une tempéra-

CLAIRE DEVILLE et DEBRAY. C. R. 51-822-1860. — ⁽²⁹⁾ J. LANG. An. Ph. Chem. Pogg. 118-282-1863. — ⁽³⁰⁾ WIEDERHOLD. An. Ph. Chem. Pogg. 116-171-1862 et 118-186-1863. — ⁽³¹⁾ CARNELLEY. J. Chem. Soc. 30-277-1878. — ⁽³²⁾ TEED. Chem. N. 53-56-1886 et 55-91-1887. — ⁽³³⁾ BOTTOMLEY. Chem. N. 56-277-1887. — ⁽³⁴⁾ MAUMENÉ. Chem. N. 53-145-1886. — ⁽³⁵⁾ FRANKLAND et DINGWALL. Chem. N. 55-67-1887. — ⁽³⁶⁾ BOURGOIS et DEBRAY. B. Soc. Chim.

ture plus basse, et d'une façon beaucoup plus régulière, si le sel est additionné de diverses substances qui ne paraissent pas, en général, être modifiées par la réaction. En employant poids égaux de chlorate et de bioxyde de manganèse, la réaction commence dès 205°. Les sesquioxyde de fer, l'oxyde noir de cuivre produisent un effet analogue. Avec le noir de platine, la réaction commence à 270°; avec l'oxyde puce de plomb, à 285° (Wiederhold) ⁽³⁰⁾. La décomposition du chlorate de potassium se produit alors sans intermédiaires en chlorure de potassium et oxygène. Cette réaction dégage 22000^{cal}, et avec le bioxyde de manganèse, les oxydes cuivrique ou ferrique, elle a lieu si vite, qu'une incandescence peut se produire et par suite une explosion. Celle-ci peut être évitée en remplaçant le bioxyde de manganèse par l'oxyde brun calciné Mn^3O^4 , employé en poids égal au chlorate, et chauffant avec précautions (Bourgoïn, Debray) ⁽³⁷⁾. On peut également se servir d'un mélange à poids égaux de bioxyde de manganèse et de chlorate préalablement fondu et concassé (Löwe) ⁽³⁸⁾. La présence de chlorure de potassium ou de sodium permet également de ralentir le dégagement d'oxygène et de le régulariser (von Babo et Landolt) ^(39 et 40). Les mélanges suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ parties de chlorate.} \\ 2 \text{ — sel marin.} \\ 3 \text{ — oxyde ferrique.} \end{array} \right.$$

ou bien :

$$\left\{ \begin{array}{l} 12 \text{ parties de chlorate.} \\ 6 \text{ — sel marin.} \\ 1 \text{ — bioxyde de manganèse.} \end{array} \right.$$

peuvent être employés avec avantage.

D'autres peroxydes métalliques, sesquioxydes de cobalt ou de nickel, anhydrides vanadique ou tungstique, agissent à la manière du bioxyde de manganèse. La cause de cette action a été fort discutée. Certains ont voulu n'y voir qu'une intervention purement physique, abaissant la température de destruction du chlorate ^(41 et 42), et, par la grande surface des corps pulvérulents employés, empêchant la sursaturation gazeuse de se produire dans le sel fondu : diverses substances, absolument inertes au point de vue chimique, sable, kaolin, verre pilé, produisent un bon effet ⁽⁴³⁾. D'après Velej, 1 pour 100 de sulfate de baryum activerait de 500 pour 100 la destruction du chlorate ^(44 et 45); mais Sodeau a trouvé seulement 16 pour 100 d'accélération, et il l'explique par la formation de chlorate de baryum plus aisé à détruire ⁽⁴⁶⁾.

L'action physique peut bien intervenir dans une certaine mesure, mais on admet plus généralement que les oxydes employés se suroxydent au contact du chlorate, en donnant un composé instable qui se dédouble

(2)-13-290-1870. — ⁽³⁸⁾ LÖWE. *Polyt. J. Dingler.* **211**-194-1874. — ⁽³⁹⁾ VON BABO. *An. Chem. Pharm. Lieb. Supp.* **2**-265-1862-65. — ⁽⁴⁰⁾ LANDOLT. *Chem. Zeit.* **3**-276-1888. — ⁽⁴¹⁾ KREBS. *Jahresh. Techn.* **245**-1870. — ⁽⁴²⁾ BAUDRIMONT. *C. R.* **73**-254-1871. — ⁽⁴³⁾ FOWLER et GRANT. *Chem. N.* **61**-117-1890. — ⁽⁴⁴⁾ VELEY, HODKINSON et LOWNDES. *Chem. N.* **58**-260 et 309-1888; **59**-65-1889. — ⁽⁴⁵⁾ MAC LEOD. *Chem. Centr. Bl.* (1)-665-1889. — ⁽⁴⁶⁾ W. H. SODEAU. *Proc. Chem.*

aussitôt en oxygène et oxyde primitif. Ainsi dans le cas des oxydes du manganèse, un permanganate peut prendre naissance, puis se détruire en oxygène et manganate, ce dernier étant de nouveau oxydable par le chlorate présent dans le mélange ^(47, 48 et 49).

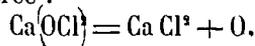
Avec le chlorate additionné d'un peroxyde, la réaction peut être effectuée dans une cornue de verre. Mais pour opérer en grand, il est avantageux de se servir d'une cornue en fonte formée de deux parties, une sorte de marnite large et peu élevée qui reçoit le mélange, et un dôme qui est muni d'un large tube de dégagement et peut se fixer sur la panse grâce à une rigole que celle-ci possède sur son pourtour; la jonction est assurée avec du plâtre : ce dernier possédant une faible résistance, on n'a pas à craindre les explosions que le dégagement trop brusque du gaz pourrait quelquefois provoquer dans une cornue ordinaire de fer.

L'oxygène dégagé par le chlorate contient généralement une certaine proportion de chlore. Celle-ci est très faible avec le chlorate tout à fait pur employé seul : elle atteint seulement 0,05 pour 100 (Cook) ⁽⁵⁰⁾. Elle est plus importante si le chlorate renferme des traces de matières organiques qui souillent également le gaz d'un peu d'anhydride carbonique ^(51 et 52), et aussi lorsqu'on se sert du chlorate mélangé avec des peroxydes de manganèse, de plomb, de fer, etc., et encore plus avec le sesquioxyde de chrome ^(53, 54 et 55). Contrairement à certaines assertions, le gaz ne contient pas d'ozone (Mac Leod) ⁽⁵⁶⁾.

La purification du gaz est réalisée très aisément par lavage à la soude caustique, qui arrête le chlore et l'anhydride carbonique. Quand l'oxygène est emmagasiné dans un gazomètre, il suffit de suspendre, à l'intérieur de celui-ci, un sac de toile contenant de l'hydrate cuivrique, qui absorbe le chlore contenu dans le gaz (Löwe).

ε). Les permanganates de potassium ou de sodium chauffés au rouge vif se dédoublent en manganates et sesquioxyde de manganèse, avec dégagement d'oxygène. En présence de vapeur d'eau, la destruction se produit à température moins haute et donne du manganite alcalin (Rousseau) ⁽⁵⁷⁾, ou de l'alcali caustique et du bioxyde de manganèse (Tessié du Motay et Maréchal) ⁽⁵⁸⁾, en même temps qu'un dégagement régulier d'oxygène. Parkinson a fait breveter un procédé industriel, basé sur cette réaction ⁽⁵⁹⁾.

η). On peut préparer l'oxygène en chauffant au rouge sombre le chlorure de chaux du commerce :



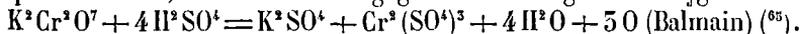
Soc. 17-149. — ⁽⁴⁷⁾ JUNGLEICH. B. Soc. Chim. (2)-15-6-1871. — ⁽⁴⁸⁾ BELLAMY. Monit. Scientifique (4)-1-1145-1887. — ⁽⁴⁹⁾ WARREN. Chem. N. 58-247-1888. — ⁽⁵⁰⁾ E. H. COOK. J. Chem. Soc. 65-802-1898. 4. — ⁽⁵¹⁾ MARIIGNAC. An. Chem. Pharm. Lieb. 44-15-1882. — ⁽⁵²⁾ WAGNER. Z. anal. Chem. 21-507-1882. — ⁽⁵³⁾ ERDMANN et MARCHAND. J. prakt. Chem. 31-274-1844. — ⁽⁵⁴⁾ CHEVREUL. C. R. 29-296-1849. — ⁽⁵⁵⁾ VOGEL. Rep. für Pharm. (5)-3-145-1849. — ⁽⁵⁶⁾ H. MAC LEOD. J. Chem. Soc. 69-1015-1896. — ⁽⁵⁷⁾ ROUSSEAU. C. R. 103-261-1886. — ⁽⁵⁸⁾ TESSIÉ DU MOTAY et MARÉCHAL. Polyt. J. Dingler 196-250-1800. — ⁽⁵⁹⁾ J. HOWARTH-PARKINSON. Chem. Zcit. 6-802-1892; Monit.

1 kilogramme de chlorure de chaux peut fournir ainsi 40 à 50 litres d'oxygène, contenant un peu de chlore, qu'on doit enlever par lavage à la soude (Sainte-Claire Deville et Debray).

Cette décomposition du chlorure de chaux peut être réalisée au-dessous de 100°, en soumettant simplement la solution aqueuse de ce composé à l'action de divers oxydes métalliques, bioxyde de manganèse précipité, hydrate ferrique, oxyde de cuivre, sesquioxyde de nickel, et surtout sesquioxyde de cobalt^(60 et 61), obtenus en versant dans la liqueur quelques gouttes de nitrate manganoux, ferrique, cuivrique, nickeleux ou cobalteux. La réaction se continue d'elle-même sans chauffer, quand elle est amorcée; il y a souvent une mousse abondante, que l'on peut empêcher en recouvrant le liquide chaud d'une légère couche de paraffine⁽⁶²⁾. Le chlorure de chaux peut être remplacé par une dissolution d'hypochlorite ou d'hypobromite alcalin. On arrive au même résultat en formant ces divers composés au contact des oxydes qui en provoquent la destruction : un courant de chlore, dans un lait de chaux ou dans une lessive de soude préalablement additionnés d'un peu de nitrate de cobalt, donne régulièrement de l'oxygène (Winkler⁽⁶³⁾, (Fleitmann)⁽⁶⁰⁾. En faisant tomber du brome, goutte à goutte, dans une solution bouillante de soude caustique additionnée d'un peu de sulfate de cuivre, on obtient 90 pour 100 de la dose théorique d'oxygène (Denigès)⁽⁶⁴⁾.

On admet que les oxydes métalliques fournissent, aux dépens du chlorure de chaux ou des hypochlorites alcalins, des peroxydes instables, qui se détruisent promptement en dégagant de l'oxygène et régénérant les oxydes primitifs; le mécanisme se reproduit indéfiniment jusqu'à ce que l'hypochlorite ait perdu tout son oxygène.

2° PAR DÉCOMPOSITION CHIMIQUE. — α). En chauffant dans une cornue de verre 3 parties de bichromate de potassium avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient un dégagement très régulier d'oxygène :



β). En chauffant au rouge vif dans des cornues en fer 1 partie de nitrate de sodium, avec 2 parties d'oxyde de zinc, on obtient du zincate de sodium, avec dégagement d'azote et d'oxygène :



Le gaz contient 58 pour 100 d'oxygène et peut servir à des usages industriels (Webdster, Pepper)⁽⁶⁶⁾.

γ). Le sulfate de calcium, calciné au rouge blanc avec de la silice, donne du silicate de calcium, et un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène (Hélouis)⁽⁶⁷⁾.

IV. Préparation en partant du peroxyde d'hydrogène. — 1° PAR

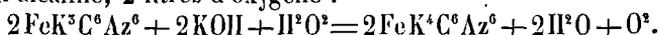
Scientif. 361-1892. — ⁽⁶⁰⁾ FLEITMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 134-64-1865. — ⁽⁶¹⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 95-309 et 375-1865. — ⁽⁶²⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 97-509-1866. — ⁽⁶³⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. 98-540-1866. — ⁽⁶⁴⁾ DENIGÈS. J. Pharm. Ch. (5)-19-503-1889. — ⁽⁶⁵⁾ BALMAIN. J. Pharm. 2-499-1842. — ⁽⁶⁶⁾ PEPPER. Polyt. J. Dingler. 167-39-1865. — ⁽⁶⁷⁾ HÉLOUIS. Ber. Chem. Gesell. 15-1221-1882. — ⁽⁶⁸⁾ WOLMARD. An. Chem. Pharm. Lieb. 253-

ACTION CATALYTIQUE. Le bioxyde d'hydrogène (*eau oxygénée*), qui est fourni par le commerce en solutions aqueuses à un prix peu élevé, est une source commode d'oxygène dans les laboratoires. Il suffit de le soumettre à l'action de substances qui en provoquent rapidement la décomposition catalytique : chlorure de chaux, bioxyde de manganèse, ferricyanure de potassium, permanganate de potassium, etc.

Dans un appareil de Kipp, on place des cubes de chlorure de chaux, sur lesquels agira l'eau oxygénée, acidulée d'acide nitrique ou chlorhydrique (Wolhard)⁽⁶⁸⁾ : avec 500 gr. de chlorure de chaux à 55 pour 100, on emploie 1 litre d'eau oxygénée à 5 pour 100, additionnée de 57 cme d'acide chlorhydrique de densité 1,17.

On peut se servir, comme agent catalytique, de bioxyde de manganèse en grains de 2 millimètres, l'eau oxygénée à 5 pour 100 étant additionnée par litre de 150 cme d'acide sulfurique concentré (Baumann)⁽⁶⁹⁾.

Le ferricyanure de potassium est d'un emploi assez commode. 100 gr. d'eau oxygénée à 5 pour 100 donnent, avec 58 gr. de ferricyanure en solution alcaline, 2 litres d'oxygène :



Il suffit, pour arrêter le dégagement, de rendre la liqueur neutre ou acide (Kassner)⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾.

En opposant à l'eau oxygénée une solution de permanganate de potassium, on obtient un dégagement d'oxygène issu des deux composés (Gähring)⁽⁷²⁾.

2° AU MOYEN DE SYSTÈMES GÉNÉRATEURS DE BIOXYDE D'HYDROGÈNE. — L'eau oxygénée peut être remplacée, dans les préparations précédentes, par des systèmes chimiques capables de la produire : bioxyde de baryum et un acide ; peroxydes de sodium ou de potassium et eau.

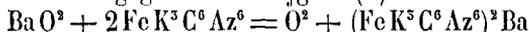
α). Poids égaux de bioxyde de baryum et de bioxyde de plomb, traités à froid par l'acide nitrique, donnent lieu à un dégagement régulier d'oxygène, qui résulte de l'action de l'oxyde plombique sur le bioxyde d'hydrogène formé.

β). On peut avoir, à froid, une formation régulière d'oxygène par l'action de l'acide sulfurique dilué sur un mélange de 3 molécules de bioxyde de baryum et de 1 molécule de bichromate de potassium : il résulte de la destruction réciproque de l'acide chromique et de l'eau oxygénée formés (Robbins)⁽⁷³⁾.

γ). Dans l'appareil de Kipp on attaque, par l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau, des cubes formés avec un mélange de 2 parties de bioxyde de baryum, 1 partie de bioxyde de manganèse, 1 partie de plâtre : le bioxyde d'hydrogène, qui prend naissance, se détruit de suite au contact du bioxyde de manganèse⁽⁷⁴⁾ ; mais le procédé peut donner lieu à des explosions.

246-1889. — (69) BAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 23-524-1890. — (70) KASSNER. Chem. Zeit. 13-1502 et 1538. — (71) GAWALOWSKI. Pharm. Z. 35-702-1800. — (72) GÄHRING. Chem. Zeit. 13-264-1889. — (73) ROBBINS. An. Ph. Chem. Pogg. 122-256-1864. — (74) NEWMANN. Ber. Chem. Gesell.

δ). Le bioxyde de baryum réagit sur le ferrieyanure de potassium en solution aqueuse en dégageant de l'oxygène ⁽⁷⁶⁾ :



ε). Les peroxydes de sodium, de potassium, ou le peroxyde mixte de potassium et de sodium, sont aujourd'hui des produits industriels, dits *oxylithes*, qui sont agglomérés en cubes de 100 gr. Ils seront employés, avec avantage, pour préparer de l'oxygène absolument pur. On peut se servir de l'action de l'eau sur des fragments de peroxyde de sodium aggloméré par compression, après avoir été mélangé à la quantité théorique de permanganate de potassium, sodium ou calcium, ou simplement à une trace de sel de nickel ou de cuivre. La décomposition, qui se produit régulièrement, peut être effectuée dans un appareil de Kipp; 1 kilogramme de bioxyde de sodium peut fournir 158 litres d'oxygène (Jaubert) ⁽⁷⁷⁾.

V. **Extraction de l'air atmosphérique.** — L'oxygène, formant le cinquième de l'air, on a cherché à l'extraire directement de l'atmosphère, en le séparant de l'azote : cette séparation peut être faite par une voie purement physique, ou par des méthodes chimiques.

1° **PAR SÉPARATION PHYSIQUE DES DEUX GAZ.** — La séparation physique des deux gaz peut être réalisée en profitant soit de leur solubilité inégale dans certains dissolvants, soit des différences de diffusion à travers certaines parois.

α). L'oxygène et l'azote sont inégalement solubles dans l'eau : l'air dissous dans l'eau contient 55 pour 100 d'oxygène, et seulement 67 pour 100 d'azote; si cet air, extrait de l'eau par l'action du vide, est de nouveau mis au contact de l'eau, le gaz dissous obtenu contiendra 47,5 pour 100 d'oxygène; une troisième opération conduirait à un mélange ayant 62,5 pour 100 d'oxygène; après huit opérations semblables, on arrive à un gaz contenant 97,5 pour 100 d'oxygène et 2,7 d'azote, et pouvant dans la pratique être employé comme de l'oxygène (Mallet) ⁽⁷⁸⁾.

En se servant de glycérine comme liquide absorbant, trois dissolutions successives conduisent à un gaz contenant 75 pour 100 ⁽⁶⁷⁾.

La solubilité de l'oxygène, dans certains liquides, étant beaucoup plus grande que dans l'eau, on pouvait espérer que leur emploi rendrait plus pratique cette méthode de préparation d'air très riche en oxygène; malheureusement, pour la plupart de ces liquides, le coefficient de solubilité est à peu près le même pour l'azote que pour l'oxygène, ce qui rend illusoire leur usage (Claude) ⁽⁸⁰⁾.

β). Le charbon de bois, récemment éteint, absorbe dans l'air plus d'oxygène que d'azote; 100 volumes de charbon fixent 925 volumes d'oxygène et 705 volumes d'azote. En arrosant ce charbon avec de l'eau, il se dégage 550 volumes d'oxygène et 650 volumes d'azote. En soumettant à l'action

20-1584-1887. — ⁽⁷⁶⁾ KASSNER. Z. angew. Chem. 448-1890. — ⁽⁷⁷⁾ G. F. JAUBERT. C. R. 134-778-1902. — ⁽⁷⁸⁾ MALLET. Polyt. J. Dingler 199-112-1871. — ⁽⁸⁰⁾ G. CLAUDE. C. R. 131-447-

du vide le charbon mouillé ainsi obtenu, on en dégage 575 volumes d'oxygène et 45 volumes d'azote; en agissant sur ce mélange comme sur l'air primitif, on arriverait à de l'oxygène presque pur (Montmagnon et de Laire)⁽⁸¹⁾.

γ). Graham a montré que la vitesse de diffusion de l'oxygène, au travers du caoutchouc, est beaucoup plus grande que celle de l'azote : si on fait le vide derrière une membrane de caoutchouc, l'air aspiré contient 41,6 pour 100 d'oxygène⁽⁸²⁾. En opérant la dialyse de l'air à travers 4 feuilles successives de taffetas caoutchouté, on peut arriver à un gaz renfermant 95 pour 100 d'oxygène (Margis)⁽⁸³⁾.

2° PAR DISTILLATION FRACTIONNÉE DE L'AIR LIQUIDE. — L'air liquéfié, abandonné dans un vase ouvert, se vaporise peu à peu, en dégageant surtout de l'azote plus volatil et s'enrichissant de plus en plus en oxygène (voy. Air).

3° EXTRACTION PAR DES MÉTHODES CHIMIQUES. — Le principe général consiste à former, par oxydation directe, au moyen de l'oxygène de l'air, un composé oxygéné qui peut, dans des conditions convenables, perdre son oxygène en régénérant la matière primitive; celle-ci pourra, de nouveau, être oxydée par l'air et ainsi de suite, indéfiniment.

α). Quelques métaux s'oxydent à l'air à une certaine température, et les oxydes formés peuvent, à une température plus haute, être dédoublés en oxygène et métal.

Le mercure, chauffé au-dessus de 450°, s'oxyde lentement, en donnant l'oxyde rouge (*précipité per se*) et ce dernier se décompose à 650°, en mercure et oxygène (Echols)⁽⁸⁴⁾. C'est le principe de l'expérience fameuse de Lavoisier; mais l'oxydation se produit trop lentement pour servir de base à une préparation pratique de l'oxygène.

La mousse de palladium, chauffée au rouge, s'oxyde directement à l'air en absorbant 6,68 pour 100 d'oxygène : l'oxyde Pd²O, ainsi formé, se détruit au rouge vif, en régénérant le métal. Il en est de même de la mousse de rhodium, qui absorbe 12,96 pour 100 d'oxygène, en formant le protoxyde RhO, et de celle d'iridium, qui fixe 4,5 pour 100 d'oxygène en produisant l'oxyde Ir²O; ces oxydes sont détruits vers 1200° avec dégagement de tout l'oxygène qu'ils renferment⁽⁸⁵⁻⁸⁶⁾.

ε). Un certain nombre d'oxydes métalliques peuvent se suroxyder au rouge, les peroxydes formés étant, à leur tour, décomposés par une température plus élevée.

L'oxyde cuivrique CuO, calciné au rouge vif, donne de l'oxygène et un sous-oxyde facile à oxyder lorsqu'on le chauffe modérément à l'air (Debray et Joannis)⁽⁸⁷⁾, (Bailey et Hopkins)⁽⁸⁸⁾.

γ). La baryte caustique BaO, chauffée au rouge sombre dans un courant d'air privé d'anhydride carbonique, se transforme en bioxyde BaO² : celui-

1900. — (81) MONTMAGNON et de LAIRE. B. Soc. Ch. (2)-11-261-1869. — (82) GRAHAM. C. R. 63-471-1866. — (83) MARGIS. Chem. Centr. Bl. 697-1882. — (84) ECHOLS. Chem. N. 44-189-1881. — (85) WILLM. B. Soc. Chim. (2)-38-614-1882. — (86) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY. C. R. 87-441-1878. — (87) H. DEBRAY et JOANNIS. C. R. 99-585-1884 et 100-999-1885. — (88) BAILEY et-

vi, chauffé au rouge vif, abandonne tout l'oxygène qui avait été fixé, et repasse à l'état de baryte qui pourra être réoxydée (Boussingault) ⁽²³⁾. Malheureusement, après 10 à 12 opérations, la baryte se fritte et ne peut plus se suroxyder que très lentement. On évite cet inconvénient en l'additionnant de chaux ou de magnésie et d'un peu de manganate de potassium. L'opération peut alors être répétée 150 fois sans affaiblissement du pouvoir absorbant (Gondolo) ⁽²⁴⁾. Boussingault a reconnu que, sous pression très réduite, une température de 450° suffit pour décomposer le bioxyde de baryum ⁽²¹⁾. Le procédé, ainsi modifié, a été appliqué industriellement par Brin, qui opère dans l'air comprimé l'oxydation de la baryte, puis, après élimination de l'azote non absorbé, réalise à la même température, sous basse pression, la décomposition du bioxyde ⁽²²⁾.

δ). Le chlorure cuivrique, mêlé de sable et d'argile, est humecté avec 20 pour 100 d'eau, et soumis, entre 100° et 200°, à l'action d'un courant d'air qui le change en oxychlorure Cu^2OCl^2 . Ce dernier, chauffé à 400°, dégage de l'oxygène et laisse du chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 , qui sera de nouveau oxydé par un courant d'air en présence de vapeur d'eau à une température inférieure à 400°, en régénérant l'oxychlorure. Un kilogramme de chlorure fournit environ 28 litres d'oxygène à chaque opération (Mallet) ⁽²⁵⁾.

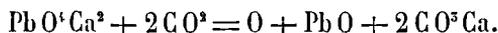
ε). Quand on chauffe au rouge sombre, dans un courant d'air, un mélange de bioxyde de manganèse et de soude caustique, on obtient du manganate de sodium :



Le manganate, soumis à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 450°, donne une réaction inverse en dégageant de l'oxygène pur, et reproduisant le mélange primitif (Tessié du Mottay et Maréchal) ⁽²⁴⁾. On a reconnu que la marche des réactions est plus régulière, en ajoutant, au mélange, une certaine quantité d'oxyde cuivrique.

Dans le procédé Stuart, qui n'est qu'une variante du précédent, le mélange de bioxyde de manganèse et de soude caustique employée en grand excès est maintenu, entre 500° et 600°, dans des cylindres verticaux de fonte dans lesquels on injecte alternativement de l'air pendant 10 minutes et de la vapeur pendant 5 minutes.

ζ). En chauffant au rouge, dans un courant d'air, un mélange d'oxyde de plomb et de carbonate de calcium, on obtient un plombate de calcium poreux PbO^4Ca^2 . On laisse la température tomber au rouge sombre et on fait passer sur le plombate un courant d'anhydride carbonique; on a la réaction :



La chaleur dégagée élève la température au rouge vif. Si l'opération est bien conduite, l'oxygène dégagé ne contient que peu de gaz carbonique,

HOPKINS. Chem. N. 61-116-1890. — ⁽²¹⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (5)-19-464-1880. — ⁽²²⁾ BRIN. Mém. Soc. des Ingén. civ. 450-1881. — ⁽²³⁾ MALLET. C. R. 64-226-1867; C. R. 66-349-1868. — ⁽²⁴⁾ TESSIÉ DU MOTTAY et MARÉCHAL. Polyt. J. Dingler. 196-250-1870. — ⁽²⁵⁾ G.

qu'on arrête d'ailleurs, en faisant passer le gaz sur du plombate de calcium humide, maintenu entre 80° et 100°. Quand le dégagement d'oxygène n'a plus lieu, on dirige, sur le mélange au rouge vif, de la vapeur d'eau qui chasse la majeure partie de l'anhydride carbonique, puis, à température modérée, un courant d'air qui régénère le plombate, et ainsi de suite indéfiniment (Kassner) ⁽⁹⁵⁻⁹⁶⁾.

Propriétés physiques. — 1° **Oxygène gazeux.** — L'oxygène est un gaz à peu près incolore, sans odeur ni saveur.

Sa densité, par rapport à l'air, a été trouvée égale à 1,10565 (Regnault) ⁽⁹⁷⁾, 1,1057 (Dumas et Boussingault), 1,10562 (Crafts) ⁽⁹⁸⁾, 1,10525 à 1,10527 (Leduc) ⁽⁹⁹⁾.

Le poids du litre d'oxygène à 0°, sous 760 millimètres, sous 45° de latitude, au niveau de la mer, est : 1^{er},42906 (J. Thomsen) ⁽¹⁰⁰⁾, 1^{er},42900 (Morley) ⁽¹⁰¹⁾.

Pour les écarts de compressibilité, hors de la loi de Mariotte, voir Siljeström ⁽¹⁰²⁾, Mendeleeff ⁽¹⁰³⁾, Amagat ⁽¹⁰⁴⁾.

D'après Bohm ⁽¹⁰⁵⁾, la relation entre le volume et la pression est représentée :

$$\begin{array}{l} \text{Au-dessus de } 0^{\text{mm}},7. \text{ par } K = (p + 0,109) v \\ \text{Au-dessous de } 0^{\text{mm}},7. \text{ par } K = (p + 0,97) v \end{array}$$

Coefficients de diffusion (voy. Obermayer) ⁽¹⁰⁶⁾. Graham a constaté que la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers une lame de caoutchouc est 2,5 fois plus grande que celle de l'azote ⁽⁸²⁾.

L'oxygène, même comprimé, ne se diffuse pas sensiblement à travers le verre ⁽¹⁰⁷⁾. Il se diffuse à travers une paroi d'argent métallique, non pas à froid, mais à la température d'ébullition du cadmium (vers 800°) : en faisant circuler de l'oxygène dans un tube d'argent chauffé, de 1 millimètre d'épaisseur, autour duquel on faisait le vide, on a pu faire traverser, en une heure, 1700 centimètres cubes de gaz, par mètre carré de surface ; avec un tube d'épaisseur 0^{mm},5, la dose diffusée a atteint 5500 centimètres cubes (Troost) ⁽¹⁰⁸⁾. Cette diffusion spéciale, au travers de l'argent, est en relation étroite avec l'occlusion de l'oxygène dans ce métal.

L'oxygène est peu soluble dans l'eau. D'après Bunsen, 100 volumes d'eau absorbent :

A	0°.	4 ^{vol} , 1 d'oxygène.
	5°.	5 ^{vol} , 6 —
	10°.	3 ^{vol} , 25 —
	15°.	2 ^{vol} , 99 —
	20°.	2 ^{vol} , 84 —

KASSNER. Chem. Zeit. 22-225-1898 ; Monit. Scientif. 505-614-1890 ; Chem. Zeit. 24-615-1900. — ⁽⁹⁹⁾ H. F. B. SCHAEFER. Chem. Zeit. 24-564-1900. — ⁽⁹⁷⁾ REGNAULT. C. R. 20-975-1845. — ⁽⁹⁸⁾ CRAFTS. C. R. 106-1662-1888. — ⁽⁹⁹⁾ A. LEDUC. C. R. 113-186-1891 et 123-805-1896. — ⁽¹⁰⁰⁾ J. THOMSEN. Z. anorg. Chem. 12-1-1896. — ⁽¹⁰¹⁾ W. MORLEY. Z. ph. Chem. 20-68-1896. — ⁽¹⁰²⁾ SILJESTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 151-451 et 573-1874. — ⁽¹⁰³⁾ MENDELEEFF. B. Chem. Gesell. 7-1539 et 1455-1874. — ⁽¹⁰⁴⁾ AMAGAT. C. R. 100-635-1883. — ⁽¹⁰⁵⁾ BOHM. An. Ph. Chem. Wied.-27-459-1886. — ⁽¹⁰⁶⁾ OBERMAYER. Sitz. Akad. Wien. II-85-147-1882 et II-87-188-1883. — ⁽¹⁰⁷⁾ BARTOLI. Gaz. Zet. ch. Ital. 14-544-1884. — ⁽¹⁰⁸⁾ TROOST.

A t° , le volume absorbé par 1 volume d'eau est ⁽¹⁰⁹⁾ :

$$0,04115 - 0,0010899 t + 0,000022565 t^2.$$

Le coefficient d'absorption par l'eau est d'après Winkler ⁽¹¹⁰⁾ :

De 0° à 50° . . . $\beta = 0,04890 - 0,0015415 t + 0,0000285 t^2 - 0,00000029554 t^3$

De 20° à 40° . . . $\beta = 0,05102 - 0,00059 (t-20) + 0,0000096 (t-20)^2$

De 30° à 50° . . . $\beta = 0,02608 - 0,000545 (t-50) + 0,0000043 (t-50)^2$

A 100° $\beta = 0,01700.$

L'accroissement de volume de l'eau par absorption de 1 volume d'oxygène est 0,00115 (Angström) ⁽¹¹¹⁾.

La solubilité de l'oxygène est plus grande dans l'alcool où, d'après Carius, le volume dissous est toujours le même de 0° à 24° , et égal à $0^{\text{vol}},28597$ ⁽¹¹²⁾. Au contraire, d'après Timofejeff, le coefficient d'absorption par l'alcool varie avec la température ^(112 bis), et il est :

$$0,2537 - 0,00074688 t + 0,000005288 t^2$$

Le charbon de bois à 0° et sous 1800 millimètres absorbe très rapidement, par gramme, 26 centimètres cubes d'oxygène, qui peuvent être expulsés par la chaleur (Joulin) ⁽¹¹³⁾.

Quelques métaux fondus peuvent dissoudre un certain volume d'oxygène : c'est le cas du platine et surtout de l'argent (Deville) ⁽¹¹⁴⁾. On sait, depuis longtemps, que l'argent pur fondu absorbe jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène. Quand le métal se solidifie par refroidissement, la majeure partie de l'oxygène se dégage, et peut projeter, à une certaine distance, une portion du métal : c'est le phénomène du *rochage*. L'addition d'or à l'argent fondu en élimine de l'oxygène, avec production abondante d'écume (Levol) ⁽¹¹⁵⁾. D'ailleurs tout l'oxygène dissous n'est pas éliminé par le rochage ; une partie demeure dans le métal solidifié et peut en être enlevée au rouge par l'action du vide ⁽¹¹⁶⁾. L'argent solide condense, sur sa surface, un certain volume d'oxygène, quand, après l'avoir porté au rouge, on le laisse refroidir dans ce gaz. Ainsi, un fil a absorbé $0^{\text{vol}},45$, une feuille, $1^{\text{vol}},37$. De l'argent divisé issu de la réduction de l'oxyde, a condensé de $6^{\text{vol}},05$ à $7^{\text{vol}},5$ (Graham) ⁽¹¹⁷⁾.

L'acier Bessemer contient d'après Kern ⁽¹¹⁸⁾, $0^{\text{vol}},025$ à $0^{\text{vol}},05$ d'oxygène dissous. D'après Regnault, le mercure dissoudrait une certaine dose d'oxygène : mais cette assertion a été trouvée inexacte par Amagat entre 0° et 100° , sous des pressions atteignant 420 atmosphères ⁽¹¹⁹⁾.

La litharge fondue absorbe de l'oxygène qu'elle abandonne au moment de la solidification ⁽¹²⁰⁾.

Le coefficient de dilatation de l'oxygène est $\alpha = 0,0056743$ (Jolly) ⁽¹²¹⁾. Il est invariable jusqu'à 1600° .

C. R. **98**-1427-1884. — ⁽¹⁰⁹⁾ BUNSEN et PAULI. An. Chem. Pharm. Lieb. **93**-21-1855. — ⁽¹¹⁰⁾ L. WINKLER. Ber. Chem. Gesell. **22**-1764-1889 et **25**-264-1892. — ⁽¹¹¹⁾ ANGSTRÖM. An. Ph. Chem. Wied. **15**-297-1882. — ⁽¹¹²⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. **94**-154-1855. — ^(112 bis) TIMOFEJEFF. Z. Phys. Chem. **6**-141-1890. — ⁽¹¹³⁾ L. JOULIN. C. R. **90**-741-1880. — ⁽¹¹⁴⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. **70**-756-1870. — ⁽¹¹⁵⁾ LEVOL. C. R. **35**-63-1852. — ⁽¹¹⁶⁾ DUMAS. An. Ch. Phys. (5)-**14**-289-1878. — ⁽¹¹⁷⁾ TH. GRAHAM. Ph. Mag. (4)-**32**-505-1866. — ⁽¹¹⁸⁾ KERN. Chem. N. **36**-20-1877. — ⁽¹¹⁹⁾ AMAGAT. C. R. **91**-812-1880. — ⁽¹²⁰⁾ F. LE-BLANC. An. Ch. Phys. (5)-**16**-480-1846. — ⁽¹²¹⁾ JOLLY. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelb. 82-1874.

La chaleur spécifique moléculaire à pression constante (pour $O = 16$), entre 0° et 200° , est 6,95 (Regnault). La chaleur spécifique moléculaire à volume constant, entre 0° et 200° , est 4,95. Ces valeurs sont applicables jusqu'à 1600° .

Le rapport $\frac{C_p}{C_v} = 1,4025$, entre $20^\circ,6$ et $16^\circ,5$, sous des pressions comprises entre 516 millimètres et 737 millimètres (Müller) ⁽¹²⁴⁾.

Au delà de 1600° , et jusqu'à 4500° , d'après Berthelot et Vieille ⁽¹²⁵⁾, la chaleur spécifique moléculaire élémentaire à volume constant est représentée pour chaque température par $4,95 + 0,00524(t - 1600)$. Voyez aussi Vieille ⁽¹²⁶⁾, Mallard et Lechatelier ⁽¹²⁷⁾, Clerk ⁽¹²⁸⁾.

L'indice de réfraction de l'oxygène gazeux est :

Par rapport à la lumière blanche moyennc.	1,000270
— aux rayons C du spectre solaire.	1,000255
— — G —	1,000294
— — E —	1,000315 ^(129 et 130)

L'oxygène gazeux, examiné sous la pression de 6 atmosphères dans des tubes longs de 60 mètres, fournit un spectre d'absorption, qui comprend la bande et les doubles raies du groupe A et B du spectre solaire (Egoroff) ⁽¹³¹⁾. L'oxygène, fortement comprimé, présente des bandes d'absorption dans le rouge, le jaune-vert et le bleu (Janssen) ⁽¹³²⁾. En observant l'arc voltaïque à travers une longueur de 165 centimètres d'oxygène, comprimé à 85 atmosphères, Liweing et Dewar ont obtenu un spectre d'absorption constitué par une bande de longueur d'onde (en millièmes de millimètre) 656 à 622,5, une bande 581 à 578,5, une ligne 555, une bande 479,5 à 475. Sous 140 atmosphères, l'intensité de ces bandes augmentait, et une nouvelle bande apparaissait dans l'indigo vers 447 ⁽¹³³⁾. Voyez aussi Janssen ⁽¹³⁴⁾.

Le spectre d'émission de l'oxygène dans les tubes de Plücker, sous la pression de 28 millimètres, est constitué par un certain nombre de lignes brillantes, dont les longueurs d'ondes, exprimées en millièmes de millimètres, sont :

α	617,1.	Vive dans l'orangé.
β	521.	Faible, verte.
γ	492.	Faible, verte.
δ	470,6 à 464,9.	Triple, bleue.
ϵ	{ 446,7.	Bleue.
	{ 441,8.	Bleue.
ζ	{ 454,8.	Vive, indigo.
	{ 451,8.	Indigo.
θ	425 à 418.	Triple, diffuse, violette.
μ	411,9.	Violette.
ν	408.	Triple, violette.

— ⁽¹²⁴⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Wied. **18**-94-1885. — ⁽¹²⁵⁾ BERTHELOT et VIEILLE. C. R. **98**-770-852-1884. — ⁽¹²⁶⁾ VIEILLE. C. R. **96**-1218 et 1358-1885. — ⁽¹²⁷⁾ MALLARD et LE CHATELIER. C. R. **93**-1014-1881. — ⁽¹²⁸⁾ T. CLERK. Chem. N. **53**-207-1886. — ⁽¹²⁹⁾ CROU-LEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-**20**-136-1870. — ⁽¹³⁰⁾ W. RAMSAY et M. W. TRAVERS. Proc. Roy. Soc. **62**-225-1897. — ⁽¹³¹⁾ EGOROFF. C. R. **101**-1143-1885. — ⁽¹³²⁾ JANSSEN. C. R. **101**-649-1885 et **102**-1352-1886. — ⁽¹³³⁾ LIWEING et J. DEWAR. Ph. Mag. (5)-**26**-286-1888. — ⁽¹³⁴⁾ JANSSEN.

Le spectre de l'oxygène a donné lieu à de nombreux travaux ⁽¹³⁵⁻¹⁴¹⁾.

Pour le pouvoir rotatoire magnétique, voyez Kundt et Röntgen ⁽¹⁴²⁾, ainsi que Becquerel ⁽¹⁴³⁾.

2° **Oxygène liquide.** — L'oxygène a été longtemps regardé comme un gaz permanent, parce qu'il avait résisté à toutes les tentatives de liquéfaction par compression et refroidissement, même surperposés ⁽¹⁴⁴⁻¹⁴⁵⁾. En 1877, Cailletet, par détente brusque du gaz comprimé à 500 atmosphères et refroidi à -29° , observa la formation d'un léger brouillard dû à la liquéfaction passagère de l'oxygène : les calculs de thermodynamique indiquent que la détente réalise un abaissement de température d'au moins 200° ⁽¹⁴⁶⁾. Quelques jours après, R. Pictet, en comprimant de l'oxygène à 500 atmosphères, dans un récipient refroidi à -140° par l'évaporation rapide d'anhydride carbonique liquide, obtint, en ouvrant le récipient, un jet d'oxygène liquide ⁽¹⁴⁷⁾. En opérant de même sous une pression de 505 atmosphères, il put observer une quantité notable d'oxygène liquide et crut pouvoir déduire que sa densité est voisine de 1, conformément aux prévisions de Dumas ⁽¹⁴⁸⁾. La liquéfaction régulière de l'oxygène a été réalisée par Wroblewski et Olzewski, en comprimant le gaz dans un espace refroidi à -156° par de l'éthylène liquide bouillant dans le vide : une pression de 22 atmosphères est suffisante à cette température pour condenser l'oxygène à l'état liquide.

L'oxygène liquide est incolore sous couche mince, bleu sous une grande épaisseur (Liweing et Dewar) ⁽¹⁴⁹⁾. Le point d'ébullition, sous 760 millimètres, est : -184° (Wroblewski) ⁽¹⁵⁰⁾, $-181^{\circ},2$ (Ladenburg et Krügel) ⁽¹⁵¹⁾, $-181^{\circ},5$ à $182^{\circ},9$ (J. Dewar) ⁽¹⁵²⁾, $-182^{\circ},9$ (Travers, Senter et Jaquerod) ⁽¹⁵³⁾.

Wroblewski a déterminé les points d'ébullition sous des pressions variées comprises entre 50 atmosphères et 2 centimètres de mercure ⁽¹⁵⁰⁾. Voyez aussi les déterminations d'Olzewski ⁽¹⁵⁴⁾ et celles de Travers, Senter et Jaquerod ⁽¹⁵³⁾.

La densité de l'oxygène liquide est à la température d'ébullition : 1,110 à 1,157 (Olzewski) ⁽¹⁵⁵⁾, 1,124 (Liweing et Dewar) ⁽¹⁵⁶⁾, 1,134 (Ladenburg et Krügel) ⁽¹⁵¹⁾, 1,132 (Drugman et Ramsay) ⁽¹⁵⁷⁾. Cette densité

C. R. 106-1118-1888. — ⁽¹³⁵⁾ A. WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 145-656 et 147-521-1872. — ⁽¹³⁶⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. 12-552-1879. — ⁽¹³⁷⁾ SMITH. Ph. Mag. (5)-13-330-1882. — ⁽¹³⁸⁾ SCHUSTER. Proc. Roy. Soc. 27-585-1878. — ⁽¹³⁹⁾ PAALZOW. Monatsber. preuss. Akad. 705-1848. — ⁽¹⁴⁰⁾ GRÜNWARD. Chem. N. 56-201-223-232-1887. — ⁽¹⁴¹⁾ C. RUNGE et F. PASCHEN. An. Ch. Ph. Wied. 61-641-1897. — ⁽¹⁴²⁾ KUNDT et RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Wied. 8-278-1879 et 10-257-1880. — ⁽¹⁴³⁾ BECQUEREL. C. R. 90-1407-1880. — ⁽¹⁴⁴⁾ NATTERER. Sitz. Akad. Wien. II-12-199-1854. — ⁽¹⁴⁵⁾ ANDREWS. An. Chem. Pharm. Lieb. 123-270 et 124-360-1862. — ⁽¹⁴⁶⁾ L. CAILLETET. C. R. 85-1215-1877; An. Ch. Ph. (5)-15-1321878. — ⁽¹⁴⁷⁾ R. PICTET. C. R. 85-1214-1877. — ⁽¹⁴⁸⁾ R. PICTET. C. R. 85-1276-1877. — ⁽¹⁴⁹⁾ D. LIWEING et J. DEWAR. Ph. Mag. (5)-34-205-1892. — ⁽¹⁵⁰⁾ WROBLEWSKI. C. R. 98-304-982-1884 et 100-979-1885. — ⁽¹⁵¹⁾ A. LADENBURG et C. KRÜGEL. Ber. Chem. Gesell. 32-1818-1899. — ⁽¹⁵²⁾ J. DEWAR. An. Ch. Ph. (7)-23-417-1901. — ⁽¹⁵³⁾ M. W. TRAVERS, G. SENTER et A. JACQUEROD. Chem. N. 86-61-1903. — ⁽¹⁵⁴⁾ OLZEWSKI. C. R. 100-350-1885; Monatsh. Chem. 8-75-1887. — ⁽¹⁵⁵⁾ OLZEWSKI. An. Ph. Chem. Wied. Beibl. 10-686-1886. — ⁽¹⁵⁶⁾ A. LADENBURG et C. KRÜGEL. Ber. Chem. Gesell. 32-1415-1899. — ⁽¹⁵⁷⁾ J. DRUGMAN et W. RAMSAY. J. Chem. Soc.

diminue rapidement quand la température s'élève : le coefficient de dilatation du liquide jusqu'à -129° , est 0,01706 (Olzewski) ⁽¹⁵⁸⁾.

Baly et Donnan ont déterminé entre -185° et -213° les tensions superficielles de l'oxygène liquide : la valeur obtenue pour le rapport

d'Etotvoës, Ramsay et Shield, $\frac{d\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}}{dt}$ est 1,917, valeur peu différente

de la valeur moyenne 2,12 obtenue pour les liquides à molécule non condensée. On peut en déduire que la molécule d'oxygène liquide est O^2 comme celle du gaz ⁽¹⁵⁹⁾.

La température critique est : -115° (Wroblewski et Olzewski) ⁽¹⁶⁰⁾, -105° (Sarraut) ⁽¹⁶¹⁾, -118° (Wroblewski) ⁽¹⁶²⁾.

La pression critique est voisine de 50 atmosphères.

L'oxygène liquide fournit un spectre d'absorption caractérisé par une absorption assez forte des rayons orangés et jaunes, et des raies plus faibles dans le vert et le bleu ; il en résulte la transmission d'une lumière colorée en bleu. Les raies d'absorption ont, comme longueurs d'onde (en millièmes de millimètre) :

654 à 622.	Dans l'orangé.
582 à 575.	Dans le jaune.
555.	Dans le vert.
481.	Dans le bleu.

et sont en réalité les mêmes que pour l'oxygène gazeux (Olzewski ⁽¹⁶³⁾, (Liveing et Dewar) ⁽¹⁶⁴⁾).

L'indice de réfraction de l'oxygène liquide est (pour la raie D) 1,2256 (Liveing et Dewar) ⁽¹⁶⁴⁾. Il dissout le fluor liquide (Moissan et Dewar).

5^o Oxygène solide. — L'oxygène se solidifie, dans l'hydrogène liquide, en un solide bleuâtre. D'après la loi énoncée par Mathias, le point de fusion doit différer peu de -200° ⁽¹⁶⁵⁾.

Occlusion de l'oxygène par les métaux. — De même que pour l'hydrogène, certains métaux peuvent occlure des proportions assez importantes d'oxygène. D'après Neumann, quand on les chauffe à 450° dans un courant d'oxygène :

L'argent absorbe.	4 ^{vol} ,1 à 5 ^{vol} ,4 d'oxygène.
L'or —	52 ^{vol} ,8 à 48 ^{vol} ,5 —
Le platine —	65 ^{vol} ,0 à 77 ^{vol} ,0 —

Quant au palladium, il s'oxyde régulièrement en donnant l'oxyde Pd²O (Neumann, Willm) ⁽¹⁶⁶⁻¹⁶⁷⁾. D'après Mond, Ramsay et Shields, la mousse de palladium, chauffée dans l'oxygène, absorbe 1000 volumes de gaz, en

67-1228-1894. — ⁽¹⁵⁸⁾ OLZEWSKI. Monatsb. Chem. 5-124. — ⁽¹⁵⁹⁾ E. C. C. BALY et F. G. DONNAN. Proc. Chem. Soc. 18-115-1902; J. Chem. Soc. 81-907. — ⁽¹⁶⁰⁾ WROBLEWSKI et OLZEWSKI. C. R. 96-1140-1225-1885. — ⁽¹⁶¹⁾ SARRAUT. C. R. 97-489-1885. — ⁽¹⁶²⁾ WROBLEWSKI. Sitz. Akad. Wien. (2)-90-667-1884. — ⁽¹⁶³⁾ OLZEWSKI. Monatsb. Chem. 8-75-1887. — ⁽¹⁶⁴⁾ D. LIVEING et J. DEWAR. Phil. Mag. (5)-34-205-1892. — ⁽¹⁶⁵⁾ MATHIAS. An. Faculté. Toulouse (1)-6-1892. — ⁽¹⁶⁶⁾ G. NEUMANN. Monatsb. Chem. 13-40-1892. — ⁽¹⁶⁷⁾ WILLM. B. Soc. Chim. -

donnant une matière brune qui contient 1,5 fois plus de gaz que pour le sous-oxyde Pd^2O , et qui doit être regardée comme un mélange des deux oxydes Pd^2O et PdO ⁽¹⁶⁸⁾. L'oxygène est combiné normalement, sans qu'il y ait une véritable occlusion.

Le noir de platine absorbe, à froid, de 90 à 100 volumes d'oxygène : en chauffant jusqu'à 350-400°, de nouvelles quantités, 50 à 40 volumes, peuvent être fixés. L'absorption, par le métal froid, dégage environ 17 600^{cal}, par atome d'oxygène fixé, ce qui correspond à peu près à la chaleur de formation de l'oxyde platineux PtO . En opérant sous pression, la dose absorbée n'est guère modifiée : ainsi, sous 4^{atm}, 5, elle est de 108 volumes. Mais, dans le vide, tout le gaz est dégagé ⁽¹⁶⁹⁻¹⁷⁰⁾. D'après Engler et Wohler, le noir de platine fixerait l'oxygène en donnant une véritable combinaison, peu stable, analogue à celle qui existerait dans le palladium oxygéné, et qui serait issue d'un oxyde intermédiaire entre PtO et PtO^2 ⁽¹⁷¹⁾.

Propriétés chimiques. — L'oxygène peut s'unir directement avec un grand nombre d'éléments, et cette combinaison est, le plus souvent, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, qui suffit parfois pour rendre incandescents les matériaux de la réaction. On a donné le nom générique de *combustions* aux réactions directes que l'oxygène fournit à température plus ou moins élevée avec les corps simples ou composés ; la combustion est vive ou lente, selon qu'elle donne ou ne donne pas lieu à un dégagement appréciable de lumière (Lavoisier) ⁽¹⁷²⁾.

Dans un petit nombre de cas, l'oxygène peut réagir (*oxyder*) dès la température ordinaire : c'est ce qui a lieu pour le phosphore, quand la pression du gaz est inférieure à 200 millimètres. L'oxyde azotique est immédiatement oxydé à froid avec production de peroxyde d'azote rouge. Les hydrates ferreux et manganoux, les sulfures alcalins, les hydrosulfites alcalins, les pyrogallates alcalins s'oxydent de suite à froid au contact d'oxygène. Il en est de même de certains hydrocarbures incomplets, qui se résinifient en s'oxydant à la température ordinaire : c'est aussi le cas des huiles siccatives (Chevreul) ⁽¹⁷³⁾. Le phosphore d'hydrogène liquide P^3H^4 , le siliciure d'hydrogène liquide de Moissan et Smiles Si^2H^6 , le zinc méthyle, le zinc éthyle, les phosphines, le cacodyle, etc., s'enflamment spontanément par oxydation brusque au contact de l'oxygène de l'air.

Mais, le plus généralement, l'oxydation des corps doit être provoquée par une cause spéciale, lumière, élévation de température, présence de certaines substances.

La lumière détermine ou accélère un grand nombre d'oxydations : sous l'action des rayons solaires, l'hydrate plombeux s'oxyde en minium, le sulfure de plomb en sulfate. Le chlorure de carbone C^2Cl^4 , au soleil, est

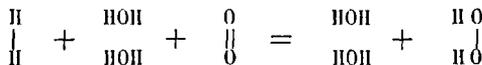
(2)-38-611-1882. — ⁽¹⁶⁸⁾ L. MOND, RAMSAY et J. SHIELDS. Proc. Chem. Soc. 62-250. — ⁽¹⁶⁹⁾ L. MOND, RAMSAY et SHIELDS. Proc. Roy. Soc. 62-50-1897 ; Z. Ph. Chem. 25-657-1898. — ⁽¹⁷⁰⁾ RAMSAY et SHIELDS. Ph. T. Roy. Soc. 186-657. — ⁽¹⁷¹⁾ C. ENGLER et L. WOHLER. Z. anorg. Chem. 29-1. — ⁽¹⁷²⁾ LAVOISIER. Mém. Ac. Sc. 195-1777. — ⁽¹⁷³⁾ CHEVREUL. An. Ch.

transformé par l'oxygène en oxychlorures de carbone CO Cl^3 et C Cl^3 ; CO Cl ; le trichlorure de phosphore se change en oxychlorure PO Cl^3 , l'action pouvant être totale en quelques jours (Besson) ⁽¹⁷⁴⁾. Beaucoup de matières organiques, par exemple les alcools, sont oxydés rapidement à froid à la lumière.

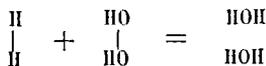
L'élévation de température suffit, dans un grand nombre de cas, pour déterminer l'oxydation. L'oxydation du phosphore dans l'oxygène pur ne commence qu'au-dessus de 60° ; celle du sulfure de carbone au-dessus de 149° ; l'hydrogène s'oxyde lentement à partir de 180° (A. Gautier et Hélier) ⁽¹⁷⁵⁾; le charbon ne s'oxyde généralement qu'au rouge, à une température variable pour les divers charbons, et d'autant plus haute qu'on a affaire à une variété plus compacte (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾.

Dans la plupart des cas où l'oxydation est possible, elle commence à se produire lentement à une certaine température, et elle a lieu de plus en plus vite, à mesure que la température est plus haute. Si la chaleur dégagée par l'oxydation est un peu grande, elle échauffe le système, et donne lieu à une combustion vive, incandescence et inflammation quand les produits de la réaction sont volatils. C'est ainsi que l'oxydation de l'hydrogène à 180° est encore trop lente pour donner lieu à une flamme. A 552° dans l'air, à 550° dans l'oxygène, celle-ci se produit, et la combinaison du mélange des deux gaz est tellement rapide qu'il en résulte une explosion violente (Mallard et Lechatelier) ⁽¹⁷⁷⁾.

La présence de petites quantités d'eau paraît jouer, dans ces phénomènes, un rôle capital : l'oxydation, à l'aide d'oxygène rigoureusement desséché, ne se produit qu'avec une difficulté beaucoup plus grande (Dixon) ⁽¹⁷⁸⁾. On n'arrive pas à provoquer la détonation des mélanges absolument secs d'oxygène et d'oxyde de carbone. D'après Traube, une flamme de ce dernier gaz s'éteint dans l'air tout à fait sec ⁽¹⁷⁹⁾. Le carbone et même le phosphore refusent de brûler au rouge sombre dans l'oxygène sec (Baker) ⁽¹⁸⁰⁾. L'hydrogène et l'oxygène parfaitement desséchés ne se combinent pas encore à 1000° (Baker) ⁽¹⁸¹⁾. L'oxydation directe des métaux, au moyen d'oxygène absolument sec, se produit à une température beaucoup plus élevée qu'avec l'air ou l'oxygène un peu humides. Traube attribue cette différence d'action à la formation temporaire, aux dépens de l'eau, de bioxyde d'hydrogène qui oxyde en régénérant l'eau, dont une trace suffirait pour assurer la continuité de l'oxydation définitive. Ainsi, dans le cas de l'hydrogène, on aurait successivement ⁽¹⁸²⁾ :



et ensuite :



Ph. (3)-47-209-1856. — ⁽¹⁷⁴⁾ A. BESSON. C. R. 121-125-1895. — ⁽¹⁷⁵⁾ GAUTIER et HÉLIER. B. Soc. Chim. (3)-15-468-1896. — ⁽¹⁷⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Chim. (3)-29-101-1905. — ⁽¹⁷⁷⁾ MALLARD et LE CHATELIER. B. Soc. Chim. (2)-39-2-1885. — ⁽¹⁷⁸⁾ DIXON. Proc. Roy. Soc. 37-56-1884. — ⁽¹⁷⁹⁾ TRAUBE. B. Chem. Gesell. 10-1890-1885. — ⁽¹⁸⁰⁾ BAKER. J. Chem. Soc. 47-340-1886. — ⁽¹⁸¹⁾ BAKER. Proc. Chem. Soc. 18-40-1902. — ⁽¹⁸²⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell.

Un certain nombre de substances à grande surface peuvent, par leur seule présence, abaisser beaucoup la température d'oxydation, et en accélérer la marche. Le noir ou la mousse de platine possède cette propriété au plus haut degré et peut, dès la température ordinaire, provoquer la combinaison avec l'oxygène de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'éthylène, du cyanogène, de l'acide cyanhydrique, de l'alcool, et d'un grand nombre de composés organiques volatils. L'oxydation, réalisée au contact du métal, en élève la température, qui peut être progressivement portée jusqu'au rouge, et déterminer alors l'inflammation du produit, ou l'explosion du mélange oxygéné qui le contient (Davy).

Le platine compact, en lames ou en fils, possède une aptitude similaire, à condition d'être préalablement chauffé au-dessus de 50°. Une spirale de platine, introduite encore chaude dans un mélange d'air ou d'oxygène et de vapeurs d'alcool, y provoque la formation d'aldéhyde, et l'incandescence qui en résulte se maintient indéfiniment tant qu'on renouvelle le mélange. C'est la lampe *sans flamme* de Davy (Erman) ⁽¹⁸⁵⁾, (Döbereiner) ⁽¹⁸⁴⁾, (Trillat) ⁽¹⁸⁵⁾.

Le palladium, le rhodium, l'iridium, l'osmium, l'or, l'argent, le cobalt, le nickel, employés sous forme de mousse ou de métal pulvérulent, produisent des effets analogues, quoique moins puissants que le platine, et il en est de même, dans une certaine mesure, pour certains corps poreux non métalliques, pierre ponce, brique, verre, cristal de roche et fluorine ^(184, 186 à 188). Le charbon de bois se comporte d'une façon semblable (Calvert) ⁽¹⁸⁹⁾.

La cause du phénomène réside, soit dans la formation de combinaisons superficielles instables, possédant une activité oxydante puissante, soit dans une simple condensation physique du gaz, dégageant de la chaleur et atteignant ainsi la température où l'oxydation peut se produire.

La division extrême des corps oxydables facilite beaucoup leur combinaison avec l'oxygène; celle-ci, se produisant simultanément sur une grande surface, détermine le développement de beaucoup de chaleur, ce qui peut transformer l'oxydation lente en combustion vive. C'est le cas des systèmes dits *pyrophoriques*, tels que le fer, le nickel, le cobalt obtenus par réduction de leurs oxydes à température aussi basse que possible : les mélanges de sulfure et de charbon très divisés qu'on prépare en réduisant les sulfates alcalins par un excès de noir de fumée s'enflamment quand on les projette à l'air (pyrophores de Homberg et de Gay-Lussac). Il faut rapporter à un mécanisme semblable les inflammations spontanées qui se produisent dans les déchets gras de coton ou

18-1877-1885. — ⁽¹⁸⁵⁾ ERMAN. Abhandl. Akad. Berlin. 568-1818-1819. — ⁽¹⁸⁴⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 34-91-1822; 38-321-1825; 39-159-1825; 42-60; 63-465-1851. — ⁽¹⁸⁵⁾ A. TRILLAT. B. Soc. Chim. (3)-27-797-1902; Oxyd. des alcools par act. de contact. Paris 1902; B. Soc. Chim. (3)-29-35-1905. — ⁽¹⁸⁶⁾ DULONG et THÉNARD. An. Ch. Ph. 23-440; 24-280-1823. — ⁽¹⁸⁷⁾ PLEISCHL. J. Chem. Ph. Schweig. 39-142, 201 et 551-1823. — ⁽¹⁸⁸⁾ DÖBEREINER. Arch. Kastner 2-225-1825. — ⁽¹⁸⁹⁾ CALVERT. J. Chem. Soc. (2)-5-295-1850. — ⁽¹⁹⁰⁾ DAVY.

de laine, dans les meules de foin mal desséché, dans les tas de houilles pyriteuses.

La combustion vive produit une flamme si le corps combustible est gazeux au moment de la combustion ou si, en brûlant, il donne un produit gazeux. La flamme est constituée par la portion incandescente de la matière gazeuse. Elle est généralement éclairante, quand elle contient des parcelles solides incandescentes : les flammes de l'éthylène, de l'acétylène, contiennent, à l'intérieur, du carbone très divisé; les flammes du magnésium et du zinc doivent leur vif éclat aux particules d'oxyde qui s'y trouvent portées à une température très haute. Au contraire, la flamme de l'hydrogène est très pâle, parce qu'il ne s'y trouve pas de matières solides (Davy) ⁽¹⁹⁰⁾. Pourtant, le pouvoir éclairant est assez grand dans certaines flammes, où n'existent pas de parcelles solides; c'est le cas de celle du soufre brûlant dans l'oxygène, et aussi de l'alcool, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène brûlant dans l'oxygène comprimé à 10 ou 20 atm. : la flamme y est éclairante et le spectre continu (Frankland) ⁽¹⁹¹⁾.

L'oxygène se combine directement à tous les métalloïdes, sauf le chlore, le brome, l'iode, le fluor. L'hydrogène se combine rapidement avec l'oxygène légèrement humide, à des températures comprises entre 550° et 595°, selon la proportion d'oxygène (Mallard et Lechâtelier) ⁽¹⁷⁷⁾. Le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, le carbone, le bore, le silicium brûlent vivement dans l'oxygène. Presque tous les métaux sont attaqués directement par l'oxygène humide à la température ordinaire, ou par l'oxygène sec à température plus ou moins haute. L'or et le platine (?) sont à peu près les seuls qui ne soient pas atteints. Les métaux alcalins sont oxydés avec une extrême facilité, le cæsium s'enflamme aussitôt qu'on le met au contact de l'air (Moissan) ⁽¹⁹²⁾. Le zinc et surtout le magnésium brûlent dans l'oxygène avec une flamme éblouissante, en dégageant une énorme quantité de chaleur qui atteint 445 000^{cal} pour un atome de magnésium.

Un grand nombre de composés sont également atteints par l'oxygène, à température plus ou moins haute, soit qu'il se borne à se fixer sur leur molécule, ce qui est le cas des oxydes inférieurs, oxyde de carbone, anhydride sulfureux, oxydes ferreux, manganeux, stanneux, etc.; soit qu'il les décompose en se substituant à l'un des éléments qui s'y trouvent combinés, par exemple avec l'iodure de calcium, l'acide iodhydrique, qui brûlent avec élimination de l'iode; soit enfin que les divers éléments qui constituent le composé soient oxydés séparément. C'est ce qui a lieu pour un très grand nombre de substances organiques dont le carbone passe à l'état d'anhydride carbonique, l'hydrogène à l'état d'eau. L'histoire des oxydations s'étend, en réalité, à la chimie tout entière, et ne peut être développée qu'avec celle de chaque corps.

Ph. Tr. Roy. Soc. 45-77-1817. — ⁽¹⁹¹⁾ FRANKLAND, An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 6-308-1868. — ⁽¹⁹²⁾ H. MOISSAN, C. R. 136-587-1903. — ⁽¹⁹³⁾ C. ENGLER et L. WOHLER, Z. anorg. Chem.

Oxygène actif. — L'oxygène occlus par le platine ou le palladium, ou l'oxygène libre agissant en présence de ces métaux, possède une activité chimique bien supérieure à celle de l'oxygène ordinaire et peut effectuer des réactions que celui-ci serait incapable d'effectuer (p. 206-209). Ainsi, en présence de la spirale de platine incandescente, les alcools sont régulièrement oxydés et transformés en aldéhydes; au contact de mousse de platine ou d'amianté platinée, vers 500°, l'anhydride sulfureux est changé en anhydride sulfurique par l'oxygène de l'air; dans les mêmes conditions, l'ammoniaque est transformée en acide azotique. Le noir de platine oxygéné oxyde à froid une solution acide d'iodure de potassium, avec mise en liberté d'iode: il change l'anhydride arsénieux en acide arsénique (G. Engler et L. Wohler)⁽¹⁹⁵⁾. La cause de cette activité spéciale peut être trouvée ici, comme il a été dit (p. 207), par la formation d'oxydes instables temporaires, qui oxydent plus énergiquement que l'oxygène engagé dans la molécule O².

Il y a d'autres cas où se révèle une activité spéciale de l'oxygène: un certain nombre de corps oxydables, soumis à l'oxydation spontanée en présence de l'air *humide*, provoquent à côté d'eux certaines oxydations que l'oxygène seul ne pourrait pas effectuer. Cela a lieu avec l'hydruure de palladium ou avec le phosphore.

L'hydruure de palladium, abandonné à l'oxydation spontanée, dans un milieu aqueux, y détermine des oxydations intenses: l'indigo est décoloré par destruction; l'iodure de potassium fournit de l'iode libre, manifesté par le bleuissement de l'empois d'amidon, puis la liqueur se décolore par transformation de l'iode en acide iodique. L'ammoniaque passe à l'état de nitrate d'ammonium, le benzène à l'état de phénol; le toluène donne de l'acide benzoïque, l'oxyde de carbone fournit de l'anhydride carbonique, réaction qui n'est effectuée ni par l'ozone, ni par le bioxyde d'hydrogène (Hoppe-Seyler⁽¹⁹⁴⁾, Baumann⁽¹⁹⁵⁾, Remsen et Keiser⁽¹⁹⁶⁾, Leeds)⁽¹⁹⁷⁾. Le phosphore, soumis à l'oxydation spontanée, provoque des oxydations similaires, et il en est de même de la solution alcaline de pyrogallol. Traube a attribué ces diverses réactions à la formation de bioxyde d'hydrogène, qui accompagne toujours les oxydations spontanées⁽¹⁹⁸⁾. Mais il en est quelques-unes qui ne peuvent être accomplies par le bioxyde d'hydrogène, même en présence de palladium ou de platine⁽¹⁹⁹⁾. On ne peut guère les expliquer que par l'action d'atomes libres d'oxygène qui résulteraient de l'utilisation incomplète, par le corps oxydable, des molécules d'oxygène ordinaire.

Dans les tissus vivants des animaux ou des végétaux, il existe certains ferments solubles désignés sous le nom d'*oxydases*, capables de provoquer une activité spéciale de l'oxygène ambiant; ils interviennent sans

29-1-1901. — ⁽¹⁹⁴⁾ HOPPE SEYLER. Ber. Chem. Gesell. **12**-1551-1879; **16**-1917-1883; **20**-2215-1889. — ⁽¹⁹⁵⁾ BAUMANN. Ber. Chem. Gesell. **16**-2146-1883; **17**-285-1884. — ⁽¹⁹⁶⁾ REMSEN et KEISER. Am. Chem. J. **4**-454-1883; **5**-424-1884. — ⁽¹⁹⁷⁾ LEEDS. Chem. N. **48**-25-29-1885. — ⁽¹⁹⁸⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. **16**-125-1885. — ⁽¹⁹⁹⁾ HOPPE SEYLER. Z. physiol.

doute, comme le noir de platine oxygéné, par la formation de produits d'oxydation instables capables de se former et de se détruire très vite et doués d'une puissance oxydante supérieure à celle de l'oxygène libre ^(199 bis et ter). Le latex du *rhus succedanea*, traité par l'alcool fort, précipite une matière blanche, soluble dans l'eau, qui contient une oxydase dont la présence suffit pour provoquer rapidement la transformation par oxydation directe de l'hydroquinone en quinone, du pyrogallol en purpurogalline, etc. Une température de 100° suffit pour détruire la propriété spéciale de cette oxydase qui a été nommée *laccase*, parce qu'elle joue un rôle capital dans la formation des laques japonaises (Bertrand) ⁽²⁰⁰⁾. Le suc des champignons renferme une oxydase encore plus active, la *tyrosinase*. La solution alcoolique de résine de gaïac, qui bleuit au contact d'ozone, bleuit aussi à l'air en présence d'une oxydase, et peut servir à en déceler la présence dans les sucs végétaux, qui en contiennent presque tous ^(200 a). La coloration à l'air des champignons ou des fruits fraîchement coupés est due à une oxydase, et il en est de même de la *casse brune*, destruction de la matière colorante des vins par l'oxydation spontanée que détermine la présence d'une oxydase (Cazeneuve) ⁽²⁰¹⁾, sécrétée par le *bothrytis cinerea*, de la pourriture grise qui se développe fréquemment sur les grappes de raisin (Laborde) ⁽²⁰²⁾. La salive, le pus, les larmes bleuissent la teinture de gaïac et contiennent donc de l'oxydase. Les tissus du rein ou du pounon, la chair musculaire provoquent l'oxydation par l'air de l'alcool benzylique et de l'aldéhyde salicylique, mais perdent cette aptitude s'ils ont été chauffés à 100° (Jaquet) ^(199 ter) : ils possèdent une oxydase soluble (Abelous et Biarnès) ^(202 bis), (Röhmann et Spitzer) ⁽²⁰³⁾.

Bertrand ayant reconnu qu'il y a une relation entre l'activité fonctionnelle des oxydases et leur teneur en manganèse dont elles renferment toujours une certaine dose a été amené à penser qu'elles doivent leur activité à la présence de cet élément ⁽²⁰⁴⁾. Il a vérifié directement qu'une petite quantité d'un sel manganeux, en l'absence de toute oxydase, suffit pour déterminer l'oxydation directe de l'hydroquinone, du pyrogallol, etc.; de tous les sels manganeux essayés, le nitrate est le moins actif; le succinate a montré une aptitude seize fois plus grande. On peut admettre que, dans la solution aqueuse où il se trouve placé, le sel manganeux est partiellement hydrolysé : l'oxyde manganeux qui en résulte s'oxyde spontanément en bioxyde aux dépens de l'un des atomes de la molécule O², l'autre se portant sur la matière oxydable. Le bioxyde naissant oxyde une autre proportion de cette matière en régénérant l'oxyde manganeux qui recommence sa fonction. Une faible trace de composé manganeux

Chem. 10-35-1886. — ^(199 bis) SCHMIEDEBERG. Arch. exp. Path. u. Pharm. 6-255-1876 et 14-228-1881. — ^(199 ter) JAQUET. Soc. Biol. 55-1892. — ⁽²⁰⁰⁾ G. BERTRAND. B. Soc. Chim. (3)-11-717-1894; 13-561 et 1095-1895; 15-795-1896. — ^(200 a) BOURQUELOT. J. Pharm. Ch. (6)-5-465-1897. — ⁽²⁰¹⁾ P. CAZENEUVE. B. Soc. Chim. (3)-17-529-1897. — ⁽²⁰²⁾ LABORDE. B. Soc. Chim. (3)-17-756-1897. — ^(202 bis) ABELOUS et BIARNÈS. Arch. Physiol. PFLUGER 1894; Soc. Biol. 1896, 1897 et 1898. — ⁽²⁰³⁾ RÖHMANN et SPITZER. Ber. Chem. Gesell. 28-567-1895. — ⁽²⁰⁴⁾ G. BER-

peut ainsi servir à l'oxydation d'une quantité illimitée de matière ⁽²⁰⁵⁾. Villiers a vérifié cette aptitude des sels manganoux ⁽²⁰⁶⁾ et Livache a constaté que la présence de ces sels accélère beaucoup l'oxydation des huiles siccatives, ce qui est la cause de leur emploi ⁽²⁰⁷⁾. Une activité analogue, due à la formation temporaire de composés suroxydés, instables, a été observée par Job dans les sels de cérium et de lanthane ^(207 a et b).

Sur la théorie de ces phénomènes d'oxydations provoquées par des oxydations lentes parallèles, voyez Engler et Wild ⁽²⁰⁸⁾, Bach ⁽²⁰⁹⁾, Ostwald ⁽²¹⁰⁾, et surtout Engler ^(210 a).

Propriétés physiologiques. — Sauf quelques organismes inférieurs, dits *anaérobies* ⁽²¹¹⁾, tous les êtres vivants ont besoin de l'oxygène de l'air, l'oxygène étant la base nécessaire de la fonction nécessaire dite de respiration. Ainsi que l'avait aperçu Lavoisier, la respiration est absolument comparable à une combustion lente ⁽²¹²⁾; mais, contrairement à l'opinion de l'illustre chimiste, cette combustion n'est pas localisée dans les poumons de l'animal, elle a lieu dans l'organisme tout entier.

Dans l'oxygène pur, la respiration se produit plus activement, avec turgescence du système vasculaire chez les animaux supérieurs. L'oxygène comprimé est, pour ces derniers, un véritable poison : un moineau meurt rapidement dans l'oxygène sous 3 à 4 atmosphères (P. Bert) ⁽²¹³⁾.

Caractères et analyse. — L'oxygène est un gaz incombustible, non absorbable par la potasse, capable d'entretenir la combustion. L'oxyde azoteux et l'oxyde azotique présentent tous ces caractères, mais la distinction est facile. L'oxyde azoteux et l'oxygène ont, seuls, la propriété de rallumer une allumette ne présentant plus que quelques points incandescents. L'oxyde azotique, additionné de quelques bulles d'oxygène, donne immédiatement des vapeurs rouges de peroxyde d'azote. L'oxygène est absorbable par une dissolution de pyrogallate de potassium; l'oxyde azoteux ne l'est pas.

Les réactifs absorbants de l'oxygène, qui permettent de doser ce gaz dans un mélange gazeux, sont le phosphore humide, le chlorure chromeux, l'hydrate manganoux, le pyrogallate de potassium ⁽²¹⁴⁾. Avec ce dernier, il faut préalablement enlever les gaz absorbables par la potasse.

Un bâton de phosphore humide, introduit dans un mélange gazeux qui contient de l'oxygène, s'y oxyde lentement en dégageant une lumière pâle : après quelques heures de séjour, la phosphorescence cesse, ce qui

TRAND. B. Soc. Chim. (5)-17-619-1897. — ⁽²⁰⁶⁾ G. BERTRAND. B. Soc. Chim. (5)-17-755-1897. — ⁽²⁰⁶⁾ A. VILLIERS. B. Soc. Chim. (5)-17-675-1897. — ⁽²⁰⁷⁾ A. LIVACHE. C. R. 124-1520-1897. — ^(207 a) A. JOB. An. Ch. Ph. (7)-20-207-1900; C. R. 134-1052-1902; C. R. 136-45-1903. — ^(207 b) BAUR. Z. Anorg. Chem. 30-251-1902. — ⁽²⁰⁸⁾ C. ENGLER et W. WILD. B. Chem. Gesell. 30-1669-1897. — ⁽²⁰⁹⁾ A. BACH. J. Soc. Ph. Chim. Russe 29-573-1897. — ⁽²¹⁰⁾ W. OSTWALD. Z. ph. Chem. 34-248-1900. — ^(210 bis) ENGLER. Rev. Chim. pure et appliq. 6-228-1903. — ⁽²¹¹⁾ PASTEUR. C. R. 52-344-1867 et 56-416-1865. — ⁽²¹²⁾ LAVOISIER. Mém. de l'Acad. des Sc. 355-1780 et 185-1780. — ⁽²¹³⁾ P. BERT. C. R. 74-620-1872. — ⁽²¹⁴⁾ PHILIPPS. Am. Chem. J.

indique que l'absorption de l'oxygène est complète; dans un mélange où la proportion d'oxygène serait trop grande, l'oxydation ne se produirait pas, la méthode serait inapplicable.

Le chlorure chromeux a l'inconvénient de dégager lentement de l'hydrogène (Berthelot ⁽²¹⁵⁾, Peters) ⁽²¹⁶⁾.

Le pyrogallate de potassium absorbe énergiquement l'oxygène (Chevreul). Il doit être préparé au moment même de l'usage : dans l'éprouvette qui contient le mélange gazeux, on introduit d'abord un fragment de potasse, puis, avec une pipette, une solution aqueuse, aussi concentrée que possible, de pyrogallol. Le liquide brunit aussitôt en absorbant l'oxygène, mais l'absorption, même après une agitation énergique, n'est complète qu'au bout de deux ou trois minutes. Chaque molécule de pyrogallol, en présence d'alcali en excès, peut absorber 5 atomes d'oxygène. D'après Calvert ⁽²¹⁷⁾ et Cloëz ⁽²¹⁸⁾, la solution oxydée de pyrogallate abandonne une proportion d'oxyde de carbone qui peut atteindre 2 à 5 pour 100; mais en opérant avec un excès de pyrogallol, et faisant rapidement l'absorption, le dégagement d'oxyde de carbone est absolument négligeable (Berthelot) ⁽²¹⁹⁾. Le pyrogallate de potassium absorbe aussi de l'oxyde azotique.

La présence d'oxygène *actif*, fourni par certains agents de contact ou par diverses oxydations spontanées, peut, d'après Cazeneuve, être indiquée par la solution alcoolique à 1 pour 100 de métaphénylène-diamine, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. L'oxygène du noir de platine, ou du noir animal, fournit de suite une coloration bleu indigo. L'eau oxygénée donne, après quelques minutes, la même réaction. L'ozone fournit au contraire une teinte brune ⁽²²⁰⁾.

Pour doser l'oxygène dissous dans les eaux naturelles, on peut employer divers procédés, tous basés sur la mesure du pouvoir oxydant de ces eaux. On peut se servir d'hydrosulfite de sodium, qui absorbe l'oxygène : dès que l'absorption est terminée, l'hydrosulfite décolore l'indigo ajouté au liquide (Schützenberger, Risler).

Le tartrate ferreux, en milieu alcalin, absorbe l'oxygène du liquide, et ne décolore la phénosafranine, dont on a teinté ce dernier, que lorsque l'oxygène a été tout entier utilisé (Linossier) ⁽²²¹⁾.

On peut également employer l'hydrate ferreux, qui fixe tout l'oxygène dissous, dont on évalue la proportion en dosant au permanganate le produit ferreux qui demeure non peroxydé (Mohr, Blarez).

Dans les composés organiques, l'oxygène est habituellement dosé par différence.

Poids atomique. — Ainsi qu'on l'a vu (page 58), le poids atomique de l'oxygène a été fixé exactement à la valeur $O = 16$.

16-540-1894. — ⁽²¹⁵⁾ M. BERTHELOT. C. R. 127-24-1898. — ⁽²¹⁶⁾ R. PETERS. Z. ph. Chem. 26-193-1898. — ⁽²¹⁷⁾ CALVERT. C. R. 58-875-1864. — ⁽²¹⁸⁾ CLOEZ. C. R. 57-875-1865. — ⁽²¹⁹⁾ M. BERTHELOT. C. R. 126-1060-1898. — ⁽²²⁰⁾ P. CAZENEUVE. B. Soc. Chim. (3)-5-855-1891. — ⁽²²¹⁾ LINOSSIER. B. Soc. Chim. (5)-5-65-1891. — ⁽²²²⁾ J. THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 18-1088-

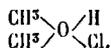
Le poids moléculaire de l'oxygène est 32, la molécule de l'oxygène ordinaire étant représentée par O^2 .

Classification et valence. — L'oxygène forme le premier terme d'une des familles naturelles de Dumas comprenant, après lui, le soufre, le sélénium, le tellure, famille qui est intégralement maintenue dans la classification périodique de Mendelejeff.

Dans la plupart des réactions, l'oxygène se comporte comme un élément *divalent*. On sait, au contraire, que le soufre, qui fait partie de la même famille naturelle, et présente avec l'oxygène de nombreuses analogies, manifeste dans un grand nombre de composés une valence supérieure à 2, savoir 4 ou 6. Les analogies conduisent à penser qu'il en est de même pour l'oxygène, et, dans ces dernières années, un certain nombre de faits ont conduit à lui attribuer une valence maxima au moins égale à 4, et atteignant sans doute 6.

D'après certaines observations thermiques de Thomsen⁽²²³⁾, l'eau liquide serait formée de molécules doubles H^2O^2 . Depuis lors, Ph. Guye par l'étude du point critique, Ramsay et Shields par l'évaluation de l'énergie superficielle de l'eau liquide⁽²²⁵⁾, sont arrivés à déduire que l'eau liquide est formée par un mélange de molécules H^2O et H^2O^2 . L'existence de molécules H^2O^2 n'est compatible qu'avec une valence de l'oxygène supérieure à 2.

D'autres arguments en faveur de la polyvalence de l'oxygène ont été fournis par Meldola⁽²²⁴⁾, en s'appuyant sur divers composés organiques, et particulièrement sur le chlorhydrate d'oxyde de méthyle, qui doit être :



A la diméthylpyrone se rattachent des produits d'addition, qu'on peut considérer comme issus d'un hydrate d'oxonium $H^5O - OH$, où l'oxygène ne saurait être divalent (Collie et Dickle)⁽²²⁵⁾.

L'étude de la réfringence du bioxyde d'hydrogène H^2O^2 a conduit Brühl⁽²²⁶⁾ à le considérer comme possédant une triple liaison, qui implique la tétravalence de l'oxygène. Il en est de même pour l'oxyde de carbone, qui se distingue de ce que serait le vrai carbonyle, par son caractère de molécule difficile à compléter : l'hydrogénation directe, en présence du nickel réduit, ne fixe pas d'hydrogène sur l'oxyde de carbone, mais le détruit avec formation d'eau et de méthane (P. Sabatier et Senderens)⁽²²⁷⁾, ce qui est favorable à la formule $C \equiv O$.

Cette question a donné lieu à de nombreux travaux qu'il est impossible d'analyser ici^(228 à 233).

1885. — ⁽²²³⁾ RAMSAY et SHIELDS. Z. ph. Chem. **12**-434-1895. — ⁽²²⁴⁾ MELDOLA. Ph. Mag. **162**-403. — ⁽²²⁵⁾ N. COLLIE et TH. FICKLE. Proc. Chem. Soc. **15**-148-1899. — ⁽²²⁶⁾ J. W. BRÜHL. Ber. Chem. Gesell. **33**-1709-1900. — ⁽²²⁷⁾ P. SABATIER et SENDERENS. C. R. **134**-514-1902. — ⁽²²⁸⁾ A. NAQUET. C. R. **58**-581 et 675-1864. — ⁽²²⁹⁾ HAYES. Ph. Mag. (5)-**25**-221-1888. — ⁽²³⁰⁾ P. WALDEN. Ber. Chem. Gesell. **35**-1764-1902. — ⁽²³¹⁾ KANNONIKOFF. J. ph. Ch. Russe, 1901 passim. — ⁽²³²⁾ F. KEHRMANN. Ber. Chem. Gesell. **32**-2601-1899. — ⁽²³³⁾ O. G. GREEN.

Applications. — L'oxygène, préparé par voie électrolytique ou par l'une des méthodes chimiques qui ont été décrites, est habituellement comprimé à 120 atmosphères dans des récipients de fer forgé, qui sont livrés au commerce. On l'utilise en thérapeutique pour des inhalations (²³⁴⁻²³⁵) : la respiration d'oxygène est particulièrement précieuse pour combattre les malaises résultant des basses pressions, dans les ascensions de hautes montagnes ou en ballon. Il est employé pour alimenter le chalumeau à hydrogène ou à gaz d'éclairage, pour la fusion du platine ou pour la production de la lumière, dite de Drummond, par incandescence d'un fragment de chaux, de magnésie ou de zircon. L'emploi d'air, simplement enrichi en oxygène, permet d'atteindre des températures extrêmement hautes (²³⁶). On a proposé de l'employer dans la fabrication du verre, où des injections d'oxygène dans le verre pâteux accélèrent beaucoup la fusion (Villon) (²³⁷).

OZONE $O^3 = 48$

Historique. — On avait, depuis longtemps, observé qu'au voisinage des machines électriques l'air possède une odeur pénétrante spéciale. En 1785, Van Marum, ayant soumis, à l'action d'une série d'étincelles électriques, de l'oxygène enfermé dans un tube de verre, constata que le gaz avait pris cette même odeur, et qu'il avait la propriété d'attaquer rapidement la surface du mercure. Cette observation avait été oubliée quand, en 1840, Schönbein (^{237 a}) trouva que l'oxygène obtenu par électrolyse de l'eau possède l'odeur spéciale de l'air électrisé, et qu'il oxyde beaucoup plus activement que l'oxygène ordinaire : en particulier, il détruit l'iodure de potassium, en oxydant le métal et séparant l'iode. Il donna, au principe actif ainsi manifesté, le nom d'ozone (de $\omega\zeta\omega$, je sens), et crut d'abord, ainsi que Williamson, Baumert, etc., que c'était un peroxyde d'hydrogène supérieur au bioxyde (^{237 b}).

Dubrunfaut, ayant cru pouvoir établir que la présence d'azote était indispensable pour la production de ce principe, le considéra comme un composé azoté (^{237 c}). Mais Marignac et de Larive (^{237 d}), d'une part, Andrews et Tait, d'autre part (^{237 e-f}), et, aussi de leur côté, Fremy et E. Becquerel (^{237 g}) établirent que l'ozone peut être engendré par de l'oxygène pur et sec, en dehors de toute intervention possible d'hydrogène et d'azote (^{237 h}). L'ozone est donc une variété allotropique de l'oxygène ordinaire.

Ber. Chem. Gesell. **32**-5155-1899. — (²³⁴) BOUCHARDAT. C. R. **33**-545-1851. — (²³⁵) DUMOULIN et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. **39**-459-1854 et **51**-557-1860. — (²³⁶) FLETSCHER. J. Soc. Chem. Ind. **7**-182. — (²³⁷) VILLON. B. Soc. Chim. (3)-**9**-652-1893. — (^{237 a}) SCHÖNBEIN. Ann. Ph. Chem. Pogg. **50**-616-1840; **59**-240-1843; **63**-520-1844. — (^{237 b}) BECQUEREL. C. R. **30**-15-1850. — (^{237 c}) DUBRUNFAUT. C. R. **70**-159-1870. — (^{237 d}) DE LA RIVE. Archives d'électricité **5**-1845. — (^{237 e}) TH. ANDREWS. Chem. Gaz. Francis 559-1855. — (^{237 f}) ANDREWS et TAIT. Chem. Gaz. 319-1857. — (^{237 g}) FREMY et E. BECQUEREL. Ann. Ch. Phys. (3)-**35**-62-1852. — (^{237 h}) CAHOURS. C. R. **70**-569. 1870. — (²³⁸) HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. C. R.

Préparation. — Aucune préparation ne fournit l'ozone pur; quel que soit le procédé suivi, on n'obtient qu'un mélange d'oxygène et d'ozone. Cela tient à l'extrême instabilité de ce corps qui tend à se détruire même aux températures basses, en régénérant l'oxygène ordinaire (Hautefeuille et Chappuis) ⁽²³⁸⁾.

L'ozone peut être préparé, soit à partir de l'oxygène ordinaire, soumis à l'action de l'énergie électrique (effluve, étincelle, etc.), à l'action de la chaleur ou de radiations spéciales, ou à l'entraînement d'oxydations latérales, soit à partir de composés oxygénés, capables de dégager de l'oxygène.

Quels que soient la méthode et l'appareil employés pour la préparation, il est nécessaire d'éliminer le plus possible le caoutchouc et le liège, qui sont attaqués violemment par l'ozone, en le détruisant.

I. Préparation à partir de l'oxygène ordinaire. — 1° PAR L'ACTION DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES. — L'oxygène ordinaire, soumis à l'action de décharges électriques, est partiellement transformé en ozone, sans doute à la suite de la mise en liberté d'atomes libres qui s'unissent, soit en oxygène ordinaire O^2 , soit en ozone O^3 . Le mode le plus favorable est la décharge silencieuse ou effluve, mais on peut aussi se servir de l'aigrette ou des étincelles.

a. Formation par l'effluve électrique. — Les appareils à effluves qui servent à préparer l'ozone consistent essentiellement en deux électrodes séparées par un espace où circulent l'oxygène ou l'air qui doivent être ozonisés : ces électrodes sont généralement concentriques l'une à l'autre.

L'électrode intérieure est formée tantôt par un simple fil de platine en contact direct avec le gaz, comme dans l'un des appareils Houzeau ⁽²³⁹⁾, tantôt par une tige de charbon de cornue (Boillot) ⁽²⁴⁰⁾, tantôt par un tube de métal verni (Siemens et Halske) ⁽²⁴¹⁾, fréquemment par un tube de verre rempli à l'intérieur de feuilles d'étain (appareil Otto) ⁽²⁴²⁾, ou renfermant un liquide bon conducteur, mercure, acide chlorhydrique (Houzeau) ⁽²⁴³⁾, solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine (A. Thénard) ⁽²⁴⁴⁾, acide sulfurique concentré (Berthelot) ⁽²⁴⁵⁾.

L'électrode extérieure est généralement constituée par un tube de verre recouvert d'une substance conductrice, feuille d'étain (Houzeau, Otto), ou liquide conducteur (Houzeau, Thénard, Berthelot). L'ozoniseur Berthelot, qui est d'un emploi très commode dans les laboratoires ⁽²⁴⁵⁾, se compose d'un tube de verre, fermé à sa partie inférieure, et muni de deux tubes abducteurs étroits, l'un vers le bas, l'autre vers le haut : ce tube peut être fermé à l'émeri par un second tube fermé à sa partie inférieure,

91-522-815-1880. — ⁽²³⁹⁾ HOUZEAU. C. R. 74-256-1872. — ⁽²⁴⁰⁾ BOILLOT. C. R. 75-214-1872. — ⁽²⁴¹⁾ SIEMENS et HALSKE. Dict. de Würtz. 2^e supp. 3-441. — ⁽²⁴²⁾ OTTO. An. Ch. Ph. (7)-13-80-1898. — ⁽²⁴³⁾ HOUZEAU. C. R. 74-1280-1872. — ⁽²⁴⁴⁾ A. THÉNARD. C. R. 75-118-1872. — ⁽²⁴⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-10-162-1877. — ⁽²⁴⁶⁾ HOUZEAU. C. R.

d'un diamètre un peu plus petit, et qui s'engage presque jusqu'au fond du premier tube. C'est dans l'espace annulaire, compris entre les deux tubes, que circule l'oxygène ou l'air qui doit être ozonisé. Le tube intérieur est rempli d'acide sulfurique qui communique avec l'un des pôles de la source électrique, le tube extérieur est maintenu plongé dans l'acide sulfurique d'une éprouvette à pied, communiquant avec l'autre pôle.

L'emploi des électrodes liquides séparées par du verre est plus avantageux, parce que leur état est moins modifié par la continuité des décharges, qui avec les électrodes métalliques finissent par produire sur certains points de véritables étincelles disruptrices au lieu de l'effluve (Houzeau) ⁽²⁴⁶⁾.

Comme source électrique, on peut se servir, soit d'un inducteur à haute tension et à interruptions rapides, tel que la bobine de Ruhmkorff, soit de machines électriques, telles que celles de Holz ou de Wimschurth ⁽²⁴⁷⁻²⁴⁸⁾, soit même de simples piles, dont les pôles sont en communication avec les électrodes de l'ozoniseur. D'après Berthelot, la formation d'ozone commence, quand la différence de potentiel est supérieure à 7 volts ⁽²⁴⁹⁾, mais les quantités d'ozone ainsi formées sont minimes. Pour avoir des rendements notables, il faut recourir à de hautes tensions, allant de 6000 à 100 000 et même 150 000 volts ⁽²⁵⁰⁾, une des conditions les plus favorables étant la fréquence des interruptions, qui dépasse parfois 600 par seconde (ozoniseur Siemens et Halske) ⁽²⁵¹⁾.

Si l'on parvient à éviter la localisation de la décharge sur certains points, où, par suite, la température s'élève, amenant la destruction de l'ozone formé, la proportion maxima d'ozone qui peut être produite à une même température est, dans une large mesure, indépendante de la différence de potentiel existant dans l'appareil (Shenstone) ⁽²⁵¹⁾. D'après Chassy, la dose croît avec le temps jusqu'à une certaine limite; mais il n'y a pas proportionnalité. Ainsi, en prenant pour unité le temps nécessaire pour obtenir 0,5 d'ozone pour 100 d'oxygène :

Après un temps	2	on a produit	0,91
Après —	5	—	1,92
Après —	20	—	4,4
Après —	120	—	7,3

Le prix de revient industriel de l'ozone très dilué est beaucoup moindre que celui de l'ozone concentré, et, par suite, pour les applications pratiques de ce gaz, il est préférable d'employer de l'ozone faible fréquemment renouvelé ⁽²⁵²⁾.

Une des conditions nécessaires pour obtenir un bon rendement en ozone est d'éviter toute élévation de température. On y arrive au moyen d'un refroidissement extérieur, ou simplement, quand l'électrode inté-

70-1286-1870. — ⁽²⁴⁷⁾ WRIGHT. Chem. N. 26-113-1872. — ⁽²⁴⁸⁾ GIANETTI et VOLTA. Gazz. ch. ital. 4-471-1874 et 5-459-1875. — ⁽²⁴⁹⁾ BERTHELOT. C. R. 131-772-1900. — ⁽²⁵⁰⁾ VILLOX. B. Soc. Chim. (3)-9-750-1895. — ⁽²⁵¹⁾ W. A. SHENSTONE. Chem. N. 63-958-961-1891. — ⁽²⁵²⁾ A. CHASSY. C. R. 133-789-1901. — ⁽²⁵³⁾ WILLS. Ber. Chem. Gesell. 6-769-1875. —

ricure est un tube métallique, en y faisant circuler un courant d'eau glacée (Wills ⁽²³³⁾, Siemens et Halske ⁽²⁴¹⁾, Abraham et Marmier ⁽²⁵⁴⁾).

L'influence de la température a été déterminée par Hautefeuille et Chappuis en opérant avec l'ozoniseur Berthelot. Sous la tension de 760 millimètres, les proportions d'ozone en poids pour 100, ont été :

A — 25°	0,214
A 0°	0,149
A 20°	0,106

Le rendement a doublé en abaissant la température de 20° à — 25° ⁽²⁵⁵⁾.

Ladenburg est arrivé à des résultats encore plus marqués; dans des conditions identiques de tension et de pression, la proportion d'ozone obtenue pour 100 a été ⁽²⁵⁶⁾ :

A 0°	10,79
A 10°	8,55
A 15°	7,82
A 25°	6,54
A 50°	4,55

Beill a opéré dans un intervalle plus étendu de températures : la limite atteinte, après séjour de 30 minutes de l'oxygène dans le tube à effluves, était :

	Ozone pour 100.
— 75°	10,4
— 40°	9,2
— 20°	7,8
0°	6,8
20°	5,2
59°	3,0
78°	1,45
109°	0,7
152°	0,3
176°	traces ⁽²⁵⁷⁾

Voir aussi Mailfert ⁽²⁵⁸⁾.

L'abaissement de pression est plutôt défavorable, mais n'exerce, dans la pratique, qu'une influence assez faible (Hautefeuille et Chappuis) ⁽²⁵⁵⁾.

L'oxygène employé doit être aussi sec que possible, la présence de vapeur d'eau donnant lieu aux dépens de l'ozone à du bioxyde d'hydrogène, et à des oxydes d'azote, si l'on opère avec de l'air; d'ailleurs dans l'oxygène humide, des étincelles visibles, très défavorables au bon rendement, tendent à se produire ⁽²⁵⁹⁻²⁶⁰⁾. La présence d'azote dans l'oxygène augmente notablement la proportion d'oxygène transformé. Il en est de même dans une certaine mesure de celle de l'hydrogène, qui, dans les

⁽²⁵⁴⁾ H. ABRAHAM et L. MARMIER. Brevet français, 1897. — ⁽²⁵⁵⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS. C. R. 91-250-1880. — ⁽²⁵⁶⁾ A. LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. 34-3849-1901. — ⁽²⁵⁷⁾ A. BEILL. Monatsh. Chem. 14-71-1893. — ⁽²⁵⁸⁾ MAILFERT. B. Soc. Chim. (2)-34-674-1880. — ⁽²⁵⁹⁾ BÖHE. Ber. Chem. Gesell. 6-439-1875. — ⁽²⁶⁰⁾ SHENSTONE et CUNDALL. Chem. N. 55-244-1887. —

conditions normales de l'effluve, ne se combine pas à l'oxygène (Berthelot) ⁽²⁶¹⁾; mais si, accidentellement, des étincelles se produisent, la présence de doses notables d'hydrogène donnerait lieu à des explosions. Une très petite quantité de chlore suffit pour empêcher la formation d'ozone (Hautefeuille et Chappuis) ⁽²⁶²⁾. Le fluorure de silicium semble plutôt favoriser la production, l'effluve étant complètement modifié comme aspect et devenant une pluie de feu très lumineuse.

La quantité de chaleur à donner à l'oxygène ordinaire pour le transformer en une molécule d'ozone est, d'après Berthelot ⁽²⁴⁵⁾, 14 800^{cal} correspondant à 12 580 kilogrammètres. Le cheval-heure devrait donc produire 1050 grammes d'ozone. Or, les ozoniseurs industriels n'en fournissent guère plus de 20 grammes par cheval-heure, soit un rendement d'environ 2 pour 100 du rendement théorique.

β. *Formation par l'aigrette électrique.* — L'odeur spéciale qu'on sent au voisinage des machines électriques maintenues en charge est celle de l'ozone, qui prend naissance par l'action sur l'air ambiant des aigrettes qui apparaissent surtout aux extrémités des conducteurs, et dont on peut provoquer la genèse régulière, en les garnissant de pointes. L'ozoniseur Andreoli ⁽²⁶⁴⁾ est basé sur ce mode de production. D'après Warburg, la formation d'ozone par aigrettes est maxima pour l'aigrette négative, qui en fournit à peu près trois fois plus que la positive, parce que l'aptitude ozonisante y est plus grande, l'influence destructive étant identique ⁽²⁶⁵⁾.

γ. *Formation par les étincelles électriques.* — Une série d'étincelles électriques, éclatant dans l'oxygène pur, y déterminent la formation d'une certaine quantité d'ozone, qui croît avec le temps jusqu'à une limite, du reste peu élevée, et demeure ensuite constante, parce qu'il y a équilibre entre la dose d'ozone produit, et celle qui est détruite par la chaleur des étincelles (Frémy et Becquerel) ⁽²⁶⁶⁾. En présence d'azote, on obtient au lieu d'ozone des oxydes d'azote. (Houzeau) ⁽²⁴⁶⁾.

2° PRÉPARATION PAR L'ACTION D'UNE HAUTE TEMPÉRATURE. — α. D'après Troost et Hautefeuille, l'oxygène ordinaire chauffé vers 1500° à 1400° donne lieu à une formation partielle d'ozone, dont ils démontraient la présence en plaçant au centre du tube chauffé parcouru par l'oxygène, un tube d'argent traversé par un courant rapide d'eau froide : la surface de l'argent se couvrait de peroxyde noir caractéristique de la production d'ozone ⁽²⁶⁸⁾.

Bichat et Guntz pensent que, dans la formation d'ozone sous l'influence de l'effluve, celui-ci constitué par une multitude de traits lumineux infiniment ténus entourés d'une gaine d'oxygène réalise un assemblage de tubes chauds et froids analogues au tube de Troost et Hautefeuille :

⁽²⁶¹⁾ BERTHELOT. C. R. 88-50-1879. — ⁽²⁶²⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS. C. R. 91-762-1880. — ⁽²⁶⁴⁾ Brevets français 176-221-1892; OTTO. AN. CH. PH. (7)-13-81-1898. — ⁽²⁶⁵⁾ E. WARBURG. Sitz. preuss. Akad. 712-1900. — ⁽²⁶⁶⁾ FRÉMY et BECQUEREL. AN. CH. PH. (3)-35-62-1852. — ⁽²⁶⁸⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 84-946-1877. — ⁽²⁶⁹⁾ BICHAT et GUNTZ. AN.

la production d'ozone y serait due seulement à la température très élevée qui s'y trouve localement développée ⁽²⁶⁹⁾.

Au contraire, Berthelot pense que dans le tube chaud et froid de Troost et Hautefeuille, la couche gazeuse froide au contact du tube argenté peut jouer le rôle de diélectrique et devenir le siège de véritables effluves; l'ozone s'y produirait, sans avoir préexisté dans les parties très chaudes du tube ⁽²⁷⁰⁾.

Selon quelques auteurs, l'air s'ozonise au voisinage d'un fil de platine rougi par le passage d'un courant ^(271 à 275). D'après Saint-Edme ⁽²⁷⁴⁾, il ne se formerait dans ces conditions que des oxydes d'azote.

β. On pourrait rattacher à l'action des hautes températures la prétendue formation d'ozone au voisinage des flammes de l'hydrogène, du gaz d'éclairage, et des hydrocarbures ^(275 à 279), formation qui a été niée par beaucoup d'observateurs. Böcke et Hvosvay de Hvosva ont trouvé qu'il se produit seulement des oxydes supérieurs de l'azote ^(280 à 282).

3° FORMATION PAR L'ACTION DE BASSES PRESSIONS. — Bohn avait constaté que, lorsqu'on abaisse sa pression au-dessous de 0^{mm},7, l'oxygène prend un volume plus petit que le volume calculé ⁽⁴⁰⁵⁾; certains chimistes avaient pensé qu'il pouvait y avoir formation d'ozone, et cette opinion paraissait confirmée, dans une certaine mesure, par l'oxydation rapide que subit le mercure dans les tubes à chute de l'aspirateur de Sprengel. Des recherches directes ont établi qu'aucune trace d'ozone n'est produite dans ces conditions ⁽²⁸⁴⁾.

4° FORMATION PAR LES RAYONS DU RADIUM. — Les radiations, émises spontanément par le radium, ozonisent l'oxygène de l'air : en ouvrant un flacon où se trouvait renfermé un échantillon très actif de sel de radium, on perçoit nettement l'odeur d'ozone, dont la présence peut d'ailleurs être caractérisée par la réaction sur le papier amidonné-ioduré (Curie) ⁽²⁸⁵⁾.

5° PRÉPARATION PAR L'OXYDATION LENTE DE DIVERSES MATIÈRES. — α. L'oxydation lente du phosphore, à la température ordinaire, en présence de l'eau, donne naissance à une certaine proportion d'ozone. En abandonnant au fond d'un grand ballon rempli d'air et bouché, un bâton de phosphore à demi plongé dans de l'eau, on constate, après quelques heures, qu'il s'est formé de l'ozone (Schönbein).

On peut opérer, en faisant passer lentement un courant d'air humide dans un tube contenant des fragments de phosphore (Mari-

Ch. Ph. (6)-19-151-1890. — ⁽²⁷⁰⁾ BERTHELOT. C. R. 131-772-1900. — ⁽²⁷¹⁾ VAN DER WILLIGEN. Gitz preuss. Akad. 98-511. — ⁽²⁷²⁾ LEROUX. C. R. 50-691-1860. — ⁽²⁷³⁾ ELSTER et GEITEL. An. Ph. Chem. Wied. 39-521-1890. — ⁽²⁷⁴⁾ SAINT-EDME. C. R. 52-408-1861. — ⁽²⁷⁵⁾ BÖTTGER. Rép. Pharm. 23-572-1874; Chem. Cent. Bl. 161-1870. — ⁽²⁷⁶⁾ PINCUS. An. Ph. Chem. Pogg. 144-480-1871. — ⁽²⁷⁷⁾ THAN. J. prakt. Chem. (2)-1-415-1870. — ⁽²⁷⁸⁾ LÖW. Jahresh. Techn. 65-169-1870. — ⁽²⁷⁹⁾ CUNBALL. Chem. N. 61-119-1890. — ⁽²⁸⁰⁾ BÖCKE. Chem. N. 22-57-1870. — ⁽²⁸¹⁾ HÖSVAY DE HÖSVÁ. B. Soc. Chim. (5)-8-560-1892. — ⁽²⁸²⁾ RADULOCOWITSCH. B. Chem. Gesell. 7-1454-1874. — ⁽²⁸⁴⁾ R. THRELFALL et FL. MARTIN. Chem. N. 76-285-1897. — ⁽²⁸⁵⁾ M. et M^{me} CURIE. C. R. 129-825-1899. — ⁽²⁸⁶⁾ MARIGNAC. C. R. 20-808-1845. —

gnac⁽²⁸⁶⁾, Williamson⁽²⁸⁷⁾. La température la plus favorable est 24°, la production n'ayant plus lieu au-dessous de 6°, ni au-dessus de 58° (Leeds)⁽²⁸⁸⁾. Blondlot avait indiqué 12° comme la température la plus basse⁽²⁸⁹⁾. Sous pression réduite, il y a encore formation d'ozone à 0° (Engel)⁽²⁹⁰⁾. Il est avantageux de remplacer l'eau pure par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique dilués, qui maintient toujours propre la surface du phosphore.

La présence de gaz ammoniac, d'éthylène, d'anhydride sulfureux, de peroxyde d'azote, et autres corps qui empêchent la phosphorescence du phosphore, s'oppose également à la production d'ozone.

En dehors de l'ozone et des produits acides que donne le phosphore (acide hypophosphorique), il y a aussi une formation simultanée de bioxyde d'hydrogène et de nitrite d'ammonium, qui sont entraînés par le gaz : le passage dans un laveur à eau arrête le nitrite, mais non le bioxyde d'hydrogène, dont la présence peut être constatée en chauffant au rouge le gaz préalablement desséché^(291 à 293).

β. L'explication de cette formation d'ozone se rattache au mécanisme général des phénomènes d'oxydation lente, réalisée au moyen de l'oxygène ordinaire en présence de l'eau. D'après Van t'Hoff et Jorissen, il semble que la moitié seulement de la molécule O² soit utilisée par l'oxydation, un atome étant devenu libre et donnant aussitôt ou des réactions d'oxydation spéciales (voir *oxygène actif*, p. 211), ou l'oxydation de l'eau avec production de bioxyde H²O², ou l'oxydation de l'oxygène lui-même, qui est transformé en ozone. Ce dernier ne se produit pas quand l'un des corps présents est capable de donner lieu à une formation d'hydrogène. Ainsi l'oxydation lente du zinc au contact de l'eau donne du bioxyde d'hydrogène, mais non de l'ozone (Engler et Wild⁽²⁹⁴⁾, Kappel)⁽²⁹⁵⁾. Au contraire, il paraît se former un peu d'ozone quand du cuivre est maintenu à l'air au contact d'alcalis caustiques chauds (Kappel). Schönbein expliquait aussi, par une production d'ozone, l'oxydation des iodures de zinc, de fer, ou de potassium, de l'acide sulfhydrique, de l'acide chlorhydrique, qui peut être réalisée en agitant ces substances à l'air avec du mercure.

γ. C'est aussi à une formation d'ozone que Schönbein rapportait les réactions oxydantes qui peuvent être effectuées par l'intermédiaire d'un assez grand nombre de matières organiques⁽²⁹⁶⁾. L'essence de térébenthine, agitée avec un grand volume d'air à la lumière, absorbe l'oxygène, en s'oxydant en partie et en prenant des propriétés oxydantes qui furent attribuées à la présence d'ozone dissous dans le carbure : les solutions

(287) WILLIAMSON. An. Chem. Lieb. Pharm. 61-15-1847. — (288) LEEDS. An. Chem. Pharm. Lieb. 198-50-1879. — (289) BLONDLOT. C. R. 66-351-1868. — (290) ENGEL. B. Soc. Chim. (2)-44-426-1885. — (291) LEEDS. Chem. N. 43-97-1881; An. Chem. Pharm. Lieb. 200-286-1880. — (292) KINGZETT. Chem. N. 41-76-1880; 42-34-1880; 43-127-1881. — (293) LEOD. J. Chem. Soc. 37-118-1880; Chem. N. 41-163 et 42-47-1880. — (294) C. ENGLER et W. WILD. Ber. Chem. Gesell. 30-1669-1897. — (295) KAPPEL. Ar. der Pharm. (3)-20-574-1882. — (296) SCHÖNBEIN. An. Ch. Ph. (3)-

amidonnées d'iodure de potassium sont bleuies, le carmin d'indigo est décoloré, la teinture de gaïac est bleuie, etc. Le carbure, agité avec de l'eau, fournit de l'eau oxygénée(?). Des observations identiques ont été faites par Schönbein avec l'aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères), par Fudakowski, et Schär, avec divers hydrocarbures du pétrole, avec le benzène et le phénol^(297 à 300).

D'après Engler, il ne se produit, dans ces conditions, ni ozone, ni oxygène atomique libre simplement dissous par la matière organique oxydable : un courant de gaz inerte, traversant le liquide, n'enlève aucune proportion d'ozone. Il ne se produit pas non plus de bioxyde d'hydrogène, l'eau agitée avec le carbure ne donnant aucune réaction avec l'acide chromique. Il y a, en réalité, formation d'un composé peroxydé instable, capable de réaliser des actions oxydantes puissantes⁽³⁰¹⁾. On a d'ailleurs isolé de tels produits : le diméthylfulvène C^8H^{10} agité avec de l'oxygène ou de l'air fournit un précipité constitué par un bioxyde $C^8H^{10}O^2$ qui détone à 150° , et qui, agité avec de l'éther, finit par lui abandonner un peu de bioxyde d'hydrogène (Engler et Frankenstein)⁽³⁰²⁾.

II. Préparation à partir de composés oxygénés. — La décomposition de certains composés, contenant de l'oxygène, peut fournir de l'oxygène plus ou moins chargé d'ozone. On peut partir de l'eau, de peroxydes métalliques, ou de sels destructibles avec production d'oxygène, permanganates, chlorates.

1° PRODUCTION A PARTIR DE L'EAU. — *α. Par électrolyse.* — L'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique donne, au pôle positif, formé d'un métal inoxydable, un dégagement d'oxygène ozonisé^(303 à 308). La solution la plus convenable renferme 1 volume d'acide sulfurique additionné de 5 volumes d'eau (Hoffmann). Il faut se servir d'électrodes de platine, l'électrode positive étant placée sous une cloche d'abord pleine d'eau, qui, par un tube abducteur, placé au sommet, dégage l'oxygène ozonisé. L'appareil doit être plongé tout entier dans un mélange réfrigérant, pour s'opposer, autant que possible, à l'échauffement du liquide par le passage du courant. Sorret, à 5° , a préparé ainsi de l'oxygène ozonisé à 3 pour 100; en refroidissant avec un mélange de glace et de sel, il a obtenu un gaz à 6 pour 100. L'électrolyse des solutions de sulfate de zinc donne aussi de l'oxygène ozonisé; au contraire, il s'en forme très peu dans les solutions d'acide phosphorique (Berthelot). Celle de l'eau pure n'en fournit pas, non plus que celle des solutions de soude caustique.

52-221-1858. — ⁽²⁹⁷⁾ FUDAKOWSKI. Ber. Chem. Gesell. 6-106-1875. — ⁽²⁹⁸⁾ SCHÄR. Ber. Chem. Gesell. 6-406-1875. — ⁽²⁹⁹⁾ BELLUCCI. Ber. Chem. Gesell. 12-1699-1879. — ⁽³⁰⁰⁾ SCHIEL. Ber. Chem. Gesell. 12-507-1879. — ⁽³⁰¹⁾ C. ENGLER et J. WEISSBERG. Ber. Chem. Gesell. 31-5046-1898. — ⁽³⁰²⁾ C. ENGLER et W. FRANKENSTEIN. Ber. Chem. Gesell. 34-2955-1901. — ⁽³⁰³⁾ DELARIVE. An. Phys. Chem. Pogg. 54-402-1841. — ⁽³⁰⁴⁾ RUNSPADEN. An. Phys. Chem. Pogg. 151-322-1874. — ⁽³⁰⁵⁾ MEIDINGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 88-57-1853. — ⁽³⁰⁶⁾ HOUZEAU. C. R. 43-54-1856. — ⁽³⁰⁷⁾ SORRET. C. R. 56-590-1865. — ⁽³⁰⁸⁾ HOFFMANN. An. Ph. Chem.

β. *Par action du fluor sur l'eau.* — L'action du fluor sur l'eau froide permet d'obtenir de l'oxygène ozonisé très pur, ne renfermant aucune trace d'oxydes d'azote : avec un courant régulier de fluor arrivant dans de l'eau maintenue à 0°, on peut arriver à produire ainsi un gaz contenant 14,4 pour 100 d'ozone. La préparation du fluor étant délicate, mais peu coûteuse, ce procédé pourrait être dans l'avenir utilisé pour la production industrielle de l'ozone (Moissan) ⁽⁵⁰⁰⁾.

2° PRODUCTION A PARTIR D'OXYDES MÉTALLIQUES. — α. La décomposition pyrogénée de certains oxydes fournit de l'oxygène plus ou moins ozonisé. L'oxyde d'argent Ag²O dégage jusqu'à 4 ou 5 pour 100 d'ozone : l'oxyde mercurique, le bioxyde de plomb en donnent aussi (Brunck) ⁽⁵¹⁰⁾. Il en est de même de l'acide iodique ou periodique (Rammelsberg) ⁽⁵¹¹⁾. Une solution aqueuse de ce dernier acide à la température ordinaire abandonne très lentement pendant plusieurs jours de l'oxygène ozonisé ⁽⁵¹²⁾. De même, pendant la cristallisation, une solution sirupeuse d'acide iodique dégage de l'oxygène ozonisé (Croft) ⁽⁵¹³⁾, résultat d'ailleurs contesté par Leeds ⁽⁵¹⁴⁾.

D'après Brunck, la préparation de l'oxygène, par le mélange de chlorate de potassium et de bioxyde de manganèse, fournit de l'oxygène toujours souillé par un peu d'ozone, qu'on peut détruire par le passage sur une petite colonne de bioxyde de manganèse. En employant un mélange de 1 partie de chlorate avec 25 parties de bioxyde, la proportion d'ozone s'éleverait jusqu'à 1,5 pour 100 ⁽⁵¹⁰⁾. Au contraire MacLeod a trouvé que cet oxygène contient seulement des traces de chlore, mais point d'ozone ⁽⁵¹⁸⁾.

β. Le bioxyde de baryum, traité à froid par l'acide sulfurique concentré, donne naissance à de l'ozone, en même temps qu'à du bioxyde d'hydrogène. Le poids des fragments de bioxyde de baryum ne doit pas excéder le huitième de l'acide dans lequel on le jette : il faut refroidir soigneusement et éviter que la température ne dépasse 60 à 70°. Avec 6 gr de bioxyde, réagissant sur 25 cme d'acide sulfurique, on recueille 100 cme de gaz assez riche, puis 50 cme de gaz pauvre, enfin 150 cme d'oxygène à peu près dépourvu d'ozone (Houzeau) ⁽⁵¹⁷⁾.

Le permanganate de potassium traité par 1,5 fois son poids d'acide sulfurique donne de l'oxygène ozonisé ⁽⁵¹⁸⁻⁵¹⁹⁾. En distillant, dans le vide, un mélange de solutions aqueuses de permanganate et d'acide sulfurique, on dégage de l'ozone (Frye) ⁽⁵²⁰⁾.

L'oxygène, dégagé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique

Pogg. 132-607-1867. — ⁽⁵⁰⁰⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-224-1891; C. R. 129-570-1899. — ⁽⁵¹⁰⁾ BRUNCK. Ber. Chem. Gesell. 26-1790-1893. — ⁽⁵¹¹⁾ RAMMELSBURG. B. Chem. Gesell. 1-73-1868. — ⁽⁵¹²⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Ch. Pogg. 134-554-1868. — ⁽⁵¹³⁾ CROFT. Chem. N. 25-87-1872. — ⁽⁵¹⁴⁾ LEEDS. Chem. N. 40-257-1879. — ⁽⁵¹⁸⁾ H. MAC LEOD. J. Chem. Soc. 69-1015-1896. — ⁽⁵¹⁷⁾ HOUZEAU. An. Ch. Ph. (3)-62-137-1861. — ⁽⁵¹⁸⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 86-577-1862. — ⁽⁵¹⁹⁾ KINGZETT. Chem. N. 25-242-1872. — ⁽⁵²⁰⁾ C. FAYE.

concentré, contient de l'ozone d'après Weltzien⁽³²¹⁾, résultat contesté par Marignac.

La formation d'ozone par l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde d'argent, etc., indiquée par Schönbein⁽³²²⁾, est, comme celle indiquée plus haut par le permanganate, mise en doute par Leeds, qui attribue à la présence de traces de chlore les réactions oxydantes que manifeste le gaz⁽³²³⁻³²⁴⁾.

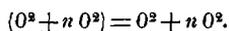
Propriétés physiques. — L'oxygène, faiblement ozonisé, est sensiblement incolore, mais doué d'une odeur extrêmement pénétrante qui rappelle celle du homard et celle du phosphore : la présence d'un millionième d'ozone dans l'air est encore perceptible à l'odorat.

L'oxygène ozonisé renfermant plus de 10 pour 100 d'ozone manifeste une teinte bleuâtre, aisément perceptible dans un tube long de 1 mètre (Hautefeuille et Chappuis)⁽³²⁵⁾. Le gaz, très odorant, est alors dangereux à respirer.

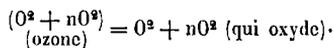
D'après la constitution assignée à l'ozone, sa molécule est O³ : par suite, sa densité doit être, par rapport à l'oxygène, 1,5 ; par rapport à l'air, 1,66. La mesure de cette densité est délicate, parce qu'on ne dispose que de mélanges d'oxygène et d'ozone, et les recherches, effectuées sur ce sujet, ont été instituées surtout comme vérification de la formule admise pour la molécule.

Quand on ozonise de l'oxygène ordinaire, on constate qu'il se produit une diminution de volume. Au contraire, si dans de l'oxygène ozonisé on porte à l'incandescence un fil de platine au moyen du passage d'un courant électrique, l'ozone est détruit en oxygène ordinaire avec augmentation de volume.

L'oxygène ozonisé, étant mis au contact d'une solution d'iodure de potassium, l'oxyde avec mise en liberté d'iode, sans changement du volume gazeux, et la dose d'oxygène, correspondant à l'oxydation effectuée, est tout à fait identique à l'accroissement de volume que détermine la chaleur rouge. Ces faits établissent que la molécule d'oxygène étant représentée par O², celle de l'ozone doit être (O² + nO²), et la chaleur donne la réaction :



Au contact d'une matière oxydable, telle que l'iodure de potassium, nous avons :



nO^2 représente l'accroissement de volume par la chaleur, ainsi que la quantité qui oxyde. La valeur de cette fraction nO^2 peut être appréciée grâce à la propriété qu'ont certaines essences, notamment celles de cannelle ou de térébenthine, de dissoudre l'ozone tout entier. Soret a con-

Chem. N. 122-1894. — ⁽³²¹⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 142-107-1867. — ⁽³²²⁾ SCHÖNBEIN. Jahrb. 287-1855. — ⁽³²³⁾ LEEDS. Chem. N. 39-18-1879. — ⁽³²⁴⁾ LEEDS. Chem. N. 42-304-1880. — ⁽³²⁵⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS. C. R. 91-522-1880. — ⁽³²⁶⁾ SORET. C. R. 57-

staté, en traitant l'oxygène ozonisé par un excès d'essence de cannelle, que la diminution de volume, correspondant à l'ozone absorbé, est exactement le double de l'accroissement de volume par la chaleur, ou de la quantité qui oxyde. $n O^3$ occupe donc le volume d'une demi-molécule.

Donc $n = \frac{1}{2}$; la formule de l'ozone est $(O^3 + O)$ ou O^5 ⁽⁵²⁶⁻⁵²⁷⁾.

Dans une deuxième série de recherches, Soret a cherché à évaluer directement la densité de l'ozone contenu dans le mélange avec l'oxygène. A travers un orifice pratiqué en mince paroi dans une feuille de platine, il a fait diffuser dans de l'oxygène successivement du chlore, de l'anhydride carbonique et de l'oxygène ozonisé de richesse connue en ozone; de la mesure des vitesses de diffusion, il a déduit que la densité de l'ozone pur doit être notablement inférieure à celle du chlore, 2,44, et un peu supérieure à celle de l'anhydride carbonique, 1,529 ⁽⁵²⁸⁾. Brodie est arrivé à des conclusions similaires ⁽⁵²⁹⁾.

Plus récemment, Ladenburg a évalué par la méthode de diffusion la densité d'un mélange gazeux extrêmement riche en ozone, obtenu par évaporation à température très basse d'ozone liquéfié. La teneur en ozone dans ce gaz atteignait 84,4 pour 100; la densité, évaluée par rapport à l'oxygène, était 1,5698, ce qui conduit pour l'ozone pur à la densité 1,469 par rapport à l'oxygène, au lieu de 1,5 qui est la valeur théorique ^(530 à 532).

En comprimant lentement, dans le réservoir de l'appareil Caillietet, de l'oxygène ozonisé, préparé à basse température, le réservoir étant refroidi à -25° , le mercure à 0° , on observe que le gaz prend une coloration bleue intense: la surface du mercure, fortement attaquée, se recouvre d'une sorte de vernis qui la protège contre une attaque ultérieure. Par détente brusque du gaz comprimé à 75 atm., on observe un brouillard blanc dû à la liquéfaction temporaire (Hautefeuille et Chappuis ⁽⁵³³⁾). En comprimant de la même manière un mélange d'anhydride carbonique et d'oxygène ozonisé, on obtient un liquide bleu foncé, au-dessous du gaz bleu (Hautefeuille et Chappuis ⁽⁵³⁴⁾). Dans toutes ces expériences, la compression doit être conduite très lentement, sinon l'ozone se détruit brusquement avec une sorte d'éclair jaunâtre.

En opérant avec de l'oxygène ozonisé pur, préparé par l'effluve à -100° , Hautefeuille et Chappuis ont, par compression à 125 atm., liquéfié l'ozone en un liquide bleu foncé presque noir ⁽⁵³⁵⁾. Olzewski a réalisé la liquéfaction sous la pression atmosphérique à -181° ⁽⁵³⁶⁾. L'ozone liquéfié est un liquide bleu, très foncé, presque noir, qui est déjà opaque sous une épaisseur de 2 millimètres. Le point d'ébullition, sous la pression ordinaire,

604-1865; An. Ch. Ph. (4)-7-115-1866. — ⁽⁵²⁷⁾ WOLFFENSTEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 139-520-1870. — ⁽⁵²⁸⁾ SORET. An. Ch. Ph. (4)-13-257-1868. — ⁽⁵²⁹⁾ BRODIE. Proc. Roy. Soc. 21-472-1872. — ⁽⁵³⁰⁾ A. LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. 31-2508-2850-1898; 32-321-1899; 34-1854-1901. — ⁽⁵³¹⁾ W. STÖDEL. Ber. Chem. Gesell. 31-3145-1898. — ⁽⁵³²⁾ GRÜGER. Ber. Chem. Gesell. 31-3174-1898. — ⁽⁵³³⁾ HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. C. R. 91-815-1880. — ⁽⁵³⁴⁾ HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. C. R. 94-1240-1882. — ⁽⁵³⁵⁾ OLZEWSKI. Monatsh. Chem. 8-

est -106° (Olzewski) ⁽⁵³⁶⁾, -116° (Troost) ⁽⁵³⁷⁾, -125° (Ladenburg) ⁽⁵³⁸⁾. Il fait explosion quand on le met au contact de matières oxydables, et même spontanément par simple ébullition (Ladenburg).

D'après certains auteurs, l'ozone serait très peu soluble dans l'eau (Schönbein, Berthelot) ⁽⁵³⁹⁾. Cette assertion a été contredite par beaucoup de chimistes qui ont vérifié l'absorption directe d'ozone par l'eau pure : la solution obtenue peut oxyder l'argent métallique, transformer le sulfure de plomb en peroxyde de plomb et acide sulfurique (Leeds) ⁽⁵⁴⁰⁾; agitée avec de l'eau et de l'éther, elle fournit de l'eau oxygénée, facile à déceler par l'acide chromique. Elle a d'ailleurs l'odeur spéciale de l'ozone (Mailfert ⁽⁵⁴¹⁾). Carius a trouvé que le coefficient d'absorption par l'eau est à 1° , de 0,655 ⁽⁵⁴²⁾. Schöne a indiqué comme coefficient d'absorption à 16° , 0,566. En saturant à 18° , 2 avec de l'oxygène ozonisé à 3,92 pour 100 d'ozone, on arrive à une solution contenant par litre 8^{cmc},81 d'ozone O³ ⁽⁵⁴³⁾. Mailfert a évalué la solubilité en dosant l'ozone à la fois dans la liqueur et dans le gaz surnageant :

Température.	Poids de O ³ dans 1 litre de liquide.	Poids de O ³ dans 1 litre du gaz.	Coefficient d'absorption.
0 ^o	59 ^{mg} ,4	61 ^{mg} ,5	0,64
15 ^o	28 ^{mg} ,0	58 ^{mg} ,1	0,48
15 ^o	25 ^{mg} ,9	56 ^{mg} ,8	0,46
32 ^o	7 ^{mg} ,7	39 ^{mg} ,5	0,19
47 ^o	2 ^{mg} ,4	31 ^{mg} ,2	0,08
60 ^o	0 ^{mg} ,0	12 ^{mg} ,3	0,00

A 0^o la solubilité est 15 fois plus grande que celle de l'oxygène ⁽⁵⁴⁴⁾.

L'ozone présente, aussi bien sous l'état gazeux que sous l'état liquide, une coloration bleue intense; il a donc un spectre d'absorption bien défini, qui a été étudié par Chappuis ⁽⁵⁴⁴⁾. Ce spectre est constitué par 11 bandes obscures, dont les 2 plus larges enlèvent une partie notable du jaune et du rouge. Les longueurs d'ondes évaluées en millièmes de millimètres sont :

628,5.	étroite dans le rouge.
609,5 à 595,5.	très large dans l'orangé.
577 à 560.	très large dans le jaune.
547 à 544,5.	—
535 à 527.	large dans le vert.
508,5 à 502.	large dans le vert.
492,5 à 491.	dans le vert.
484,5 à 479.	—
470 à 468.	—
464,5 à 460.	dans le bleu.
444.	dans le bleu.

250-1887. — ⁽⁵³⁷⁾ L. TROOST. C. R. **126**-1751-1898. — ⁽⁵³⁸⁾ A. LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. **31**-2508-1898. — ⁽⁵³⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**21**-176-1880. — ⁽⁵⁴⁰⁾ R. LEEDS. Ber. Chem. Gesell. **12**-1831-1879. — ⁽⁵⁴¹⁾ MAILFERT. C. R. **119**-951-1894. — ⁽⁵⁴²⁾ CARIUS. Ber. Chem. Gesell. **5**-520-1872; Ber. Chem. Gesell. **6**-806-1875; An. Chem. Pharm. Lieb. **174**-1-1874. — ⁽⁵⁴³⁾ SCHÖNE. Ber. Chem. Gesell. **6**-1224-1875. — ⁽⁵⁴⁴⁾ J. CHAPPUIS. C. R. **91**-985-1880;

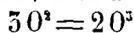
Hartley a étudié le spectre ultra-violet, où l'absorption est extrêmement élargie, au delà de $\lambda = 515$ ⁽³⁴⁵⁾.

Quand l'oxygène ozonisé renferme de l'azote, le spectre d'absorption de l'ozone est accompagné de celui de l'acide pernitrique (Chappuis).

Le pouvoir absorbant de l'ozone, pour la chaleur rayonnante, est beaucoup plus grand que celui de l'oxygène ordinaire ⁽³⁴⁶⁾.

L'ozone est bien plus fortement magnétique que l'oxygène ordinaire ⁽³⁴⁷⁻³⁴⁸⁾.

Propriétés chimiques. — L'ozone est formé avec absorption de chaleur à partir de l'oxygène ordinaire. Berthelot a évalué directement, dans le calorimètre, la chaleur dégagée par l'oxydation au moyen d'ozone d'une solution d'acide arsénieux; il en a déduit que la réaction :



absorbe pour $3O^3 = 96$ grammes.... 61400 ^{cal} ^(243 et 349).

D'après Van der Meulen ⁽³⁵⁰⁾, la chaleur absorbée serait de 72600 ^{cal}.

La destruction de l'ozone dégage cette même chaleur, et on ne peut être surpris de l'instabilité de ce corps, qui se décompose spontanément, même aux basses températures (Hautefeuille et Chappuis). La décomposition s'accélère avec l'élévation de la température, elle est assez rapide à 100°, très rapide à 250° ou 500°. L'échauffement brusque de l'ozone peut déterminer sa destruction explosive, soit avec le gaz (Hautefeuille et Chappuis) ⁽³⁵³⁾, soit avec l'ozone liquéfié (Ladenburg) ⁽³⁵⁸⁾. En faisant arriver de l'oxygène ozonisé dans un tube de verre, rempli de fer, porté au voisinage du rouge, on observe la production d'une lumière assez vive due, sans doute, à la décomposition explosive de l'ozone (Schüller) ⁽³⁵²⁾. Dewar a observé une illumination analogue quand on dirige dans le vide de l'oxygène ozonisé ⁽³⁵⁵⁾, et on constate quelquefois un phénomène semblable au contact de l'eau, même stérilisée (Fahrig) ⁽³⁵⁴⁾.

La décomposition de l'ozone, par la chaleur, donne de l'oxygène ordinaire pur avec augmentation de volume correspondant exactement à l'équation : $2O^3 = 3O^2$ (Andrews et Tait ⁽³⁵³⁾, Von Babo et Claus ⁽³⁵⁶⁾).

Certains auteurs ont indiqué qu'il y a, en même temps, formation d'une certaine proportion d'eau, mais celle-ci provient exclusivement du bioxyde d'hydrogène dont les vapeurs accompagnent l'ozone quand il est produit par électrolyse ou par oxydation du phosphore ^(357 à 360).

Le passage rapide de l'ozone dans un long tube suffit, à cause du frottement développé, pour accélérer sa destruction ⁽³⁶¹⁻³⁶³⁾. La lumière

An. de l'Ecole norm. (2)-**11**-157-1882. — ⁽³⁴⁵⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. **39**-57-1881. — ⁽³⁴⁶⁾ TYNDALL. La chaleur. 2^e édit. 53. — ⁽³⁴⁷⁾ SCHUMMEISTER. Sitz. Akad. Wien. (2)-**83**-45-1881. — ⁽³⁴⁸⁾ H. BECQUEREL. C. R. **92**-548-1881. — ⁽³⁴⁹⁾ BERTHELOT. Thermochimie. **2**-44-1897. — ⁽³⁵⁰⁾ VAN DER MEULEN. Jahresh. 155-1883. — ⁽³⁵²⁾ SCHÜLLER. An. Ph. Ch. Wied. B. **5**-666-1881. — ⁽³⁵³⁾ DEWAR. Chem. Centr. Bl. 1077-1888. — ⁽³⁵⁴⁾ FAHRIG. Chem. N. **62**-39-1890. — ⁽³⁵⁵⁾ ANDREWS et TAIT. Chem. Gaz. Francis. 319-1857. — ⁽³⁵⁶⁾ VON BABO et CLAUS. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. **2**-297-1863. — ⁽³⁵⁷⁾ WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. **54**-127-1845. — ⁽³⁵⁸⁾ BAUMERT. An. Ph. Chem. Pogg. **89**-38-1855; **99**-88-1856. — ⁽³⁵⁹⁾ LEENS. Chem. N. **43**-97-1881. — ⁽³⁶⁰⁾ KINGZETT. Chem. N. **43**-127-1881. — ⁽³⁶¹⁾ PALMIERI. C. R. **74**-1266-1872. — ⁽³⁶²⁾ HOU-

solaire facilite aussi sa décomposition (Houzeau). Un certain nombre de corps déterminent la destruction de l'ozone, sans qu'ils paraissent modifiés en aucune manière : ainsi la mousse de platine, les peroxydes de manganèse, de plomb, de nickel, de cobalt, de fer, l'oxyde cuivrique (Andrews et Tait) ⁽³⁶⁵⁾ peuvent décomposer une quantité illimitée d'ozone. Il en est de même des solutions alcalines de potasse ou de chaux (?). Le bioxyde d'hydrogène détruit l'ozone en se détruisant lui-même ^(364 à 368).

OXYDATIONS RÉALISÉES PAR L'OZONE. — L'ozone se détruit avec la plus grande facilité en donnant de l'oxygène ordinaire O^2 et un atome d'oxygène libre, qui est capable d'effectuer des oxydations directes extrêmement variées. L'ozone est un oxydant très puissant, mais qui ne développe toute son activité que lorsqu'il est humide. L'ozone, *absolument sec*, n'oxyde pas l'argent, le cuivre, le zinc (Marignac, Volta) ⁽³⁶⁹⁾, le plomb, le thallium, l'arsenic, les iodures, les sulfures ; il n'oxyde pas non plus l'hydrogène sulfuré, le gaz ammoniac, l'anhydride sulfureux, les sels manganoux, les ferrocyanures, non plus que les matières colorantes organiques sèches. Mais il oxyde le mercure sec (Von Babo et Claus ⁽³⁵⁰⁾, Volta) ⁽³⁶⁹⁾, et le rend adhérent au verre.

L'ozone n'oxyde ni l'hydrogène ni l'azote (Carius) ⁽³⁷⁰⁾.

Le phosphore blanc, ainsi que le phosphore rouge, sont oxydés et transformés en acide phosphoreux (Schönbein). L'iode est changé en anhydride iodeux I^2O^3 ou en anhydride iodique I^2O^5 (Ogier) ⁽³⁷¹⁾. Le soufre sec donne de l'anhydride sulfureux, le soufre humide fournit de l'acide sulfurique ⁽³⁷²⁻³⁷³⁾. L'arsenic est attaqué par l'ozone un peu humide beaucoup plus vite que l'antimoine (Schönbein) ⁽³⁷⁴⁾. Tous les métaux, sauf l'or et le platine, sont oxydés par l'ozone humide. L'argent, sur lequel l'oxygène ordinaire n'exerce aucun effet, se recouvre, dans l'oxygène ozonisé, d'une couche noire de bioxyde.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique sont oxydés avec production d'eau et mise en liberté de l'halogène (Volta).

L'eau dissout simplement l'ozone sans se peroxyder. L'hydrogène sulfuré fournit de l'eau et du soufre ; le phosphure d'hydrogène gazeux est transformé en acide phosphoreux (Schönbein). Le gaz ammoniac est immédiatement oxydé avec production d'épaisses fumées blanches de nitrate et nitrite d'ammoniaque (Houzeau). L'hydrure de palladium fournit de l'eau et du métal (Volta).

L'oxyde de carbone ne subit aucune action (Remsen) ⁽³⁷⁶⁾. L'anhydride

ZEAU. C. R. 74-1267-1872. — ⁽³⁶⁵⁾ MULDER et VAN DER MEULEN. Rec. Pays-Bas 1-167-1882. — ⁽³⁶⁴⁾ SCHÖNBEIN. Jahresh. 59-1859. — ⁽³⁶⁶⁾ MEISSNER. Jahresh. 126-144-1863. — ⁽³⁶⁶⁾ HOFFMANN. Jahresh. 125-1865. — ⁽³⁶⁷⁾ ENGLER et NASSE. Jahresh. 210-1870. — ⁽³⁶⁹⁾ SCHÖNE. An. Chem. Pharm. Lieb. 196-239-1879. — ⁽³⁶⁹⁾ VOLTA. Gazz. Chim. Ital. 9-521-1879. — ⁽³⁷⁰⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. 174-1-1874. — ⁽³⁷¹⁾ J. OGIER. C. R. 85-957-1877 ; 86-722-1878. — ⁽³⁷²⁾ POLLACCI. Chem. Centr. Bl. 484-1884. — ⁽³⁷³⁾ MAILFERT. C. R. 94-860-1186-1882. — ⁽³⁷⁴⁾ SCHÖNBEIN. Jahresh. 968-1847. — ⁽³⁷⁶⁾ REMSEN. Am. Chem. J. 4-50-1882. — ⁽³⁷⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph.

sulfureux est changé, par l'ozone humide, en acide sulfurique. L'anhydride azoteux fournit rapidement du peroxyde d'azote et de l'anhydride azotique (Berthelot) ⁽³⁷⁷⁾. En faisant agir l'ozone sur l'anhydride azoteux fortement refroidi, on obtient un corps très volatil, qui se condense seulement dans l'air liquide en un solide floconneux, et dont la nature n'a pas encore été précisée (Helbig) ⁽³⁷⁸⁾.

D'après Jouglet ⁽³⁷⁹⁾, l'ozone détermine l'explosion immédiate du chlorure ou de l'iodure d'azote.

La potasse sèche KOH fournit, avec l'ozone, une matière brun orangé très instable, que Bæyer et Villiger considèrent comme le sel de potassium d'un *acide ozonique*, dont la formule serait O³ H² O. L'hydrate de rubidium donne la même réaction, qui se manifeste difficilement avec la soude ⁽³⁸⁰⁾. Bach attribue à ce composé la formule KHO⁴ ⁽³⁸¹⁾.

Les protoxydes de cobalt et de nickel anhydres ou hydratés sont changés en peroxydes noirs; le protoxyde de thallium passe, à l'état de peroxyde, le protoxyde de plomb à l'état de minium. L'hydrate ferrique, en présence de potasse, se transforme en ferrate. Les sulfures de potassium, sodium, baryum, strontium, calcium, cuivre, zinc, cadmium, antimoine sont transformés en sulfates; ceux de cobalt et nickel donnent des sulfates, puis des peroxydes. Les sulfures de manganèse, de plomb, de palladium donnent de l'acide sulfurique et les peroxydes correspondants (Mailfert) ⁽³⁸⁵⁾.

Une solution d'iodure de potassium, soumise à l'action d'oxygène ozonisé, donne lieu immédiatement à la réaction :



La liqueur devient alcaline, et il y a mise en liberté d'iode, qui colore la liqueur en jaune ou en rouge foncé : si l'on a ajouté un peu d'empois d'amidon, celui-ci donne, avec l'iode libre, une coloration bleue intense (Schönbein). La réaction est, en réalité, plus complexe : avec une solution concentrée d'iodure de potassium, un courant d'oxygène ozonisé détermine, après quelque temps, non seulement la mise en liberté d'iode, mais encore la formation d'hypoiodite, d'iodate et de periodate (Garzarolli-Thurnlack) ⁽³⁸²⁾. Le brouillard, que l'on observe quand on dirige un courant d'oxygène ozonisé dans une solution d'iodure de potassium, est formé par de l'anhydride iodique très divisé (Engler et Wild) ⁽³⁸³⁾.

Avec une solution de bromure de potassium, l'ozone donne de l'hypobromite et un peu de brome, ensuite du bromate (Garzarolli-Thurnlack) ⁽³⁸²⁾.

Les solutions neutres des sels manganeux (sulfate, nitrate, chlorure, acétate) donnent immédiatement, avec l'ozone, un précipité brun de bioxyde de manganèse. La présence d'acide libre change la réaction. Les

(375)-14-367-1878. — ⁽³⁷⁸⁾ D. HELBIG. Atti. Ac. Lincei (2)-11-511-1902. — ⁽³⁷⁹⁾ JOUGLET. C. R. 70-559-1870. — ⁽³⁸⁰⁾ A. BÆYER et V. VILIGER. Ber. Chem. Gesell. 35-5058-1902. — ⁽³⁸¹⁾ A. BACH. Ber. Chem. Gesell. 35-3424-1902. — ⁽³⁸²⁾ K. GARZAROLLI-THURNLACK. Monatsh. Chem. 22-955-1901; Sitz. Akad. Wien. (2)-110-787-1894. — ⁽³⁸³⁾ C. ENGLER et

solutions diluées de sulfate manganoux, contenant de 10 à 50 pour 100 d'acide sulfurique libre, ne donnent pas de précipité, mais se colorent en rose par formation d'acide permanganique. Il en est de même des solutions diluées de nitrate manganoux additionnées de 5 à 48 pour 100 d'acide nitrique. En présence de doses d'acide sulfurique supérieures à 50 pour 100, le sulfate manganoux se change en sulfate manganique. L'acétate manganoux, additionné d'acide acétique, fournit de l'acétate manganique. Le chlorure manganoux, acidulé d'acide chlorhydrique, donne seulement de l'acide permanganique, qui, en présence d'un excès d'acide, se détruit, en dégageant du chlore de cette solution qui a bruni (Maquenne) ⁽⁵⁸⁴⁾.

Les sels ferreux, stanneux, bismutheux donnent, avec l'ozone, une précipitation d'oxyde ferrique, stannique, bismuthique hydratés. Les sels mercurieux (bromure, sulfate, nitrate) sont changés en sels mercuriques; le chlorure mercurieux est transformé en oxychlorure mercurique rouge brun.

Les sels neutres de plomb donnent lentement un dépôt de bioxyde : les sels basiques le produisent plus vite. L'acétate et le formiate de plomb peuvent donner des liqueurs brunes qui se conservent assez longtemps, mais sont précipitées en brun, plus ou moins clair, par les acides minéraux ou par l'ammoniaque.

Les sels chromiques donnent naissance à de l'acide chromique.

Les sels de cobalt ou de nickel ne sont attaqués que très lentement. Il en est de même du chlorure et du cyanure d'argent. Au contraire, le nitrate et le sulfate d'argent précipitent l'oxyde noir Ag^2O^2 . Le chlorure de palladium $PdCl^2$ et le nitrate fournissent l'oxyde palladique PdO^2 (Mailfert) ⁽⁵⁸⁵⁾.

Le ferrocyanure de potassium est changé en ferricyanure. L'hyposulfite de sodium est oxydé en sulfate.

Matières organiques. — L'ozone attaque énergiquement à froid un grand nombre de matières organiques. Le méthane est oxydé lentement avec production d'aldéhyde formique et d'acide formique (Otto) ⁽⁵⁸⁶⁾. L'éthylène est attaqué énergiquement avec formation d'éthanal et d'acide acétique (Houzeau et Renard) ⁽⁵⁸⁷⁾, Maquenne ⁽⁵⁸⁸⁾, Otto) ⁽⁵⁸⁶⁾. L'acétylène réagit, avec explosion, en donnant du charbon et de l'eau (Otto).

L'alcool ordinaire est transformé en aldéhyde et surtout en acide acétique, et cette réaction est générale pour les divers alcools primaires; le glycol et la glycérine sont oxydés lentement (Otto). L'éther (oxyde d'éthyle) est très aisément attaqué par l'oxygène ozonisé; il y a oxydation en aldéhyde et acide acétique, en même temps qu'il se produit du peroxyde

W. WILD. Ber. Chem.-Gesell. 29-1929-1896. — ⁽⁵⁸⁴⁾ MAQUENNE. C. R. 94-795-1882. — ⁽⁵⁸⁵⁾ ABBÉ MAILFERT. C. R. 94-860-1186-1882. — ⁽⁵⁸⁶⁾ M. OTTO. An. Ch. Ph. (7)-13-112-1898. — ⁽⁵⁸⁷⁾ HOUZEAU et RENARD. B. Soc. Chim. (2)-19-88-1875. — ⁽⁵⁸⁸⁾ MAQUENNE. B. Soc. Chim. (2)-37-298-1882. — ⁽⁵⁸⁹⁾ BERTHELOT. C. R. 93-895-1881. — ⁽⁵⁹⁰⁾ HOUZEAU. C. R. 75-142-

d'éthyle, qui serait $(C^2H^3)^4O^5$, liquide sirupeux, qui détone par la chaleur et que l'eau détruit en alcool et bioxyde d'hydrogène (Berthelot) ⁽³⁸⁹⁾. Cette formation explique le fait, connu depuis assez longtemps, que l'éther, agité avec de l'eau et de l'oxygène ozonisé, fait disparaître l'ozone et cède à l'eau du bioxyde d'hydrogène (Houzeau) ⁽³⁹⁰⁾.

La nitroglycérine ou la dynamite détone immédiatement dans une atmosphère riche en ozone (Jouglet) ⁽³⁷⁰⁾.

Le benzène est oxydé par l'ozone avec production d'acides formique, acétique, oxalique, ainsi que d'une matière blanche gélatineuse, qui, desséchée, détone violemment. Ce corps a été dénommé *ozobenzène* par Houzeau et Renard qui l'ont découvert ⁽³⁹²⁻³⁹⁵⁾; son existence, qui avait été niée par Leeds ⁽³⁹⁴⁾, a été vérifiée par Otto ⁽³⁹³⁾.

Les phénols ne sont que très peu attaqués. L'aniline fournit de l'azobenzène et de la quinone; la paratoluidine donne de l'azotoluène (Otto). Le picrate de potassium n'est détruit que lentement (Jouglet) ⁽³⁷⁰⁾. Le pyrogallol, l'acide gallique sont rapidement oxydés; il en est de même du tannin, qui fournit beaucoup d'acide oxalique. L'eugénol, le safrol, l'estragol et leurs isomères fournissent les aldéhydes correspondantes; ainsi l'isoeugénol donne régulièrement de la vanilline, l'isosafrol donne du pipéronal (Otto) ⁽³⁹⁰⁾.

Le caoutchouc est fortement corrodé, ce qui en fait proscrire l'usage dans les appareils où l'on produit de l'ozone. Il en est de même du liège.

Les couleurs végétales sont rapidement décolorées par l'ozone (Leeds, Witz) ⁽³⁹⁷⁻³⁹⁸⁾. L'indigo est décoloré par oxydation, par suite de formation d'isatine ⁽³⁹⁹⁻⁴⁰⁰⁾. D'après Houzeau, l'activité de l'ozone pour décolorer le sulfate d'indigo est bien supérieure à celle du chlore ⁽⁴⁰¹⁾. Au contraire, la teinture de gaïac est bleuie par l'ozone (Schönbein).

La matière colorante du sang, ainsi que l'albunine sont détruites par l'action oxydante de l'ozone.

Propriétés physiologiques. — Le pouvoir oxydant que possède l'ozone vis-à-vis des matières organiques animales fait que l'oxygène ozonisé corrodé violemment les tissus. Respiré même à petites doses, il attaque les poulmons, cause de la dyspnée et provoque des crachements de sang ⁽³⁹⁰⁻⁴⁰³⁾. Il possède, vis-à-vis des microorganismes, une toxicité assez grande, qui en fait un antiseptique d'une certaine puissance ^(404 à 410); aussi a-t-on proposé son emploi pour la stérilisation des eaux potables.

1872. — ⁽³⁹²⁾ HOUZEAU et A. RENARD. C. R. 76-572-1875; B. Soc. Chim. (2)-19-408-1875. — ⁽³⁹³⁾ A. RENARD. C. R. 120-1177-1895. — ⁽³⁹⁴⁾ LEEDS. Chem. N. 44-219-1881. — ⁽³⁹⁵⁾ OTTO. An. Ch. Ph. (7)-13-117-1898. — ⁽³⁹⁶⁾ OTTO. An. Ch. Ph. (7)-13-120-1898. — ⁽³⁹⁷⁾ LEEDS. Chem. N. 40-86-1879. — ⁽³⁹⁸⁾ WITZ. Polyt. J. Dingler. 250-272-1883. — ⁽³⁹⁹⁾ ERDMANN. J. prakt. Chem. 74-209-1857. — ⁽⁴⁰⁰⁾ P. THÉNARD. C. R. 75-458-1872. — ⁽⁴⁰¹⁾ HOUZEAU. C. R. 75-549-1872. — ⁽⁴⁰²⁾ DEWAR et MAC KENDRICK. Roy. Soc. Edimb. 1874-1875. — ⁽⁴⁰³⁾ BOILLOT. C. R. 84-1258-1875. — ⁽⁴⁰⁴⁾ CHAPPUIS. B. Soc. Chim. (2)-35-290-1881. — ⁽⁴⁰⁵⁾ HAMLET. J. Chem. Soc. 39-526-1881; Chem. N. 43-175. — ⁽⁴⁰⁶⁾ SONTAG. Z. Hygien. 20-254. — ⁽⁴⁰⁷⁾ BINZ. Chem. Centr. Bl. 72-1875. — ⁽⁴⁰⁸⁾ FILIPPOV. Ar. Physiol. Pflüger 34-292-1884. — ⁽⁴⁰⁹⁾ SCHÖNBEIN.

Caractères et dosage. — La présence de l'ozone dans un gaz peut être décelée par son odeur, qui est encore appréciable à la dose de un millionième (Schönbein). Elle peut être reconnue à l'aide d'une des réactions spéciales d'oxydation que peut réaliser l'ozone à la température ordinaire.

α) Schönbein avait proposé l'emploi d'un papier amidonné, imprégné d'iode de potassium : l'iode, mis en liberté par l'ozone, bleuit énergiquement l'amidon. Mais le bleuissement peut avoir lieu en l'absence d'ozone : la présence de faibles quantités de chlore, de brome, de vapeurs nitreuses, d'eau oxygénée, suffit pour donner la réaction ^(411 à 417), qui se produit même à l'air sous l'action des acides ⁽⁴¹⁸⁾, ou de vapeurs d'huiles essentielles, ou même de la lumière seule. Quand l'iode employé contient des traces d'iodate, l'anhydride carbonique suffit pour produire la réaction ⁽⁴¹⁹⁻⁴²⁰⁾. D'ailleurs le bleuissement n'est pas proportionnel à la dose d'ozone : il dépend de l'humidité de l'air et de la nature du papier, et un excès d'ozone le fait disparaître par transformation de l'iode en iodate ⁽⁴²¹⁻⁴²²⁾.

β) À l'iode de potassium, quelques chimistes ont substitué l'iode de zinc ou l'iode de cadmium dont on imprègne un papier amidonné (Kingzett) ⁽⁴¹⁷⁾, mais ces réactifs ont les mêmes défauts que celui de Schönbein.

γ) Houzeau a remplacé le papier amidonné et ioduré par du papier de tournesol rouge vineux, dont une partie seulement a été imprégnée d'iode de potassium bien neutre. Sous l'action de l'ozone, le sel est décomposé en iode libre et potasse caustique, qui fait virer au bleu la teinte de la partie du papier imprégnée d'iode. Si l'autre portion demeure rouge, on ne peut attribuer le bleuissement à la présence d'ammoniacale contenue dans le gaz essayé ⁽⁴²³⁾.

Mais le papier de Houzeau peut être bleui de même par le bioxyde d'hydrogène, ainsi que par de très petites quantités de vapeurs nitreuses, à cause de la production d'azotite de potasse (Cloez) ⁽⁴²⁴⁾, Fremy ⁽⁴²⁵⁾. La présence d'un peu d'amidon dans beaucoup de papiers peut aussi amener le bleuissement direct par l'iode, en présence de chlore ou de brome. Pour cette dernière raison, il est préférable d'employer un papier imprégné de phénol-phtaléine, que colore en rose l'alcali mis en liberté par l'ozone (Leeds) ⁽⁴¹⁶⁾, Arnold et Mentzel ⁽⁴²⁷⁾.

δ) Le papier, imprégné d'hydrate thalleux, brunit au contact d'ozone,

Arch. Genève 18. — ⁽⁴¹¹⁾ CLOEZ, C. R. 43-58-1856. — ⁽⁴¹²⁾ CAMPANI, Cimento 4-112. — ⁽⁴¹³⁾ HELD, Chem. Centr. Bl. 695-886-1862. — ⁽⁴¹⁴⁾ BEGEMANN, Ar. Pharm. 113-11865. — ⁽⁴¹⁵⁾ HOUZEAU et HUIZINGA, J. prakt. Chem. 102-193-1867. — ⁽⁴¹⁶⁾ LEEDS, Chem. N. 38-224-227-235-249-1878. — ⁽⁴¹⁷⁾ KINGZETT, Chem. N. 38-249-1878. — ⁽⁴¹⁸⁾ FISCHER, An. Ph. Ch. Pogg. 66-168-1845. — ⁽⁴¹⁹⁾ POTHLITZIN, Jahresb. 246-1880. — ⁽⁴²⁰⁾ PAPASOGLI, Gazzet. Chim. Ital. 11-277-1881. — ⁽⁴²¹⁾ DARENBERG, C. R. 86-1203-1546-1878. — ⁽⁴²²⁾ LÉVY, C. R. 86-1265-1878. — ⁽⁴²³⁾ HOUZEAU, An. Ch. Ph. (5)-67-466-1865. — ⁽⁴²⁴⁾ CLOEZ, C. R. 52-527-1861. — ⁽⁴²⁵⁾ FREMY, C. R. 70-61-1870. — ⁽⁴²⁷⁾ C. ARNOLD et C. MENTZEL, B. Chem. Gesell. 35-1524-1902.

en donnant du peroxyde de thallium (Böttger) ⁽⁴²⁸⁾, (Schöne) ⁽⁴²⁹⁾. Il a l'avantage de ne pas être modifié par les vapeurs nitreuses ou par le chlore; mais il noircit par le bioxyde d'hydrogène et aussi par l'hydrogène sulfuré, et est d'ailleurs beaucoup moins sensible que le réactif à l'iodure de potassium ⁽⁴³⁰⁾.

ε) Le papier au chlorure manganéux, qui brunit dans l'oxygène ozonisé par formation de bioxyde de manganèse, peut servir à caractériser l'ozone, en l'absence de chlore ou d'ammoniaque : il n'est pas modifié par le bioxyde d'hydrogène, non plus que par les oxydes d'azote (Engler et Wild) ⁽⁴³¹⁾.

η) Un papier, humecté de chlorure d'or, devient violet foncé par contact prolongé avec de l'ozone, et n'est pas altéré par les oxydes d'azote (Böttger) ⁽⁴³²⁾.

ζ) Le réactif le plus sûr de la présence de l'ozone est l'argent métallique, qui se recouvre d'une couche noire de bioxyde Ag_2O^2 : la réaction est caractéristique, pourvu qu'il n'y ait pas d'hydrogène sulfuré; malheureusement, elle est peu sensible et cesse d'être appréciable, quand la teneur en ozone est inférieure à 0^{mg},2 par litre ⁽⁴³³⁻⁴³⁴⁾.

θ) Un papier, imprégné d'une solution alcoolique de benzidine, donne, avec l'ozone seul, une coloration brune, tandis que la coloration est bleue avec le brome ou les vapeurs nitreuses, bleue puis rouge brun avec le chlore, à peu près nulle avec le bioxyde d'hydrogène. Un papier imprégné de paradiamidodiphénylméthane fournit, avec l'ozone, une teinte violette : la coloration est jaune paille avec les oxydes d'azote, bleue avec le chlore ou le brome, nulle avec le bioxyde d'hydrogène. Toutes ces réactions sont plus sensibles en présence d'acide acétique libre (Arnold et Mentzel) ⁽⁴²⁷⁾.

Dosage. — α) Le dosage de l'ozone peut être effectué à l'aide de sa réaction sur l'iodure de potassium, employé en solution étendue et légèrement acide. En solution neutre, la formation d'iodate ou d'hypiodite expose à des erreurs (Houzeau, Bruck) ⁽⁴³⁵⁾. On peut, par un essai alcalimétrique, évaluer la dose d'acide libre qui a été saturée par la potasse mise en liberté (Houzeau) ⁽⁴³⁶⁾, ou bien doser l'iode, devenu libre, au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium (Bodländer).

β) Une autre méthode consiste à oxyder, par l'ozone, une solution titrée d'acide arsénieux, qui est changé en acide arsénique (Soret) ⁽⁴³⁷⁾ : l'abaissement du titre de la liqueur arsénieuse est évalué à l'aide d'une solution d'hypochlorite (Soret), ou de permanganate de potassium (Thénard) ⁽⁴³⁸⁾.

γ) Binz a proposé de doser l'ozone dans un mélange gazeux en l'agitant

— ⁽⁴²⁸⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. **95**-511-1865. — ⁽⁴²⁹⁾ SCHÖNE. Ber. Chem. Gesell. **13**-1508-1880. — ⁽⁴³⁰⁾ LAMY. B. Soc. Chim. (2)-**44**-210-1869. — ⁽⁴³¹⁾ C. ENGLER et W. WILD. Ber. Chem. Gesell. **29**-1940-1896. — ⁽⁴³²⁾ BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. **719**-1880. — ⁽⁴³³⁾ FREMY. C. R. **61**-959-1865. — ⁽⁴³⁴⁾ WELTZEN. Jahresh. **261**-1866. — ⁽⁴³⁵⁾ O. BRUCK. Ber. Chem. Gesell. **33**-1832-1900. — ⁽⁴³⁶⁾ HOUZEAU. C. R. **67**-466-1868. — ⁽⁴³⁷⁾ SORET. C. R. **38**-445-1854. — ⁽⁴³⁸⁾ P. THÉNARD. C. R. **75**-174-1872. — ⁽⁴³⁹⁾ BINZ. Méd. C. **20**-721; N. Répert. Pharm. **21**.

avec du mercure, dissolvant dans l'acide acétique l'oxyde mercurieux produit, transformant l'acétate mercurieux en chlorure mercurique, puis en sulfure mercurique que l'on pèse ⁽⁴³⁹⁾.

δ) Quant au procédé, indiqué par Schönbein, dosage par décoloration d'une liqueur titrée d'indigo, il ne donne pas de bons résultats (Thénard) ⁽⁴⁴⁰⁾.

État naturel de l'ozone. — Les réactifs habituels de l'ozone, papier amidonné à l'iodure de potassium, papier à l'hydrate thalleux, papier de tournesol rouge vineux à l'iodure de potassium, indiquent la présence d'une certaine quantité d'ozone dans l'atmosphère. Mais cette conclusion a été contestée par plusieurs chimistes, parce que aucun de ces réactifs n'est absolument caractéristique de l'ozone.

La réaction qui serait décisive, oxydation de l'argent métallique, n'a pas lieu à l'air (Fremy) ⁽⁴³⁵⁾, Schöne ⁽⁴⁴⁵⁾; mais, comme l'a fait observer Houzeau, cela ne peut infirmer l'existence dans l'air de petites quantités d'ozone, le noircissement de l'argent étant une réaction trop peu sensible pour les y indiquer.

D'après Hlovay de Hlosva, l'air ne contiendrait ni ozone ni bioxyde d'hydrogène; car, lavé par de l'acide sulfurique concentré et par de la soude à 40 pour 100, il ne donne plus la réaction de l'ozone, contrairement à ce qui a lieu avec de l'air réellement ozonisé ⁽⁴⁴⁴⁾. La prétendue réaction de l'ozone serait due à des produits nitrés. Ce résultat est en opposition absolue avec l'observation d'Andrews, qui avait trouvé que l'air atmosphérique, actif sur les papiers ozonoscopiques, cesse de l'être quand il a passé sur du bioxyde de manganèse, ou dans un tube chauffé à 260°: les vapeurs nitreuses subsisteraient, et on peut conclure à la présence d'ozone ou de bioxyde d'hydrogène ⁽⁴⁴⁵⁾. Bineau a fait observer que la présence de vapeurs nitreuses libres dans l'air atmosphérique ne saurait être admise: il y a seulement du nitrite et du nitrate d'ammoniaque. Schönbein a constaté que l'eau de pluie, même recueillie pendant les orages, ne rougit pas le tournesol, et ne bleuit pas son papier ozonométrique: elle ne contient pas de produits nitrés libres; mais il suffit d'aciduler avec de l'acide sulfurique pour y détruire le nitrate d'ammoniaque et obtenir de suite la réaction du papier ioduré-amidonné ⁽⁴⁴⁶⁾.

D'ailleurs, les observations spectroscopiques d'Hartley indiquent la présence, dans le spectre solaire, des bandes d'absorption de l'ozone, particulièrement dans la région ultra-violette, et fournissent un argument puissant en faveur de la présence de ce corps dans l'atmosphère ⁽⁴⁴⁷⁾.

Le dosage de l'ozone, dans l'air atmosphérique, peut être effectué par l'une des méthodes qui ont été décrites. La dilution de l'ozone dans l'air étant très grande, il faut employer un réactif absorbant très rapide.

432-1872. — ⁽⁴⁴⁰⁾ A. et P. THÉNARD. C. R. 75-458-1872. — ⁽⁴⁴⁵⁾ SCHÖNE. Ber. Chem. Gesell. 13-1503-1880. — ⁽⁴⁴⁴⁾ HLOVAY DE HLOSVA. B. Soc. Chim. (3)-2-377-1889. — ⁽⁴⁴⁵⁾ ANDREWS. An. Chem. Pharm. Lieb. supp. 6-125-1868. — ⁽⁴⁴⁶⁾ BINEAU. C. R. 43-162-1856. — ⁽⁴⁴⁷⁾ HARTLEY.

Marié-Davy, à l'Observatoire météorologique de Montsouris, y est parvenu en faisant passer un volume connu d'air à travers un mélange d'arsénite et d'iodure de potassium : l'iodure réagit très vite avec élimination d'iode, qui transforme l'arsénite en arséniate. La variation du titre arsénieux indique la dose d'ozone⁽⁴⁴⁸⁾.

La proportion d'ozone, contenu dans l'air, est très variable, mais toujours extrêmement faible. D'après Zenger, elle varie habituellement de 0^{mg},002 à 0^{mg},01 pour 100 litres d'air⁽⁴⁴⁹⁾. Elle est plus grande dans les campagnes que dans les villes, en hiver et au printemps que dans les mois chauds de l'été^(450 à 452). Généralement, la pulvérisation et l'évaporation d'eau dans l'atmosphère y augmente la dose d'ozone, qui par suite est plus abondant les jours de pluie, ou auprès des cascades⁽⁴⁵³⁾, ou près des bâtiments de graduation⁽⁴⁵⁴⁾. L'air marin est d'ordinaire plus riche en ozone que celui des continents; mais il n'en est pas toujours ainsi (Schelenz)⁽⁴⁵⁵⁾.

L'origine de l'ozone atmosphérique peut être attribuée aux phénomènes d'effluve qui se produisent constamment entre les diverses couches de l'atmosphère. Les oxydations lentes, qui se produisent à la surface de la terre, peuvent aussi en fournir. Mais on conçoit que la dose en soit maintenue très faible, par suite des oxydations que l'ozone est capable d'exercer sur les poussières qui sont suspendues dans l'air. Les expériences de Schönbein⁽⁴¹⁰⁾ et celles de Chappuis⁽⁴⁰⁵⁾ ont montré que les germes vivants de l'atmosphère sont tués par l'action de l'ozone. Quelques observateurs avaient cru qu'il y a une relation entre les épidémies et la teneur de l'air en ozone; celui-ci ferait défaut pendant les épidémies de choléra (Wolf)⁽⁴⁵⁸⁾; mais les études plus récentes ont démontré qu'il n'existe aucune relation de cette nature.

Certains physiologistes ont cru que l'oxygène, dégagé par les plantes vertes, à la lumière, contient de l'ozone^(454 à 463), mais il n'en est rien d'après les travaux de Bellucci⁽⁴⁶⁴⁾.

La présence de l'ozone, signalé à l'état d'inclusions dans le spath fluor de Wölsendorff et de Joachimsthal⁽⁴⁶⁵⁾, n'est pas établie⁽⁴⁶⁶⁾. Certaines fluorines renferment du fluor libre ou un perfluorure facilement décomposable (Moissan et Becquerel)⁽⁴⁶⁷⁾.

Constitution. — La molécule d'ozone est O³. Ce gaz peut être considéré comme issu du remplacement de H² par O dans une molécule de

J. Chem. Soc. 39-111-1881. — ⁽⁴⁴⁸⁾ Ann. de l'Observ. de Montsouris pour 1878-495. — ⁽⁴⁴⁹⁾ ZENGER. Sitz. Akad. Wien. 24-78-1857. — ⁽⁴⁵⁰⁾ PLESS et PIERRE. Sitz. Akad. Wien. 22-211-1856. — ⁽⁴⁵¹⁾ HOUZEAU et BERIGNY. C. R. 60-905-1865. — ⁽⁴⁵²⁾ HOUZEAU. C. R. 74-712-1872. — ⁽⁴⁵³⁾ BELLUCCI. Ber. Chem. Gesell. 8-905-1875. — ⁽⁴⁵⁴⁾ GORUP-BESANEZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 164-252-1872. — ⁽⁴⁵⁵⁾ SCHELENZ. Arch. der Pharm. (3)-27-224-1899. — ⁽⁴⁵⁸⁾ WOLF. C. R. 40-419-1855. — ⁽⁴⁵⁹⁾ SCOUTETTEN. C. R. 42-941-1856; C. R. 43-93-216-1856. — ⁽⁴⁶⁰⁾ LUCA. C. R. 43-865-1856. — ⁽⁴⁶¹⁾ KOSSMANN. C. R. 55-751-1862. — ⁽⁴⁶²⁾ CLOEZ. C. R. 43-58-462-1856. — ⁽⁴⁶³⁾ POEY. C. R. 57-544-1865. — ⁽⁴⁶⁴⁾ BELLUCCI. Ber. Chem. Gesell. 12-1699-1879; C. R. 78-362-1874. — ⁽⁴⁶⁵⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. 41-725-1860. — ⁽⁴⁶⁶⁾ HOUZEAU. B. Soc. Chim. (2)-2-14-1864. — ⁽⁴⁶⁷⁾ MOISSAN et BECQUEREL. C. R. CII.

bioxyde d'hydrogène $\text{H} - \text{O} \equiv \text{O} - \text{H}$. Sa constitution serait donc :



Voir à ce sujet Traube ⁽⁴⁶⁸⁾, et Brühl qui, s'appuyant sur la réfringence de l'ozone ⁽⁴⁶⁹⁾, propose aussi la formule :



Applications. — L'ozone a reçu un certain nombre d'applications industrielles, où on utilise son activité oxydante : il présente l'avantage de n'introduire dans la réaction aucune matière résiduelle. L'emploi est fait habituellement sous forme d'air ozonisé à 1 pour 100.

On l'emploie pour produire des oxydations régulières, transformations d'alcool en acide acétique ⁽⁴⁷⁰⁾, de l'isoeugénol en vanilline, de l'isosafrol en pipéronal (héliotropine) (Otto) ⁽³⁰⁶⁾. L'ozone permet d'enlever au whisky les produits empyreumatiques qu'il contient; on l'a proposé pour le raffinage des sucres (Engledue) ⁽⁴⁷¹⁾. Son emploi a été jusqu'à présent peu avantageux pour le blanchiment des fils et des toiles, mais il donne de bons résultats pour purifier l'huile de lin, pour blanchir la cire, l'amidon, l'ivoire, ainsi que les feuilles imprimées jaunies. On l'utilise pour la préparation des huiles siccatives et celle du linoléum. Le café et le tabac paraissent gagner en arôme et en finesse quand on les traite par un courant d'air ozonisé. On s'est servi de l'ozone pour vieillir rapidement les bois destinés à la construction des instruments de musique.

L'action antiseptique de l'ozone l'a fait employer pour la conservation des aliments, viandes, lait, etc. ⁽⁴⁷²⁾, pour le nettoyage des tonneaux moisés, enfin pour la stérilisation des eaux destinées à l'alimentation publique (Abraham et Marmier).

Combinaisons de l'oxygène et de l'hydrogène. — L'hydrogène forme avec l'oxygène deux combinaisons bien définies, le protoxyde H^2O , ou eau, et le bioxyde H^2O^2 , fréquemment nommé *eau oxygénée*. Un certain nombre de faits permettent de croire à l'existence de peroxydes très instables H^2O^3 , H^2O^4 .

PROTOXYDE D'HYDROGÈNE (Eau) $\text{H}^2\text{O} = 18,02$; H : 11,20; O : 88,79

État naturel. — L'eau existe dans la nature en énormes quantités : à l'état liquide, et contenant en dissolution une certaine quantité de sels, elle forme les eaux naturelles des sources, des rivières et des mers. On a

669-1890. — ⁽⁴⁶⁸⁾ M. TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. **26**-1476-1895. — ⁽⁴⁶⁹⁾ J.-W. BRÜHL. Ber. Chem. Gesell. **28**-2847-1895. — ⁽⁴⁷⁰⁾ WIEDEMANN. C. R. **74**-1264-1872. — ⁽⁴⁷¹⁾ W. J. ENGLEDEU. J. Soc. Chem. Ind. **17**-1101. — ⁽⁴⁷²⁾ BOILLOT. C. R. **81**-1258-1875. —

donné le nom spécial d'eaux *minérales* aux eaux qui tiennent en dissolution des principes spéciaux, différents de ceux qui existent dans les eaux ordinaires, et qui sont susceptibles de recevoir des applications thérapeutiques. L'atmosphère renferme des proportions importantes et variables de vapeur d'eau, dont la condensation partielle produit les nuages, les brouillards, la pluie, la neige et la grêle. Au voisinage des deux pôles et sur les hauts sommets de montagnes, il existe des accumulations considérables d'eau solide (glace). Parmi les matériaux qui constituent la croûte terrestre, un certain nombre contiennent les éléments de l'eau, et en dégagent facilement par l'action de la chaleur : c'est le cas de l'argile, de la pierre à plâtre, de la limonite, etc. Les masses d'eau, ainsi emmagasinées sous forme de combinaisons, sont extrêmement grandes. L'eau entre également, pour une part importante, dans la constitution des tissus vivants des animaux et des végétaux.

Historique. — La notion de la composition de l'eau paraît avoir été depuis longtemps connue par les Chinois (Duckworth) ⁽⁴⁾. En Europe, l'eau a été, jusqu'à la fin du xviii^e siècle, considérée comme un des éléments constitutifs de la matière. C'est Cavendish qui, en 1781, a fait le premier la synthèse de l'eau, qu'il obtenait en brûlant de l'hydrogène avec 2 fois 1/2 son volume d'air ⁽⁴⁷⁵⁾. La même année, Lavoisier parvint à décomposer l'eau par le fer chauffé au rouge, avec séparation d'hydrogène et formation d'oxyde ⁽⁴⁷⁶⁾. En 1789, dans une expérience demeurée célèbre, Lavoisier et Meunier préparèrent synthétiquement une grande quantité d'eau en faisant détoner, dans un ballon, un mélange d'hydrogène et d'oxygène fournis séparément par deux gazomètres.

La composition exacte de l'eau en volumes a été établie en 1805 par Gay-Lussac et de Humboldt. La composition en poids l'a été par Berzélius et Dulong ⁽⁴⁷⁷⁾.

Formation. — L'eau peut être engendrée facilement par l'union directe des éléments qui la composent, hydrogène et oxygène. Elle peut l'être aussi par la combustion directe, par l'oxygène ou par certains oxydes, de matières riches en hydrogène, telles que les substances organiques; il se produit alors en même temps de l'anhydride carbonique.

Deux volumes d'hydrogène se combinent avec un volume d'oxygène pour former de l'eau. On donne le nom de *gaz tonnant* au mélange des deux gaz réunis exactement dans cette proportion. Le gaz tonnant peut être préparé facilement, en soumettant, à l'électrolyse, une solution aqueuse de soude caustique, dans un appareil d'abord rempli en entier par le liquide, et au sommet duquel l'oxygène et l'hydrogène dégagés sont éliminés par un tube abducteur (appareil de Bunsen) ⁽⁴⁷⁸⁾.

D'après B. Baker, la lumière solaire détermine dans le gaz tonnant une

⁽⁴⁷⁵⁾ CAVENDISH. Ph. T. Roy. Soc. 1784; An. Crell. (1)-524-1785. — ⁽⁴⁷⁶⁾ LAVOISIER. Mém. Ac. Sc. 269-1781; Œuvres 2-560-1781. — ⁽⁴⁷⁷⁾ BERZÉLIUS et DULONG. An. Ch. 15-586-1820. — ⁽⁴⁷⁸⁾ J. OGIER. Encyclopédie Chim. 4; Analyse des Gaz. 65. — ⁽⁴⁷⁹⁾ H. B. BAKER. Proc. Chem. Soc.

combinaison lente des deux éléments (⁴⁷⁹). A l'obscurité, il n'y a aucune combinaison à la température ordinaire : en élevant la température, on trouve que la formation d'eau, dans des tubes de porcelaine vernissée, commence très lentement à partir de 180°, et va de plus en plus vite au fur et à mesure que la température s'élève. A une température maintenue invariable, la quantité d'eau formée augmente jusqu'à une certaine limite, qui est d'autant plus importante que la température est plus haute, et à partir de laquelle toute combinaison cesse. Ainsi à 500°, la dose d'eau produite croît pendant 15 secondes proportionnellement au temps, puis, à partir de la 15^e jusqu'à la 16^e seconde, elle augmente plus vite, et finalement, à la 17^e seconde, atteint le maximum de 5,8 pour 100, qui ne peut plus être dépassé quelle que soit la durée de la chauffe (Héliet) (⁴⁸⁰). Le tableau suivant indique la valeur de la limite aux diverses températures :

	Proportion d'eau pour 100 du mélange.
200°	0,12
260°	1,6
351°	9,8
576°	25,1
453°	59,8
498°	56,4
657°	85,6
825°	96,1

A ces diverses températures, l'eau n'éprouve aucune dissociation, et néanmoins la présence d'eau formée limite la réaction.

Des résultats assez différents ont été obtenus par Meyer et Raum, en chauffant à température constante pendant un grand nombre d'heures des ampoules de verre remplies de gaz tonnant pur et scellées à la lampe : après 240 heures de chauffe à 500°, il n'y avait eu aucune formation d'eau appréciable ; mais, après 65 jours consécutifs, il y avait des doses d'eau variant de 0,4 à 9,5 pour 100 de la masse totale. A 100°, après 218 jours de chauffe, rien n'avait été combiné (⁴⁸¹).

D'après Berthelot, les divergences considérables qui ont été obtenues dans cette question, et qu'il a lui-même constatées, tiennent à ce que la matière des vases, verre ou porcelaine, intervient dans le phénomène par une véritable action chimique, exercée sur les deux gaz du mélange, action qui donne lieu à une formation d'eau en proportion limitée (⁴⁸²). Il est impossible de conclure, avec certitude, des faits connus, quelle serait la marche de la réaction dans un vase dont les parois seraient absolument inertes.

Dans les conditions où était placé Héliet, le gaz tonnant, chauffé immédiatement au-dessus de 840°, faisait explosion, par suite d'une combinaison instantanée de toute la masse. Mallard et Le Châtelier ont trouvé

18-40-1902. — (⁴⁸⁰) H. HÉLIET. *Ann. Ch. Ph.* (7)-10-524-1897 ; A. GAUTIER et HÉLIET, *C. R.* 122-566-1896. — (⁴⁸¹) V. MEYER et W. RAUM. *Ber. Chem. Gesell.* 28-2804-1895. — (⁴⁸²) BER-

au contraire que l'explosion du mélange tonnant se produit de 552° à 559°⁽⁴⁸³⁾. Des écarts énormes existent encore ici entre les résultats observés, et ils tiennent soit à l'intervention de la matière qui constitue les parois des vases, soit à l'état de siccité plus ou moins grande du mélange gazeux. Baker a constaté que le gaz tonnant, *absolument sec*, ne détone pas au rouge, même à la température de fusion de l'argent (vers 1000°); mais il suffit d'y introduire une trace d'eau pour provoquer l'explosion immédiate. Le mélange, imparfaitement desséché par un séjour de plusieurs jours en présence d'anhydride phosphorique, donne lieu à une combinaison lente : 10 minutes de chauffe sur un brûleur de Bunsen ont réalisé la formation du tiers de l'eau⁽¹⁸¹⁾.

L'explosion du gaz tonnant (légèrement humide) peut être réalisée en portant seulement un point de sa masse à une température très élevée, par exemple en y introduisant un charbon ardent, en y faisant rougir un fil par passage d'un courant, en présentant une flamme à l'orifice du vase, ou en y produisant une étincelle électrique. La combinaison, qui est provoquée localement par la haute température, se propage aux parties voisines, et gagne ainsi presque instantanément toute la masse.

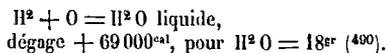
La vitesse d'explosion dans le gaz tonnant a été évaluée à 2810 mètres par seconde par Berthelot et Vieille⁽⁴⁸⁴⁾. La température, atteinte au moment de l'explosion, est comprise entre 2406° et 3742° selon les proportions relatives d'hydrogène et d'oxygène. La pression, développée pendant l'explosion dans un vase fermé, atteint 9^{atm},8 pour le gaz tonnant pur; elle est moins considérable pour des mélanges plus riches en hydrogène ou en oxygène (Berthelot et Vieille)⁽⁴⁸⁵⁾.

Le gaz tonnant détone avec une flamme brillante, dont l'aspect, pendant la propagation, a été photographié grâce à l'emploi d'un miroir tournant par von Ettingen et Gernet⁽⁴⁸⁶⁾ : la vitesse de propagation a été trouvée de 2800 mètres par seconde, la durée du phénomène ne dépassant pas 1/1000° de seconde.

L'inflammation du gaz tonnant peut être provoquée par compression brusque dans le briquet pneumatique (Biot)⁽⁴⁸⁷⁾; mais c'est seulement à cause de la haute température qui s'y trouve atteinte. Car une compression lente, à 50 et même 150 atmosphères, ne détermine aucune inflammation (Degen)⁽⁴⁸⁸⁻⁴⁸⁹⁾.

La chaleur, dégagée par la formation de l'eau, a été l'objet de nombreuses mesures, dont la première remonte à Lavoisier.

D'après les mesures de Berthelot et Matignon⁽⁴⁹⁰⁾, la réaction :



THELOT. J. R. 124-1275-1897; A. GAUTIER. C. R. 124-1276-1897; BERTHELOT. C. R. 125-271-1897. — (483) MALLARD et LE CHATELIER. B. Soc. Chim. (2)-39-2-1883. — (484) BERTHELOT et VIEILLE. An. Ch. Ph. (5)-28-289-1883; C. R. 96-672-1885. — (485) BERTHELOT et VIEILLE. C. R. 98-545-601-446 et 705-1884. — (486) VON ETTINGEN et GERNET. An. Ph. Ch. Wied. 33-586-1888. — (487) BIOT. An. Ph. Gilbert. 20-99-1815. — (488) DEGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 38-454-1830. — (489) DELAROCHE. J. Chem. Ph. Schweig. 4-172-1811. — (490) BERTHELOT et MATIGNON. C. R. 100-100-1880.

Rapportée aux autres états physiques de l'eau, la chaleur serait :

Eau gazeuse à 0°.	+ 58 100 ^{cal}
Eau solide à 0°.	+ 70 400 ^{cal}
Eau gazeuse vers 2000°.	+ 50 600 ^{cal}
— vers 4000°.	+ 57 100 ^{cal}

Nous inscrirons aussi les résultats trouvés pour la formation de l'eau liquide, par d'autres savants, pour $H^2O = 18^{\text{gr}}$ à pression constante + 69 486^{cal} (Dulong), + 69 584^{cal} (Hess), + 69 552^{cal} (Grassi), + 69 453^{cal} (Andrews), + 68 924^{cal} (Favre et Silbermann)⁽⁴⁹¹⁾, + 68 540^{cal} à 18° (Schüller et Wartha)⁽⁴⁹²⁾, + 68 461^{cal} (Than)⁽⁴⁹³⁾, + 68 557^{cal} (Thomsen)⁽⁴⁹⁴⁾.

Le contact de certaines substances, placées dans le gaz tonnant, y détermine, à température moins élevée, la combinaison lente des deux éléments : la chaleur qui résulte de la formation d'eau peut élever ces matières jusqu'à l'incandescence et provoquer ainsi l'explosion violente de la masse.

La mousse de platine est la plus connue de ces substances : quand on l'introduit dans du gaz tonnant, elle ne tarde pas à rougir, et à ce moment la détonation se produit. Si elle a été préparée par calcination à température trop haute, elle est moins efficace et provoque seulement la combinaison lente sans explosion. Il en est de même si elle est humectée d'eau ou d'alcool⁽⁴⁹⁵⁾. Elle perd, peu à peu, son activité quand elle demeure exposée à l'air, mais elle la reprend quand, après l'avoir humectée d'acide nitrique, on la sèche à 100° ou simplement quand on la chauffe au rouge⁽⁴⁹⁶⁾. Pour lui enlever toute efficacité, il suffit de traces de certaines substances, telles que l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone : l'effet de l'ammoniaque peut être combattu utilement par l'action de l'acide nitrique (Schweigger)⁽⁴⁹⁷⁾.

L'activité du platine est d'autant plus grande qu'il est plus divisé. La cendre obtenue en brûlant du papier à filtre, imbibé de chlorure de platine ammoniacal, enflamme le gaz tonnant même à — 20°⁽⁴⁹⁸⁻⁴⁹⁹⁾. Le noir de platine agit comme la mousse (Döbereiner)⁽⁵⁰⁰⁾. Au contraire, une lame de platine ne peut provoquer l'explosion, que si elle est chauffée au-dessus de 50° (Ermann)⁽⁵⁰¹⁾. Un fil de platine, récemment étiré, n'agit, à cause de la compacité plus grande de sa surface, qu'au-dessus de 500°; après plusieurs chauffés au rouge, il agit dès 50° ou 60°. La limaille de platine s'échauffe, dans le gaz tonnant, en produisant sa combinaison

THELOT et MATIGNON. An. Ch. Ph. (6)-30-553-1893. — ⁽⁴⁹¹⁾ FAVRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (3)-34-399-1852. — ⁽⁴⁹²⁾ SCHÜLLER et WARTHA. An. Ph. Ch. Wied. 2-381-1877. — ⁽⁴⁹³⁾ THAN. An. Ph. Ch. Wied. 14-418-1881. — ⁽⁴⁹⁴⁾ THOMSEN. Thermoch. Untersuch. 1-52-1882. — ⁽⁴⁹⁵⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 34-91-1822; 38-521-1825; 39-159-1825; 42-60-1829; 63-465-1851; Ar. Kastner 2-225. — ⁽⁴⁹⁶⁾ DULONG et THÉNARD. An. Ch. 23-440-1825; 24-580-1825. — ⁽⁴⁹⁷⁾ SCHWEIGGER. J. Chem. Ph. Schweig. 63-375-1851. — ⁽⁴⁹⁸⁾ PLEISCHL. J. Chem. Ph. Schweig. 39-142-201-351-1825. — ⁽⁴⁹⁹⁾ DELARIVE et MARCET. An. Ch. 39-528-1828. — ⁽⁵⁰⁰⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 47-153-1826. — ⁽⁵⁰¹⁾ ERMANN. Abhand. Akad.

lente. Une feuille mince, chiffonnée en boule, détermine l'explosion à cause de sa grande surface.

Les mousses d'iridium, d'osmium, agissent à la manière de celle de platine, avec un peu moins d'activité. Il faut chauffer celle d'osmium à 50°; celle de rhodium doit être portée à 240° (Dulong et Thénard)⁽⁴⁹⁶⁾. Le palladium se comporte d'une manière analogue (Dulong et Thénard)⁽⁴⁹⁶⁾, Pleischl⁽⁴⁹⁸⁾, Delarive et Marcet⁽⁴⁹⁹⁾, et il en est de même de l'or. L'argent, selon son état de division, agit de 150° à 550°.

Le cuivre, réduit de son oxyde par l'hydrogène, chauffé progressivement dans le gaz tonnant, commence à s'oxyder au-dessus de 250°, et, l'oxyde formé étant aussitôt réduit par l'hydrogène du mélange, il y a incandescence et combinaison des gaz. Le cobalt, le nickel, le fer réduits se comportent d'une manière analogue et sont d'autant plus actifs qu'ils ont été réduits à température moins élevée⁽⁵⁰²⁾.

Le mercure n'a aucune action, même à l'ébullition. Divers corps inertes, charbon, pierre ponce, porcelaine, cristal de roche, verre, déterminent, au-dessous de 550°, la formation d'eau dans le gaz tonnant.

La cause du phénomène, dans le cas du platine et des métaux similaires, est, sans doute, la production préalable, aux dépens du gaz tonnant, d'hydrures ou d'oxydes très instables, qui se détruisent avec formation d'eau, par action rapide sur le mélange gazeux, et se régénèrent constamment avec une grande vitesse (Voir *Hydrogène*, p. 55; *Oxygène*, p. 209).

La présence, dans le gaz tonnant, d'un excès de l'un des deux gaz constituants, ainsi que de gaz inertes, peut changer beaucoup les conditions de la combinaison⁽⁵⁰³⁾. La température minima d'inflammation du mélange est modifiée: d'après Mallard et Le Châtelier⁽⁴⁹⁵⁾, un mélange de 2 volumes d'oxygène avec 1 volume d'hydrogène détone à 550°, c'est-à-dire plus bas que le gaz tonnant pur. Les mélanges renfermant un excès d'hydrogène détonent au contraire à température plus haute. Les mélanges contenant de l'air au lieu d'oxygène font explosion à peu près à la même température qu'en l'absence d'azote: avec 70 volumes d'air et 50 volumes d'hydrogène (proportion à peu près exacte pour la production d'eau), l'explosion a lieu dès 552°.

L'inflammation par la mousse de platine et les métaux similaires est rendue plus difficile par la présence de gaz étrangers, ou par l'excès d'oxygène ou d'hydrogène^(504 à 508). D'ailleurs le platine divisé ne peut pas non plus réaliser la combinaison d'un mélange absolument sec (French)⁽⁵⁰⁹⁾.

Quand la proportion du gaz tonnant est trop faible dans le mélange gazeux, l'explosion avec production d'eau ne peut plus être provoquée, ni

Berlin. 368-1818-1819. —⁽⁵⁰²⁾ CH. HENRY. *Phil. Mag.* 6-354-1829; 9-324-1831. —⁽⁵⁰³⁾ GROTHIUS. *J. Chem. Ph. Schweig.* 4-258-1812; *An. Ph. Gilbert.* 33-212-1819; 58-345-1818; 69-241-1821. —⁽⁵⁰⁴⁾ TURNER. *Edinb. Philos. J.* 11-99-1824; 12-311-1825. —⁽⁵⁰⁵⁾ W. HENRY. *An. of Philos.* 21-364-1836; 25-416-1838. —⁽⁵⁰⁶⁾ TURNER et FARADAY. *An. Ph. Chem. Pogg.* 33-149-1834. —⁽⁵⁰⁷⁾ GRAHAM. *Quart. J. Sc. Litt. Arts.* 6-354. —⁽⁵⁰⁸⁾ BAUDRIMONT. *C. R.* 41-177-1855. —⁽⁵⁰⁹⁾ FRENCH.

par étincelle, ni par l'introduction d'un corps incandescent : les résultats fournis par les divers observateurs ne sont pas très concordants. 1 volume de gaz tonnant ne détone plus par l'étincelle, quand il est additionné de :

- 0^{vol},5 d'hydrogène sulfuré.
- 1^{vol} d'éthylène, ou de gaz ammoniac.
- 2^{vol} d'anhydride sulfureux.
- 5^{vol} d'anhydride carbonique.
- 4^{vol} d'oxyde de carbone, ou d'acide chlorhydrique.
- 9^{vol} d'hydrogène, ou d'oxyde azoteux.
- 12^{vol} d'air.
- 14^{vol} d'oxygène (Turner) ⁽⁵¹⁰⁾.
- 1^{vol},5 de cyanogène (Henry) ⁽⁵¹¹⁾.

tandis que l'explosion se produit avec des doses un peu moindres du gaz inerte.

Pour ce qui concerne les mélanges d'hydrogène et d'oxygène, l'étincelle détermine la formation de toute l'eau possible, lorsqu'il y a pour 1 volume d'hydrogène plus de 0^{vol},1 d'oxygène, ou bien pour un volume d'oxygène plus de 0^{vol},12 d'hydrogène. Quand pour 1 volume d'hydrogène il y a moins de 0^{vol},065 d'oxygène, il n'y a aucune combustion. Pour des proportions d'oxygène comprises entre 0^{vol},1 et 0^{vol},065, la combustion demeure incomplète (Regnault et Reiset) ⁽⁵¹²⁾. Voir aussi Bunsen ⁽⁵¹³⁾. Les divers gaz inertes ont, pour empêcher la combinaison, une action spécifique qui n'est pas en relation simple avec leurs chaleurs spécifiques (Bunsen, Turner).

Un courant d'hydrogène brûle dans l'oxygène ou dans l'air avec une flamme pâle et très chaude, où la température atteint, d'après Bunsen, 2844° dans l'oxygène et 2024° dans l'air. Quand on la produit dans un long tube vertical, ouvert aux deux bouts, il se produit un son plus ou moins intense, qui a fait donner à cet appareil le nom d'*harmonica chimique*, et qui a été l'objet de nombreuses observations ^(514 à 519).

Inversement, un courant d'oxygène, allumé par une étincelle, dans une atmosphère d'hydrogène, y brûle avec une flamme verte (Hess, Kékulé) ⁽⁵²⁰⁻⁵²¹⁾.

L'eau produite par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène est toujours accompagnée d'une petite quantité de bioxyde d'hydrogène, et même d'ozone. En présence d'azote, il y a production d'une certaine dose d'acide azotique (Saussure, Bunsen ⁽⁵¹³⁾, Kolbe ⁽⁵²⁵⁾, Hoffmann ⁽⁵²⁴⁾, Böttger) ⁽⁵²⁵⁾, et même d'azotite d'ammonium (Leeds) ⁽⁵²⁶⁾. D'après Ber-

Chem. N. 81-292-1900. — ⁽⁵¹⁰⁾ TURNER. Edinb. Philos. J. 12-511-1825. — ⁽⁵¹¹⁾ W. HENRY. An. of Philos. 25-462-1858. — ⁽⁵¹²⁾ REGNAULT et REISET. An. Ch. Ph. (3)-26-529-1849. — ⁽⁵¹³⁾ BUNSEN. Méthodes gazométr., *passim*. — ⁽⁵¹⁴⁾ FARADAY. An. Ch. (2) 8-565-1818. — ⁽⁵¹⁵⁾ WHEASTONE. Philos. T. Roy. Soc. 586-1854. — ⁽⁵¹⁶⁾ SCHLAFFGOTSCH. An. Ph. Ch. Pogg. 100-552-1857; 101-471-1857; 102-627-1857. — ⁽⁵¹⁷⁾ TYNDALL. Phil. Mag. (4)-13-475-1857. — ⁽⁵¹⁸⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. 24-18-1857. — ⁽⁵¹⁹⁾ TERQUEM. C. R. 66-1057-1868. — ⁽⁵²⁰⁾ KÉKULÉ. Jahresb. 192-1869. — ⁽⁵²¹⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 3-950-1870. — ⁽⁵²²⁾ KOLBE. At. Chem. Pharm. Lieb. 119-176-1861. — ⁽⁵²³⁾ HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-658-1870. — ⁽⁵²⁴⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. 85-506-1862. — ⁽⁵²⁵⁾ LEEDS. Chem. N. 49-257-

thelot, qui a étudié soigneusement les conditions du phénomène, 1 gr d'hydrogène brûlant à l'air, a fourni seulement 0^{gr},000075 d'acide azotique AzO³H, tandis que, brûlant dans de l'oxygène qui renfermait environ 7 pour 100 d'azote, la dose produite a été avec une petite flamme de 0^{gr},017, avec une grande flamme plus chaude de 0^{gr},071⁽⁵²⁷⁾. Il en résulte que l'eau produite synthétiquement par la combustion de l'hydrogène est toujours souillée par une certaine dose d'acide azotique. De nombreux appareils ont été décrits pour réaliser en grand cette formation synthétique d'eau^(528 à 533).

Préparation. — Pratiquement, l'eau est extraite des eaux naturelles, en la séparant des matières plus ou moins abondantes qui s'y trouvent dissoutes.

Les eaux de pluie contiennent, outre l'oxygène et l'azote, les diverses substances accessoires que l'on rencontre dans l'atmosphère, anhydride carbonique, carbonate d'ammonium, azotate et azotite d'ammonium. Il y a aussi des traces de bioxyde d'hydrogène, de chlorure de sodium (surtout au voisinage de la mer), des sels de calcium, de magnésium, des phosphates et une multitude de poussières minérales organiques et de germes vivants^(534 à 536). Chatin y a signalé la présence de l'iode⁽⁵³⁷⁾, et Marchand celle de traces de brome⁽⁵³⁸⁾, d'ailleurs contestées par divers observateurs^(539 à 541).

Les eaux de source et eaux de rivière sont encore plus impures et renferment un grand nombre de matières provenant des sols qu'elles ont traversés; elles contiennent surtout des sels de sodium, de calcium, de magnésium et, en moindre quantité, des sels d'aluminium et de fer. On y trouve des carbonates, de la silice, des chlorures, des phosphates et fréquemment, à côté de matières organiques, des sels ammoniacaux, des nitrites et des nitrates.

L'eau de mer est plus minéralisée et contient des proportions importantes de chlorure de sodium (*sel marin*), ainsi que des sels de magnésium assez abondants, des bromures, des sels de potassium. La dose de sels dissous est assez variable: elle va de 29 gr à 40 gr par litre dans la Méditerranée, de 32 gr à 58 gr dans l'Atlantique, mais s'abaisse vers 5 gr à 18 gr dans la Baltique.

Quant aux eaux dites minérales, leur composition ainsi que l'importance de leur minéralisation sont extrêmement variables, et leur étude est un sujet trop spécial pour nous arrêter ici.

1884. — ⁽⁵²⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 130-1662-1900. — ⁽⁵²⁸⁾ LAVOISIER et MEUNIER. Œuvres de Lavoisier. — ⁽⁵²⁹⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 157-111-1871. — ⁽⁵³⁰⁾ MÜLLER. Ber. Chem. Gesell. 9-1627-1876. — ⁽⁵³¹⁾ PICCARD. Ber. Chem. Gesell. 10-180-1877. — ⁽⁵³²⁾ ROSENFELD. Ber. Chem. Gesell. 14-2102-1881. — ⁽⁵³³⁾ LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. 16-4478-1883. — ⁽⁵³⁴⁾ SCHÖNBEIN. N. Rep. für Pharm. 18-564-1869. — ⁽⁵³⁵⁾ STRUVE. C. R. 68-1551-1869. — ⁽⁵³⁶⁾ SCHMIDT. J. prakt. Chem. 107-60-1869. — ⁽⁵³⁷⁾ CHATIN. C. R. 32-669-1851; C. R. 46-399-1858. — ⁽⁵³⁸⁾ MARCHAND. C. R. 31-495-1850; 34-178-1850; 46-806-1858. — ⁽⁵³⁹⁾ MACADAM. Edinb. Ph. J. 53-315-1852; J. Chem. Soc. 6-166-1853. — ⁽⁵⁴⁰⁾ MARTIN. C. R. 37-487-1853. — ⁽⁵⁴¹⁾ BARRAL. C. R. 34-283-854; 35-427-1852 — ⁽⁵⁴²⁾ BOHLIG. An.

L'eau pure peut être obtenue à partir des eaux naturelles soit par congélation, soit par distillation. Il convient de s'adresser aux eaux naturelles les moins chargées en matières dissoutes. L'eau de mer ne sera généralement pas employée.

La congélation incomplète de l'eau naturelle en sépare de la glace sensiblement pure, et suffisamment débarrassée de chlorures et de sulfates pour pouvoir être employée dans les laboratoires de chimie.

Habituellement on s'adresse à la distillation, dans un alambic dont le serpentín réfrigérant doit être formé par un métal inattaquable à l'air chargé d'anhydride carbonique, argent, cuivre, étain pur, sans soudures au plomb, ou par du verre. Les premières portions contiennent la majeure partie de l'anhydride carbonique, de l'ammoniaque et des matières organiques volatiles de l'eau employée. Il faut rejeter le premier quart. Il convient de même d'arrêter la distillation quand les trois quarts du liquide ont passé : la distillation du dernier quart, où les matières organiques et le chlorure de magnésium se trouvent concentrés, pourrait donner de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique. On ne recueille donc, comme eau distillée utilisable, que le second et le troisième quart, c'est-à-dire la moitié de la quantité totale.

L'addition, à l'eau qu'on veut distiller, d'une certaine quantité de permanganate de potassium, permet d'obtenir de l'eau distillée à peu près dépourvue de matières organiques. Mais il est difficile d'en éliminer complètement l'ammoniaque (Bohlig) ⁽⁵⁴³⁾.

Pour avoir de l'eau distillée tout à fait pure, Stas ajoute à l'eau naturelle 4 à 5 pour 100 d'une solution concentrée de permanganate de potassium, puis après 24 heures de contact, un peu de lessive de soude, et il effectue la distillation dans un alambic rempli aux 4/5, le dôme de la cucurbitte étant muni d'un dispositif pour éviter les projections. On rejette le premier vingtième. L'eau ainsi obtenue est distillée de nouveau avec une certaine proportion de bisulfate de potassium, pour retenir les traces d'ammoniaque qui s'y trouvent ⁽⁵⁴⁵⁾.

L'eau distillée pure doit être absolument limpide et inodore. Évaporée dans une capsule de platine, elle ne laisse pas de résidu : elle ne se colore pas par le sulfhydrate d'ammonium (plomb, cuivre, fer) ; elle ne se trouble pas par l'eau de chaux (anhydride carbonique) ; elle ne précipite pas, même après quelque temps, par le nitrate d'argent (chlore), par l'oxalate d'ammonium (chaux), par le chlorure de baryum (acide sulfurique), non plus que par la liqueur de Nessler, iodure double de mercure et de potassium (ammoniaque). Additionnée d'acide sulfurique pur et d'assez de permanganate de potassium pour la colorer en rose pâle, elle doit conserver cette coloration après ébullition (azotites, matières organiques).

Chem. Pharm. Lieb. 125-21-1865. — ⁽⁵⁴³⁾ STAS. Jahresb. 134-1867. — ⁽⁵⁴⁴⁾ TYNDALL. La Chaleur.

Propriétés physiques. — 1° Eau solide. — L'eau solide ou glace est un solide transparent, qui, malgré son apparence vitreuse, possède une structure cristalline : une plaque de glace homogène et parfaitement transparente présente, lorsqu'on projette son image agrandie et fortement éclairée par transmission, une multitude d'étoiles à 6 rayons, qui indiquent une symétrie hexagonale (Tyndall) ⁽⁵⁴⁴⁾. Les cristaux de glace dérivent généralement du système hexagonal : c'est ce que Brewster ⁽⁵⁴⁵⁾ et Bertin ^(545 bis) ont conclu de leur étude optique, qui les indique comme uniaxes positifs. Les étoiles de neige sont formées par des associations très compliquées de prismes réunis sous des angles voisins de 60° et de 120°. Ces prismes sont parfois terminés à une extrémité par des pyramides hexagonales, dont les faces font, avec celles des prismes, des angles peu éloignés de 124°, 150°, 171° (Nordenskiöld). Au contraire, d'après ce dernier savant, les cristaux de givre seraient constitués par des prismes droits, quadratiques ou orthorhombiques ^(546 à 547 bis).

On a choisi comme zéro du thermomètre centigrade, le point de fusion de la glace. Ce dernier peut être considéré comme absolument invariable dans les conditions ordinaires. Mais il est légèrement abaissé par la compression : cet abaissement est lié à la propriété que possède la glace de fournir, par fusion, un volume de liquide plus faible que le sien. J. Thomson ⁽⁵⁴⁸⁾ et Clausius l'ont déduit de considérations théoriques, et le fait a été vérifié expérimentalement par W. Thomson ^(548 bis), qui a trouvé que l'abaissement est de 0°,0075 par atmosphère. Dewar a indiqué 0°,0072 par atmosphère, entre 25 et 700 atmosphères. D'après Mousson, sous 15000 atmosphères, la glace fondrait à — 18° ^(548 ter). C'est par cet abaissement du point de fusion par compression, qu'on explique les phénomènes du regel ⁽⁵⁴⁹⁾.

Le poids spécifique de la glace est 0,9268 (Osann) ^(549 bis), 0,918 (Brunner) ⁽⁵⁵⁰⁾, 0,975 à 0,978 (Dufour) ⁽⁵⁵¹⁾, 0,922 (Duvernoy) ⁽⁵⁵²⁾, 0,91674 (Bunsen) ⁽⁵⁵³⁾.

Le coefficient de dilatation linéaire de la glace est 0,0000575 ^(554 à 558).

La glace étant plus légère que l'eau liquide, le volume de celle-ci s'accroît par congélation d'environ 1/11. Il en résulte que si elle est

— ⁽⁵⁴⁵⁾ BREWSTER. Phil. Mag. (5) **4**-245. — ^(545 bis) BERTIN. An. Ch. Ph. (5) **69**-95-1865 et (4) **1**-240-1864. — ⁽⁵⁴⁶⁾ NORDENSKIÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-612-1861. — ^(546 bis) GALLE. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-241-1840. — ^(546 ter) SCHMIDT. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-472-1842. — ⁽⁵⁴⁷⁾ LISTING. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-161-1864. — ^(547 bis) DECHARME. C. R. **96**-869-1885. — ⁽⁵⁴⁸⁾ J. THOMSON. Jahresh. **47**-1850. — ^(548 bis) W. THOMSON. Ph. Mag. (3) **37**-125-1850 et An. Ph. Chem. Pogg. **81**-163-1850. — ^(548 ter) MOUSSON. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-161-1858. — ⁽⁵⁴⁹⁾ FARADAY. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-647-1860. — BOTTOMLEY. An. Ph. Chem. Pogg. **148**-492-1875. — PFAUNDLER. Sitz. Akad. Wien. **69**-201-1874. — ^(549 bis) OSANN. Ar. Kastner. **19**-95-1850. — ⁽⁵⁵⁰⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-115-1845. — ⁽⁵⁵¹⁾ DUFOUR. C. R. **34**-107-1852; Ar. Sc. Ph. Nat. **8**-89-1882. — ⁽⁵⁵²⁾ DUVERNOY. An. Ph. Chem. Pogg. **117**-454-1862. — ⁽⁵⁵³⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **141**-5-1870. — ⁽⁵⁵⁴⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-116-1845. — ⁽⁵⁵⁵⁾ STRUVE. An. Ph. Chem. Pogg. **66**-298-1845. — ⁽⁵⁵⁶⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. **35**-254-1845. — ⁽⁵⁵⁷⁾ BARTHÉ-

enfermée dans des vases absolument pleins, la formation de la glace détermine la rupture des vases et peut effectuer des efforts mécaniques extrêmement puissants ⁽⁵⁵⁷⁾.

La chaleur spécifique moyenne entre 0° et — 20° est 0,5, ce qui donne pour la chaleur spécifique moléculaire ($H^2O = 18$), 9,0 (Regnault).

La chaleur de fusion, évaluée d'une manière peu précise par Laplace et Lavoisier ⁽⁵⁵⁸⁾, est : 79^{cal},4 (Jamin, Renou) ⁽⁵⁵⁹⁻⁵⁶⁰⁾, 79^{cal},06 (Regnault) ⁽⁵⁶¹⁾, 79^{cal},1 (La Provostaye et Desains) ⁽⁵⁶²⁾, 80^{cal},025 (Bunsen) ⁽⁵⁵⁵⁾. En adoptant 79,1, la chaleur moléculaire de fusion à 0° est 1450^{cal}.

La glace obtenue par l'industrie est transparente quand elle a été préparée à température peu inférieure à 0° (entre 0° et — 1°,5). Obtenue au-dessous de — 3°, elle est blanchâtre et moins compacte : l'opacité est produite par une certaine dose de carbonate de calcium précipité pendant la congélation, et surtout par de petites bulles d'air très ténues ; en éliminant celles-ci pendant le refroidissement par un courant d'air, on arrive à de la glace bien homogène ⁽⁵⁶³⁻⁵⁶⁴⁾ ;

L'indice de réfraction de la glace est, pour les rayons moyens (jaunes), 1,5095 (Bravais) ^(564 bis), plus faible que celui de l'eau liquide ⁽⁵⁶⁵⁾.

Le diamagnétisme a été observé par Brunner ⁽⁵⁶⁶⁾.

La glace est mauvaise conductrice de l'électricité, sa conductibilité est à peu près identique à celle de l'eau liquide.

2° Eau liquide. — Le poids spécifique de l'eau liquide pure à 4° est, d'après les conventions qui servent de base au système métrique, égal à 1 : de 0° à 4°, la densité de l'eau croît, et elle décroît régulièrement à partir de 4°, où se trouve un *maximum de densité*. La température exacte de ce maximum a été indiquée par les divers observateurs comme comprise entre 3°,68 et 4°,08, savoir : 3°,68 (Neumann) ^(566 bis), 3°,8 (Plücker et Geissler) ⁽⁵⁶⁷⁾, 3°,86 (Pierre), 3°,87 (Hagen) ^(567 bis), 3°,89 (Gay-Lussac) ⁽⁵⁶⁸⁾, (Blagden et Gilpin), 3°,9 (Hallström) ⁽⁵⁶⁹⁾, 3°,945 (Joule et Playfair) ⁽⁵⁷⁰⁾, (Exner) ⁽⁵⁷¹⁾, 4°,00 (Despretz) ⁽⁵⁷²⁾, 4°,04 et 4°,07 (Rossetti) ⁽⁵⁷³⁾, 4°,08 (Kopp) ⁽⁵⁷⁴⁾.

La température du maximum de densité est abaissée par augmentation de la pression ⁽⁵⁷⁵⁾ : sous 180 atmosphères, elle est de 1°,3 ⁽⁵⁷⁶⁻⁵⁷⁷⁾.

LEMV. C. R. 70-146-1870. — ⁽⁵⁵⁸⁾ LAPLACE et LAVOISIER. Mém. de l'Acad. 1780. — ⁽⁵⁵⁹⁾ JAMIN. C. R. 70-715 et 929-1870. — ⁽⁵⁶⁰⁾ RENOU. C. R. 70-929 et 1043-1870. — ⁽⁵⁶¹⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-8-19-1843. — ⁽⁵⁶²⁾ DESAINS. An. Ch. Ph. (3)-8-5-1843. — ⁽⁵⁶³⁾ R. PICTET. Ar. Sc. Ph. Nat. 59-154-1877. — ⁽⁵⁶⁴⁾ TURRETINI. Jahresh. 54-1877. — ^(564 bis) BRAVAIS. An. Ch. Ph. (3)-21-361-1847. — ⁽⁵⁶⁵⁾ REUSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 121-573-1864. — ⁽⁵⁶⁶⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. 79-175-1850. — ^(566 bis) NEUMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 113-382-1861. — ⁽⁵⁶⁷⁾ PLÜCKER et GEISSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 86-258-1852. — ^(567 bis) HAGEN. Abh. Akad. Berl. 1-1855. — ⁽⁵⁶⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Phys. 2-130-1816. — ⁽⁵⁶⁹⁾ HALLSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 34-220-1855. — ⁽⁵⁷⁰⁾ JOULE et PLAYFAIR. Phil. Mag. 33-41. — ⁽⁵⁷¹⁾ EXNER. Monatsb. preuss. Akad. 68-463. — ⁽⁵⁷²⁾ DESPRETZ. An. Ch. Phys. 70-45-1859. — ⁽⁵⁷³⁾ ROSSETTI. An. Ch. Ph. (4)-10-461-1867. — ⁽⁵⁷⁴⁾ KOPP. An. Ph. Chem. Pogg. 72-1-1847. — ⁽⁵⁷⁵⁾ VAN DER WAALS. Ar. Neerl. 12-457-1877. — ⁽⁵⁷⁶⁾ MARSHALL, SMITH et OSMOND. An. Ph. Chem. Wied. B. 7-252-752-1885. — ⁽⁵⁷⁷⁾ TAIT. An. Ph. Chem. Wied. B. 7-752-1885. — ⁽⁵⁷⁸⁾ KERZ. An.

Le volume de l'eau à 4° étant pris pour unité, le volume occupé à t° est ⁽⁵⁷⁸⁾ :

$$1,0001222(1 - 0,000060 t + 0,0000075 t^2).$$

Au-dessous de 0° , l'eau, maintenue liquide par surfusion, continue à se dilater, quand la température s'abaisse. D'après Despretz, les volumes occupés sont :

A 0°	1,0001269
A -5°	1,0006987
A -9°	1,0016511

Le volume à 0° est sensiblement le même qu'à $+8^{\circ}$, le volume à -9° est à peu près le même qu'à $19^{\circ},5$. Pour les dilatations de l'eau, voir aussi Rossetti ^(575 et 579). Pour les coefficients de dilatation de l'eau entre 100° et 200° , voir Hirn ⁽⁵⁸⁰⁾; pour la dilatation de l'eau entre 0° et 50° , sous des pressions allant jusqu'à 5000 atmosphères, voir Amagat ⁽⁵⁸¹⁾. Pickering a signalé des irrégularités de dilatation entre 10° et 15° , et entre 50° et 60° ⁽⁵⁸²⁾.

L'eau est très peu compressible : le coefficient de compressibilité est, au voisinage de la température ordinaire : 0,000045 (Erstedt) ⁽⁵⁸³⁾, 0,000048 à $10^{\circ},8$ (Grassi) ⁽⁵⁸⁴⁾, 0,0000451 à 8° (Cailletet) ⁽⁵⁸⁵⁾. D'après Grassi, il va en diminuant quand la température s'élève. Selon Rankine, il est inversement proportionnel au produit de la densité de l'eau par la température absolue ⁽⁵⁸⁶⁾. Voir aussi sur la compressibilité de l'eau, Perkins, Pfaff, etc. ^(587 à 590).

L'ascension capillaire de l'eau dans un tube cylindrique de 1 millim. de rayon est à t° : $15^{\text{mm}},556 - 0,02875 t$ (Frankenheim) ^(591 à 595).

L'énergie de surface moléculaire de l'eau (Ramsay et Shields) γ (Mv) ² a été mesurée aux diverses températures. Le rapport de la variation de cette quantité à celle de la température a une valeur anormale différente du nombre 2,12, qui est la valeur moyenne de ce rapport pour les molécules liquides non condensées : la valeur trouvée est voisine de 0,87 ⁽⁵⁹⁴⁾. L'eau conduit mal la chaleur ^(595 à 597).

La chaleur spécifique de l'eau à 0° est prise pour unité. La chaleur spécifique à t° , entre 17° et 70° , est (Münckhausen) : $1 + 0,000502 t$ ⁽⁵⁹⁸⁻⁵⁹⁹⁾; d'après Henrichsen, elle est $1 + 0,0005156 t + 0,000004045 t^2$ ⁽⁶⁰⁰⁾. La

Ph. Chem. Wied. B. **10-14-1886**. — ⁽⁵⁷⁹⁾ ROSSETTI. An. Ch. Ph. (4)-**17-378-1869**. — ⁽⁵⁸⁰⁾ HIRN. An. Ch. Ph. (4)-**10-32-90-1867**. — ⁽⁵⁸¹⁾ AMAGAT. C. R. **105-1120-1887**. — ⁽⁵⁸²⁾ PICKERING. Chem. N. **59-249-1889**. — ⁽⁵⁸³⁾ ERSTEDT. An. Ph. Chem. Pogg. **9-603-1827**. — ⁽⁵⁸⁴⁾ GRASSI. An. Ch. Ph. (3)-**31-437-1851**. — ⁽⁵⁸⁵⁾ CAILLETET. C. R. **75-77-1872**. — ⁽⁵⁸⁶⁾ RANKINE. Phil. Mag. (4)-**1-548-1851**. — ⁽⁵⁸⁷⁾ PERKINS. An. Ph. Chem. Pogg. **9-554-1827**. — ⁽⁵⁸⁸⁾ PFAFF. An. Ph. Gilbert. **72-161**. — ⁽⁵⁸⁹⁾ COLLADON et STURN. An. Ch. Ph. **35-113-1827**. — ⁽⁵⁹⁰⁾ TAIT. An. Ph. Chem. Wied. B. **9-374-1885**. — ⁽⁵⁹¹⁾ FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. **72-178-1847**. — ⁽⁵⁹²⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. **70-481-1847**. — ⁽⁵⁹³⁾ QUINCKE. Jahresh. **3-1870**. — ⁽⁵⁹⁴⁾ W. RAMSAY et SHIELDS. Z. ph. Chem. **12-454-1893**. — ⁽⁵⁹⁵⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **153-481-1874**. — ⁽⁵⁹⁶⁾ BOTTOMLEY. Proc. Roy. Soc. **28-462-1879**. — ⁽⁵⁹⁷⁾ CHRISTIANSEN. An. Ph. Chem. Wied. B. **14-25-1890**. — ⁽⁵⁹⁸⁾ MÜNCKHAUSEN. An. Ph. Chem. Wied. **1-592-1877**. — ⁽⁵⁹⁹⁾ PFLAUNDLER et BAUGARTNER. An. Ph. Chem. Wied. **8-648-1879**. — ⁽⁶⁰⁰⁾ HENRICHSEN. An. Ph. Chem. Wied. **8-85-1879**.

chaleur spécifique à 100° est : 1,0150 (Regnault) ⁽⁶⁰⁶⁾, 1,0220 (Bosscha) ^(607 bis), 1,0502 (Wüllner) ⁽⁶⁰⁴⁾, 1,0720 (Henrichsen) ⁽⁶⁰⁰⁾, 1,0507 (Pfaundler) ⁽⁶⁰⁷⁾.

La chaleur spécifique vraie de l'eau liquide présente un maximum à 12° (thermomètre à mercure) ^(601 à 605). La chaleur spécifique moyenne moléculaire de l'eau entre 0° et 100°, est 18,4. De nombreux travaux ont été publiés sur la chaleur spécifique de l'eau liquide ^(604 à 612).

L'eau, soumise au refroidissement lent, peut être amenée à des températures bien inférieures à 0°, sans se congeler, ainsi que Fahrenheit l'avait déjà observé. On peut ainsi atteindre — 12°, et même — 24° dans des vases absolument pleins ⁽⁶¹⁵⁻⁶¹⁷⁾. Avec de l'eau bien purgée d'air et soustraite à l'action des poussières de l'atmosphère, soit en la recouvrant d'une couche d'huile (Gay-Lussac), soit en plaçant un tampon de coton dans le col du vase qui la renferme (Schröder) ⁽⁶¹⁸⁾, soit simplement en la plaçant dans des tubes capillaires fins (Sorby) ⁽⁶¹⁹⁾, on arrive facilement à retarder la congélation à — 6°, — 9° et même — 15°. Mais l'agitation à l'air ou avec des corps de grande surface et de forme anguleuse suffit pour amener la formation de glace, le thermomètre remontant à 0°.

L'abaissement moléculaire du point de congélation par les matières dissoutes, non ionisées, est 18,5 (Raoult) ⁽⁶²⁰⁾. La théorie indique la valeur 18,7 (Van t'Hoff) ^(620 bis).

Observée sous une épaisseur assez grande (2^m à 7^m,5), l'eau possède une couleur bleue un peu verdâtre, (Meyer) ⁽⁶²³⁾. D'après Spring, l'eau pure est absolument bleue, mais la présence de matières organiques rend la teinte verdâtre; additionnée d'un peu de chlorure mercurique qui empêche le développement de microorganismes, elle conserve sa teinte bleu pur ⁽⁶²⁵⁾. Dans le spectre transmis à travers une colonne d'eau, assez épaisse, le rouge et l'orangé manquent à peu près complètement : le maximum de transmission a lieu dans le vert (Boas) ⁽⁶²⁴⁾, (Soret) ⁽⁶²⁵⁾. Les rayons calorifiques infrarouges sont fortement absorbés par une couche peu épaisse d'eau ⁽⁶²⁶⁻⁶²⁷⁾.

(601) NEESEN. *An. Ph. Chem. Wied.* **18**-569-1885. — (602) G. A. LIEBIG. *Am. J. Sc.* (3)-**26**-57. — (603) ROWLAND. *Jahresh.* 90-1880. — (604) WÜLLNER. *An. Ch. Ph. Wied.* **10**-284-1880. — (604 bis) BOSSCHA. *An. Ph. Chem. Pogg. Jubh.* 549. — (605) HIRN. *C. R.* **70**-592-1870. — (606) REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**73**-35-1840; *C. R.* **70**-665-1870. — (607) PFAUNDLER et PLATTER. *An. Ph. Chem. Pogg.* **141**-557-1870. — (608) BUNSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **141**-1-1870. — (609) SCHÜLLER et WARTHA. *An. Ph. Chem. Wied.* **2**-581-1877. — (610) VON THAN. *An. Ph. Chem. Wied.* **14**-399-1881. — (611) VELTEN. *An. Ph. Chem. Wied.* **21**-51-1884. — (612) BLÜMCKE. *An. Ph. Chem. Wied.* **23**-165-1884. — (613) SCHRÖTTER. *Sitz. Akad. Wien.* **10**-527-1853. — (614) BOUSSINGAULT. *C. R.* **73**-77-1871. — (615) MARTINS et CHANCEL. *An. Ch. Ph.* (4)-**26**-548-1872. — (616) KREBS. *An. Ph. Chem. Pogg.* **146**-194-1872. — (617) RÜDORFF. *Ber. Chem. Gesell.* **3**-60-1870. — (618) SCHNÖDER. *An. Chem. Pharm.* **109**-45-1859. — (619) SORBY. *Phil. Mag.* **4**-1805. — (620) RAULT. *An. Ch. Ph.* (6)-**2**-66-8184. — (620 bis) VAN T'HOFF. *Z. phys. Chem.* **1**-481-1887. — (623) V. MEYER. *Ber. Chem. Gesell.* **15**-297-1882. — (625) SPRING. *B. Ac. Belg.* (3)-**5**-5-55-1885. — (624) BOAS. *An. Ph. Chem. Wied.* **5**-797-1881. — (625) SORÉT. *Ar. Sc. ph. nat.* (3)-**11**-276-1884. — (626) DESAINS. *C. R.* **94**-1144-1882; **95**-455-1882. — (627) RÖNTGEN. *An. Ph. Chem. Wied.* **23**-1-259-1884. —

L'indice de réfraction de l'eau liquide a été évalué par Croullebois, pour les diverses raies de Fraunhofer (⁶²⁸) ; il a trouvé à 16° :

B.	1,5540
C.	1,5517
D.	1,5522
E.	1,5558
F.	1,5576
G.	1,5415
H.	1,5440

Pour la variation de l'indice avec la température, Jamin a donné la formule :

$$n_t = n_0 - 0,000012575 t + 0,000001929 t^2.$$

Contrairement à ce qu'avait indiqué Croullebois, il n'y a pas de maximum de réfraction à 4° (⁶²⁹ à ⁶³⁴).

La conductibilité électrique de l'eau pure est très faible, l'ionisation étant minime. Dans un litre d'eau, la proportion ionisée, à 25°, est seulement de 1 dix-millionième de molécule-gramme (⁶³⁵ à ⁶⁴⁰). Cette quantité croît avec la température; elle est :

A 0°.	0,55 dix-millionième.
A 10°.	0,56 —
A 58°.	2,48 —

La viscosité de l'eau, évaluée par divers observateurs, pour des pressions s'élevant à 900 atmosphères, va en diminuant quand la pression croît, contrairement à ce qui a lieu pour la plupart des liquides (⁶⁴¹ à ⁶⁴⁷).

5° Eau gazeuse. — La densité théorique de la vapeur d'eau est 9 par rapport à l'hydrogène; 0,625 par rapport à l'air. La densité observée est, par rapport à l'air, 0,6255 (Gay-Lussac), 0,62577 (Regnault), cette dernière valeur s'appliquant bien de 27° à 100°. 1 kilogramme d'eau, qui occupe 1 litre à l'état liquide, occupe à l'état de vapeur, saturée à 100°, un volume 1696 fois plus grand; à 0°, un volume 205 093 fois plus grand.

Le point d'ébullition de l'eau, sous la pression de 760^{mm}, a été choisi comme point 100 du thermomètre centigrade. Le tableau suivant indique d'après Regnault (⁶⁴⁸) les points d'ébullition de l'eau sous diverses pressions :

(⁶²⁸) CROULLEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-**22**-159-1871. — (⁶²⁹) CORNU. C. R. **70**-989-1870. — (⁶³⁰) CROULLEBOIS. C. R. **70**-847-1870. — (⁶³¹) GLADSTONE et DALE. Ph. T. Roy. Soc. **525**-1865. — (⁶³²) JAMIN. C. R. **70**-966-1870; Jahresh. **159**-1856; **115**-1857. — (⁶³³) RÜHMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **132**-1-177-1867. — (⁶³⁴) QUINCKE. An. Ph. Chem. Wied. **19**-401-1885. — (⁶³⁵) OSTWALT. Z. Ph. Chem. **11**-521-1895. — (⁶³⁶) ARRHENIUS. Z. Ph. Chem. **11**-827-1895. — (⁶³⁷) KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-170-1875. — (⁶³⁸) BLECKRODE. An. Ph. Chem. Wied. **3**-161-1878. — (⁶³⁹) KOHLRAUSCH et HEYDWILLER. Z. Ph. Chem. **14**-517-1894. — (⁶⁴⁰) WVS. Z. Ph. Chem. **11**-492-1895; **12**-514-1895. — (⁶⁴¹) POISEUILLE. C. R. **15**-1167-1842. — (⁶⁴²) GRAHAM. Ph. Mag. (4)-**24**-1862. — (⁶⁴³) REILSTAB. Transpir. homol. Fluss. Bonn. 1868. — (⁶⁴⁴) SPRUNG. An. Ph. Chem. Pogg. **159**-1-1876. — (⁶⁴⁵) RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Wied. **22**-510-1884. — (⁶⁴⁶) WARBURG et SACHS. An. Ph. Chem. Wied. **22**-518-1884. — (⁶⁴⁷) R. COHEN. An. Ph. Chem. Wied. **45**-666-1892. — (⁶⁴⁸) REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-**11**-354-1844; **14**-

653 ^{mm} ,78.	95 ^o ,0	762 ^{mm} ,75.	100 ^o ,1
657 ^{mm} ,54.	96 ^o ,0	765 ^{mm} ,46.	100 ^o ,2
682 ^{mm} ,05.	97 ^o ,0	768 ^{mm} ,20.	100 ^o ,5
707 ^{mm} ,26.	98 ^o ,0	771 ^{mm} ,95.	100 ^o ,4
735 ^{mm} ,21.	99 ^o ,0	775 ^{mm} ,71.	100 ^o ,5
746 ^{mm} ,50.	99 ^o ,5	776 ^{mm} ,48.	100 ^o ,6
749 ^{mm} ,18.	99 ^o ,6	779 ^{mm} ,26.	100 ^o ,7
751 ^{mm} ,87.	99 ^o ,7	782 ^{mm} ,04.	100 ^o ,8
754 ^{mm} ,57.	99 ^o ,8	784 ^{mm} ,85.	100 ^o ,9
757 ^{mm} ,28.	99 ^o ,9	787 ^{mm} ,65.	101 ^o ,0
760 ^{mm} ,00.	100 ^o ,0		

Avec de l'eau préalablement soumise à une ébullition prolongée pour éliminer l'air dissous, l'ébullition ne se produit plus qu'avec difficulté et il peut y avoir surchauffe jusqu'à des températures très hautes. En enlevant tous les gaz dissous, par ébullition dans le vide, Donny a pu atteindre 182°; à ce moment il y a eu production subite de vapeur avec une véritable explosion. La surchauffe peut être atteinte aisément avec de l'eau provenant de la fusion de la glace sous une couche d'huile : cette eau est à peu près exempte de gaz dissous et ne bout que bien au-dessus de 100°, en projetant subitement la majeure partie du liquide hors du vase (Tyndall) ⁽⁶⁴⁹⁾.

La tension maxima de la vapeur d'eau a été déterminée par un grand nombre de physiciens ^(648, 651 à 654). Le tableau suivant comprend quelques-uns des résultats obtenus par Regnault :

	Pression en millimètres de mercure.		Pression en atmosphères.
—20°.	0,927	120°.	1 ^{atm} ,96
—10°.	2,078	145°.	4 ^{atm} ,1
0°.	4,600	160°.	6 ^{atm} ,1
5°.	6,554	170°.	7 ^{atm} ,85
10°.	9,165	180°.	9 ^{atm} ,9
15°.	12,699	200°.	15 ^{atm} ,4
20°.	17,591	225°.	25 ^{atm}
25°.	25,550		
50°.	51,548		
50°.	91,982		
75°.	288,517		
90°.	525,450		

La température critique est : 370° (Strauss) ⁽⁶⁵⁵⁾, 558° (Nadeidine) ⁽⁶⁵⁶⁾. Voyez aussi Dewar ⁽⁶⁵⁷⁾. Le volume critique est 2,53, la pression critique est voisine de 195 atm.

La chaleur moléculaire de vaporisation est, pour H²O = 18 gr. (Berthelot) ⁽⁶⁵⁸⁾ :

196-1845. — ⁽⁶⁴⁹⁾ TYNDALL. B. Soc. Chim. (2)-19-114-1875. — ⁽⁶⁵¹⁾ MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. 61-222-1844. — ⁽⁶⁵²⁾ HOLZMANN. An. Chem. Pharm. 60-151-1846. — ⁽⁶⁵³⁾ DUPERRAY. C. R. 72-725-1871. — ⁽⁶⁵⁴⁾ L. CAILLETET et E. COLARDEAU. C. R. 412-1170-1891. — ⁽⁶⁵⁵⁾ STRAUSS. An. Ph. Chem. Wied. B. 7-676-1885. — ⁽⁶⁵⁶⁾ NADEIDINE. An. Ph. Chem. Wied. B. 9-721-1885. — ⁽⁶⁵⁷⁾ DEWAR. Chcm. N. 54-27-1885. — ⁽⁶⁵⁸⁾ BERTHELOT. Thermochemie,

A 0°	+ 10 900 ^{cal}
A 45°	+ 10 700 ^{cal}
A 100°	+ 9 650 ^{cal}
A 194°	+ 8 500 ^{cal} .

La chaleur spécifique moléculaire moyenne, à pression constante, entre 150° et 250°, est 8,65 (Regnault); à volume constant, elle est 6,65. Le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ mesuré directement est effectivement compris entre 1,25 et 1,55 (de Lucchi) ⁽⁶⁵⁹⁾.

La chaleur spécifique moléculaire élémentaire, à volume constant, pour des températures comprises entre 0° et 5500°, est, d'après Berthelot et Vieille ⁽⁶⁶⁰⁾, 16,2 + 0,058 ($t - 2000$); vers 4000°, elle est 25,8; ces dernières valeurs comprennent le travail de dissociation, qui d'ailleurs est faible au-dessous de 5000°. Mallard et Le Châtelier ont trouvé comme chaleur spécifique moléculaire à volume constant, à 1600°, 11,5, la dissociation étant encore négligeable ⁽⁶⁶¹⁾.

Dans les tubes de Plücker, la vapeur d'eau fournit une lumière caractérisée par de belles stries blanches qui, examinée au spectroscope, ne montre pas les raies de l'hydrogène, mais seulement six raies dont deux faibles et quatre larges un peu diffuses (Lecoq) ⁽⁶⁶²⁾. En opérant avec des décharges puissantes, on aperçoit un spectre différent qui correspond à la dissociation de l'eau (Trowbridge) ⁽⁶⁶³⁾.

Le spectre d'absorption est caractérisé par cinq groupes de bandes dans le rouge et dans le jaune : trois coïncident avec les raies telluriques A, B, α , dont la présence dans le spectre solaire est attribuée à l'absorption par l'atmosphère ^(664 à 667).

La réfraction à travers la vapeur d'eau a été étudiée par Mascart ⁽⁶⁶⁸⁾ et Lorenz ^(668 bis).

Propriétés chimiques. — L'eau est une combinaison excessivement stable qui ne peut être dissociée qu'à partir d'une température extrêmement haute, ou par le travail électrique. D'après Sainte-Claire Deville, qui s'est appliqué à démontrer par des méthodes variées que l'eau peut être partiellement décomposée par la chaleur, la dissociation commencerait dès 1000° à 1200°. Ces expériences, qui ont eu une grande portée théorique parce qu'elles ont introduit dans la science la notion précise de réactions limitées, issues de l'antagonisme des affinités chimiques et d'un travail physique, ne sont pas, pour la plupart, à l'abri de toute critique à cause de l'intervention possible de certains facteurs chimiques présents dans le système.

L'une des méthodes qu'il a employées consiste à faire passer de la

Données et Lois. 2-45-1897. — ⁽⁶⁵⁹⁾ DE LUCCHI. An. Ph. Chem. Wied. B. 6-221-1882. — ⁽⁶⁶⁰⁾ BERTHELOT et VIEILLE. An. Ch. Ph. (6)-4-76-1885. — ⁽⁶⁶¹⁾ MALLARD et LE CHÂTELIER. C. R. 93-1014-1881. — ⁽⁶⁶²⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 74-1050-1872. — ⁽⁶⁶³⁾ J. TROWBRIDGE. Ph. Mag. (6)-4-156-1902. — ⁽⁶⁶⁴⁾ JANSSEN. An. Ch. Ph. (4)-23-274-1871; 24-215-1871. — ⁽⁶⁶⁵⁾ LIVEING et DEWAR. Proc. Roy. Soc. 33-274-1882. — ⁽⁶⁶⁶⁾ ÅNGSTRÖM. C. R. 73-368-1871. — ⁽⁶⁶⁷⁾ DESLANDRES. C. R. 100-854-1885. — ⁽⁶⁶⁸⁾ MASCART. C. R. 86-321-1878. — ^(668 bis) LORENZ. An. Ph. Chem. Wied.

vapeur d'eau dans un tube étroit de terre poreuse, placé au centre d'un tube plus large de porcelaine vernissée, dans lequel circule de l'anhydride carbonique, le tout étant chauffé dans un fourneau vers 1300°. Si l'eau est dissociée, l'hydrogène mis en liberté traverse, plus rapidement que l'oxygène, la paroi poreuse du tube; une portion se trouve ainsi séparée et ne peut se recombinaer dans les régions moins chaudes. En recueillant l'ensemble des gaz dans une solution alcaline, on constate effectivement qu'il s'y est dégagé une certaine dose de gaz tonnant explosif, contenant de l'hydrogène et de l'oxygène libres ⁽⁶⁶⁹⁾. On ne saurait affirmer que l'anhydride carbonique présent dans le système, et dissociable en oxygène et oxyde de carbone, n'a pu exercer aucune action favorisant la dissociation de l'eau.

Ce même reproché peut s'adresser à la deuxième méthode où la vapeur d'eau était entraînée par un courant très rapide d'anhydride carbonique à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé vers 1300° dans un fourneau à vent ⁽⁶⁷⁰⁾.

On doit accepter avec encore plus de réserves l'expérience où la dissociation de la vapeur d'eau vers 1300° est démontrée, par dissolution de l'oxygène devenu libre dans de l'argent fondu ou dans de la litharge, qui le dégagent ensuite au refroidissement en produisant le phénomène du rochage ⁽⁶⁷¹⁾ : la dissolution, effectuée dans des conditions aussi exceptionnelles, est difficile à distinguer d'une véritable action chimique.

La meilleure démonstration a été fournie en versant dans l'eau des masses de 1 à 3 kg de platine fondu au chalumeau oxyhydrique : il se dégage des volumes assez considérables de gaz tonnant, car le refroidissement brusque, par l'eau environnante, empêche les deux gaz hydrogène et oxygène de se recombinaer (Deville) ⁽⁶⁷²⁾. On peut également obtenir du gaz tonnant, en plongeant dans l'eau un fil de platine, porté au blanc éblouissant, par un courant intense. Ces expériences prouvent qu'au-dessous de la température de fusion du platine (1775°, d'après Violle), l'eau subit déjà une dissociation appréciable. Cette dissociation serait pourtant très peu avancée à 2000°, d'après Mallard et Le Chatelier ⁽⁶⁷³⁾, et elle ne serait pas très considérable à la température que développe la combustion du gaz tonnant en espace clos, c'est-à-dire vers 3000°.

Les étincelles électriques, éclatant dans la vapeur d'eau, y produisent une certaine décomposition; avec une série d'étincelles, on ne tarde pas à avoir un équilibre entre la production du gaz tonnant et la recombinaison des gaz séparés : la destruction ne peut guère dépasser 2 pour 100 de la vapeur d'eau (Perrot) ⁽⁶⁷⁴⁾, (Berthelot, Hoffmann) ⁽⁶⁷⁵⁾. D'après Chapman et Lidbury ⁽⁶⁷⁶⁾, dans la décomposition de la vapeur d'eau par des étin-

11-96-1880. — ⁽⁶⁶⁹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Leçons sur la dissoc. Soc. Chim. 56-1864. — ⁽⁶⁷⁰⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 56-195-322-1863. — ⁽⁶⁷¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 42-894-1856; 45-857-1857. — ⁽⁶⁷²⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 45-857-1857. — ⁽⁶⁷³⁾ MALLARD et LE CHATELIER. C. R. 93-1014 et 1076-1881. — ⁽⁶⁷⁴⁾ A. PERROT. C. R. 46-180-1858; 47-351-1858; An. Ch. Ph. (3)-64-161-1861. — ⁽⁶⁷⁵⁾ A. W. HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 23-5510-1890. — ⁽⁶⁷⁶⁾ D. L. CHAPMAN et F. A. LIBBURY. J. Chem. Soc.

celles, l'hydrogène se rassemble au voisinage des deux électrodes, l'oxygène apparaît surtout au centre de l'étincelle ⁽⁶⁷⁷⁾.

L'effluve électrique peut également produire une légère dissociation de la vapeur d'eau ⁽⁶⁷⁸⁾.

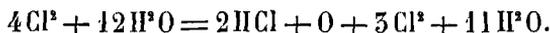
L'électrolyse de l'eau pure est difficile à réaliser, parce que l'ionisation y étant minime, le transport électrique y est très faible. Mais en employant dans un voltamètre à électrodes de platine, au lieu d'eau pure, une dissolution diluée de potasse, soude ou baryte, d'acide sulfurique ou phosphorique, ou d'un sulfate alcalin, on obtient un dédoublement régulier et facile en oxygène qui se dégage au pôle positif, et hydrogène qui se rend au pôle négatif, sans que la matière dissoute ait, à première vue, paru intervenir dans le phénomène. En réalité, cette matière se trouve ionisée, et ce sont ses ions libres dans l'eau, qui se rendant aux pôles, transportent l'électricité transmise, savoir : au pôle positif les ions OH , SO^4 , PO^4 , H^2 qui réagissent sur eux-mêmes ou sur l'eau, en donnant un dégagement d'oxygène; au pôle négatif, les ions K , Na , Ba , ou H , ce dernier fournissant H^2 qui se dégage, les précédents donnant aussi de l'hydrogène aux dépens de l'eau; le tout, en régénérant la matière primitive.

L'eau réagit sur un grand nombre de corps simples; l'action est aisée quand ces derniers possèdent pour l'hydrogène une affinité supérieure à celle de l'oxygène, ou bien pour l'oxygène une affinité plus grande que celle de l'hydrogène. Le phénomène se produit généralement avec dégagement de chaleur.

Parmi les métalloïdes, l'oxygène, l'azote, l'iode, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine n'agissent pas directement sur l'eau.

Le fluor décompose immédiatement l'eau froide, avec production d'acide fluorhydrique et dégagement d'oxygène fortement ozonisé (Moissan) ⁽⁶⁷⁹⁾.

Le chlore agit à l'obscurité dès 100° en tubes scellés : à 550° , l'action est plus rapide, mais incomplète, et représentée par la formule (Berthelot) ⁽⁶⁸⁰⁾ :



Au rouge vif, on obtient un dégagement continu d'oxygène et de gaz chlorhydrique (Gay-Lussac et Thénard). A la lumière, la solution aqueuse de chlore se décolore avec dégagement d'oxygène, production d'acide chlorhydrique et d'une certaine dose d'acides du chlore ⁽⁶⁸¹⁾.

Le brome n'a aucune action appréciable à l'obscurité vers 550° (Berthelot) ⁽⁶⁸²⁾ : mais à la lumière, il y a réaction, plus lente qu'avec le chlore, production d'acide bromhydrique et d'oxygène libre (Eder) ⁽⁶⁸³⁾.

Quelques auteurs ont annoncé que le soufre réagit sur l'eau bouillante,

81-1501-1902. — ⁽⁶⁷⁷⁾ PÉROT et THÉNARD. C. R. 76-1508-1875. — ⁽⁶⁷⁸⁾ DEHERAIN et MAQUENNE. C. R. 93-895-965 et 1021-1884. — ⁽⁶⁷⁹⁾ H. MOISSAN. C. R. 109-937-1889; 129-570-1899; An. Ch. Ph. (6) 24-224-1891. — ⁽⁶⁸⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-5-525-1875. — ⁽⁶⁸¹⁾ PEDLER. J. Chem. Soc. 57-615-1890. — ⁽⁶⁸²⁾ BERTHELOT. C. R. 87-667-1878. — ⁽⁶⁸³⁾ EDER.

en donnant de l'acide sulfhydrique et de l'anhydride sulfureux selon la formule ⁽⁶⁸⁴⁾ :



l'action se produirait même à froid, à l'abri de l'air, d'après Bœhm ⁽⁶⁸⁵⁾ ; mais Senderens a établi qu'elle n'a pas lieu réellement, et que la formation observée est due à l'intervention du verre des vases : elle cesse si on acidule avec un peu d'acide chlorhydrique ⁽⁶⁸⁶⁾.

Le phosphore décompose la vapeur d'eau vers 250° en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphoreux (Schrötter) : en présence de l'air, la réaction se produit déjà à 100° ⁽⁶⁸⁴⁾.

Le bore amorphe de Moissan ne réagit qu'au rouge, mais alors l'action a lieu avec une vive incandescence ⁽⁶⁸⁷⁾. Le silicium amorphe impur obtenu par le sodium décompose l'eau bouillante avec dégagement d'hydrogène et production de silice (Berzélius) : celui qui est préparé par le magnésium réagit au rouge ⁽⁶⁸⁸⁾, ainsi que le silicium cristallisé. Le charbon, chauffé au rouge, agit énergiquement sur la vapeur d'eau.

Un grand nombre de métaux attaquent l'eau soit à la température ordinaire, soit au rouge. La décomposition de l'eau froide par un métal est généralement beaucoup facilitée quand ce métal se trouve au contact d'un autre métal peu oxydable, qui forme un couple avec le premier. Le zinc, le fer, même le plomb, peuvent ainsi, au contact de la mousse de platine ou de cuivre spongieux, dégager de l'hydrogène dans l'eau froide, plus rapidement dans l'eau chaude (Gladstone et Tribe) ^(689 à 691).

Certains sous-oxydes, ou les sels qui en résultent, peuvent s'oxyder aux dépens de l'eau, avec élimination d'hydrogène. L'oxyde de carbone réagit sur l'eau, au rouge, pour donner de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique : la formation, qui est toujours limitée, commence vers 600° ^(692 à 694). Cette réaction est réalisée aisément au contact de fils de platine faiblement incandescents (Dixon, Coquillon) ⁽⁶⁹⁵⁻⁶⁹⁶⁾, ou encore mieux au contact de la mousse de platine, où elle peut devenir totale à 150° après trente heures (Maquenne) ⁽⁶⁹⁷⁾.

L'oxyde manganéux MnO décompose l'eau au rouge, avec mise en liberté d'hydrogène et formation d'oxyde brun Mn³O⁴ (Regnault) ⁽⁶⁹⁸⁾. Il en est de même de l'oxyde uraneux UO², qui donne l'oxyde vert U³O⁶ (Regnault) ⁽⁶⁹⁸⁾. Les sels chromeux, qui ne sont pas tout à fait neutres, (liquesurs bleues obtenues en réduisant l'alun de chrome au moyen de

Monatsh. Chem. **6**-495-1885. — ⁽⁶⁸⁴⁾ DE GIRARD. C. R. **56**-258-1865. — ^(684 bis) CROSS et HIGGINS. Chem. N. **39**-130-1879. — ⁽⁶⁸⁵⁾ BÖHM. Monatsh. Chem. **3**-224-1882. — ⁽⁶⁸⁶⁾ SENDERENS. B. Soc. Chim. (5)-**6**-806-1891. — ⁽⁶⁸⁷⁾ H. MOISSAN. C. R. **114**-617-1892. — ⁽⁶⁸⁸⁾ VIGOUROUX. B. Soc. Chim. (5)-**13**-616-1895. — ⁽⁶⁸⁹⁾ GLADSTONE et TRIBE. Proc. Roy. Soc. **20**-218-1872. — ⁽⁶⁹⁰⁾ GLADSTONE. Chem. N. **43**-34-1881. — ⁽⁶⁹¹⁾ ROCQUES. Monit. Scientif. (5)-**10**-911-1880. — ⁽⁶⁹²⁾ NAUMANN et PISTOR. Ber. Chem. Gesell. **18**-1647-1885. — ⁽⁶⁹³⁾ H. LUGGIN. Chem. Centr. Bl. 1295-1898. — ⁽⁶⁹⁴⁾ HOITSEMA. Z. Ph. Chem. **25**-686-1897. — ⁽⁶⁹⁵⁾ DIXON. J. Chem. Soc. **49**-94-1885. — ⁽⁶⁹⁶⁾ COQUILLON. C. R. **88**-1204-1879. — ⁽⁶⁹⁷⁾ MAQUENNE. B. Soc. Chim. (2)-**39**-508-1885. — ⁽⁶⁹⁸⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. **62**-349-1856. — ⁽⁶⁹⁹⁾ BERTHELOT. C. R.

zinc et d'acide chlorhydrique, ou en dissolvant de l'acétate chromeux dans l'acide chlorhydrique) s'oxydent peu à peu aux dépens de l'eau, en dégageant de l'hydrogène (Berthelot) ⁽⁶⁹⁹⁻⁷⁰⁰⁾. Il en est de même du cobaltocyanure de potassium ⁽⁷⁰¹⁾.

L'eau se combine, par addition, avec une multitude de composés pour donner des corps, désignés sous le nom générique d'hydrates, qui sont fréquemment solubles dans un excès d'eau. Les oxydes des métalloïdes fournissent ainsi des corps présentant des propriétés acides très intenses : ainsi l'anhydride sulfurique, l'anhydride phosphorique s'unissent à l'eau avec une grande énergie, en dégageant beaucoup de chaleur, pour donner l'acide sulfurique, l'acide métaphosphorique, qui se transforme ensuite lentement en acide orthophosphorique par union avec une nouvelle molécule d'eau. Il en est de même de l'anhydride borique, qui donne l'acide borique $B(OH)^3$. Les oxydes alcalins et alcalino-terreux se combinent vivement avec l'eau, pour donner des bases puissantes ; l'oxyde de magnésium MgO fixe directement une molécule d'eau en donnant la base $Mg(OH)^2$.

Un grand nombre de composés métalliques, chlorures, bromures, iodures, sels, s'unissent à l'eau pour donner des hydrates cristallisés, dans lesquels l'eau se trouve quelquefois faiblement retenue et peut se dégager spontanément, à la température ordinaire, ou à chaud. Cette eau est fréquemment désignée sous le nom d'eau de cristallisation ; mais elle est en réalité unie au sel anhydre par une véritable combinaison chimique, et tous les degrés se rencontrent, depuis les hydrates très instables dissociés sous les influences les plus légères, comme celui de chlorure de sodium, $NaCl \cdot 2H^2O$, qui ne peut plus subsister déjà à la température ordinaire, jusqu'aux hydrates qui ne peuvent être détruits sans dislocation complète de la molécule, comme le chlorure hydraté de magnésium, que la dessiccation complète dédouble en acide chlorhydrique et magnésie.

Le peroxyde d'azote Az^2O^4 réagit violemment sur l'eau, en donnant de l'acide nitrique et de l'acide azoteux instable, qui se détruit en acide azotique et oxyde azotique gazeux.

L'eau réagit sur beaucoup de chlorures de métalloïdes, chlorures de phosphore, d'arsenic, de soufre, de bore, de silicium, pour former de l'acide chlorhydrique, en même temps que les acides issus du métalloïde : une action similaire est exercée sur les chlorures d'acides organiques, tels que le chlorure acétique. L'eau détruit immédiatement les sulfures de bore, de silicium, d'aluminium, et même de magnésium, avec production d'acide borique, de silice, d'alumine, de magnésic, et dégagement d'acide sulfhydrique ⁽⁷⁰²⁾. Les séléniures de bore, de silicium, d'aluminium se comportent de même, en dégageant de l'hydrogène sélénié ⁽⁷⁰³⁾.

127-24-1898. — ⁽⁷⁰⁰⁾ R. PETERS. Z. Ph. Chem. 26-195-1808. — ⁽⁷⁰¹⁾ R. PETERS. Chem. Pharm. Centr. Bl. 39-695. — ⁽⁷⁰²⁾ FRENZ. An. Ch. Ph. (5)-38-524-1855. — ⁽⁷⁰³⁾ P. SABATIER.

L'eau agit sur certains phosphures métalliques, par exemple celui de calcium préparé au four électrique, en donnant de l'hydrogène phosphoré gazeux pur (II. Moissan). Il en est de même avec divers siliciures, tels que celui de magnésium qui fournit de l'hydrure de silicium spontanément inflammable.

Elle attaque un grand nombre de carbures métalliques, en formant les oxydes hydratés correspondants, et dégageant un hydrocarbure du même type que le carbure. Les carbures de sodium, potassium, lithium, calcium, baryum, strontium ^(704 & 709), fournissent de l'acétylène pur. Les carbures d'aluminium (Moissan) ⁽⁷¹⁰⁾ et de glucinium (Lebeau) ⁽⁷¹¹⁾ produisent lentement du méthane pur. Le carbure de manganèse dégage un mélange de méthane et d'hydrogène ⁽⁷¹²⁾. Les carbures d'uranium, de cæsium, d'yttrium, etc., donnent simultanément plusieurs hydrocarbures (Moissan) ⁽⁷¹⁵⁾.

L'eau agit, soit à la température ordinaire, soit à 100° ou au-dessus, sur les dérivés issus de l'ammoniaque, par voie de substitution, tels que les azotures normaux, alcalins ou alcalino-terreux, les amidures métalliques, les amides issus des divers oxacides, les imides, les nitrites : il y a régénération d'ammoniaque.

Les hydrures métalliques alcalins ou alcalino-terreux sont vivement détruits par l'eau, avec dégagement abondant d'hydrogène (voy. p. 46). Les composés organométalliques, qui dérivent des métaux très oxydables, sont souvent décomposés immédiatement au contact de l'eau : par exemple le zinc méthyle fournit de suite de l'hydrate zincique et du méthane.

Un grand nombre de sels métalliques sont détruits progressivement, plus ou moins vite, par l'action de l'eau, avec production de sel plus basique, fréquemment insoluble, et mise en liberté d'acide libre, dont la présence arrête la décomposition. Ainsi le nitrate neutre de bismuth fournit le sous-nitrate insoluble.

Cette action progressive de l'eau n'est parfois accomplie que lentement : c'est ce qui a lieu avec les éthers-sels, qui se scindent partiellement en alcool et acide correspondants ; la réaction rapide à chaud est très lente à la température ordinaire, la limite pouvant n'être atteinte qu'après plusieurs années (Berthelot). C'est par une action similaire que les composés très nombreux dans les végétaux, désignés sous le nom de *glucosides*, sont dédoublés par l'eau, avec mise en liberté de glucose.

On a donné le nom générique d'*hydrolyse* à cette scission progressive d'une molécule, effectuée par l'action de l'eau. Elle est produite beaucoup plus aisément par l'eau contenant en dissolution une certaine dose d'acide fort, chlorhydrique ou sulfurique.

C. R. **112**-1000-1891 ; **113**-132-1891. — ⁽⁷⁰⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-**9**-385-1866. — ⁽⁷⁰⁸⁾ MATIGNON. C. R. **124**-775-1897. — ⁽⁷⁰⁹⁾ MOISSAN. C. R. **118**-501-1894 et Le four électrique p. 284 ; B. Soc. Chim. (5)-**17**-260-1897. — ⁽⁷⁰⁷⁾ WEGHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-220-1862. — ⁽⁷⁰⁸⁾ MAQUENNE. An. Ch. Ph. (6)-**28**-257-1893. — ⁽⁷⁰⁹⁾ H. MOISSAN. Les carbures métall. Congrès de Ch. pure. 52-1900. — ⁽⁷¹⁰⁾ MOISSAN. C. R. **119**-16-1894. — ⁽⁷¹¹⁾ LEBEAU. C. R. **121**-496-1895 ; B. Soc. Chim. (3)-**13**-1065-1895. — ⁽⁷¹²⁾ MOISSAN. B. Soc. Chim. (3)-**15**-871-1896. — ⁽⁷¹³⁾ MOISSAN. B. Soc. Chim. (3)-**17**-12-1897 ; (3)-**15**-1272-1896. — ⁽⁷¹⁴⁾ J.

L'étude physique des solutions aqueuses des composés métalliques, hydrates alcalins, chlorures, bromures, sels en général, révèle que l'eau exerce sur ces matières une véritable hydrolyse d'une nature spéciale, qui est d'autant plus complète que la liqueur est plus étendue et que la température est plus haute : elles sont séparées en *ions*, fragments de molécules, possédant des charges électriques spéciales, et dont le nombre est en relation immédiate avec la conductibilité électrolytique de la dissolution.

Composition de l'eau. — La composition de l'eau en poids a, depuis la découverte de sa nature, donné lieu à un grand nombre de travaux : elle a été établie soit par l'analyse de l'eau, dont une quantité connue était, par décomposition, séparée en ses éléments (électrolyse de l'eau, méthode de Lavoisier et Meunier par le fer au rouge), soit par synthèse d'une certaine quantité d'eau, à partir de quantités connues des composants. C'est aux méthodes synthétiques que se rattachent les recherches les plus précises; elles ont été résumées dans l'histoire de l'hydrogène, comme servant à établir la valeur exacte de son poids atomique (page 57). On a indiqué que 16 gr. d'oxygène sont unis à 2^{gr},02 d'hydrogène.

La composition en volumes fut trouvée par Gay-Lussac et de Humboldt, qui annoncèrent que l'eau est formée exactement de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. Les travaux plus exacts, effectués récemment sur ce sujet, ont montré que le rapport des volumes combinés n'est pas exactement égal à 2, mais un peu plus grand et voisin de 2.00257 (Thomsen)⁽⁷¹⁴⁾. Scott a donné 2.00247, Morley a indiqué 2.00268. La loi de Gay-Lussac n'est pas absolument rigoureuse, c'est une loi limite qui ne s'appliquerait qu'à des gaz absolument parfaits.

Poids moléculaire. — La mesure exacte de la densité de la vapeur d'eau a montré qu'elle correspond exactement à la molécule $H^2O = 18^{\text{gr}},02$.

Dans l'état liquide, la valeur de la molécule paraît différente, et plus condensée : cela résulte d'un grand nombre de faits dans lesquels l'eau présente, par rapport à la généralité des liquides, certaines anomalies qui ne sont compatibles qu'avec une condensation moléculaire.

1° D'après la loi de Trouton, le quotient de la chaleur moléculaire de vaporisation d'un liquide, par sa température absolue d'ébullition, est une constante voisine de 20,5. Pour l'eau, on trouve encore 25,9, valeur supérieure, qui indique, puisque la vapeur existe à l'état de molécules normales, que le liquide est à l'état de molécules plus condensées^(715 et 716).

2° Le point d'ébullition de l'eau a une valeur plus élevée que ne l'indiqueraient les prévisions, par analogie avec les autres liquides^(717, 718 et 719). L'eau, homologue inférieur de l'oxyde de méthyle $(CH^3)^2O$ qui bout

THOMSEN. Z. anorg. Chem. 12-1-1896. — (715) DE HEEN. B. Ac. Belg. (5)-9-281. — (716) VAN

à -25° , devrait bouillir à -65° ; elle bout à 100° , parce que sa molécule est condensée.

Dans la série des hydrures de la famille de l'oxygène, les hydrogènes sulfuré, sélénié, telluré sont gazeux, tandis que le premier, l'eau, est liquide, alors que son origine, à partir de l'oxygène le plus volatil des éléments du groupe, ferait prévoir qu'il sera plus difficile à liquéfier que l'acide sulfhydrique.

3° On est théoriquement conduit à admettre que le volume moléculaire d'un liquide à une température T éloignée de son point critique, peut être calculé par la formule :

$$V = \frac{11,4 T_c}{P_c (2 T_c - T)}$$

T_c représentant la température critique, P_c la pression critique en atmosphères. Le calcul, fait pour l'eau liquide à 16° , indique un volume moléculaire 25,1 au lieu de 18; c'est la conséquence d'une condensation moléculaire de l'eau liquide, condensation analogue à celle que présentent aussi à l'état liquide les alcools et les acides gras (D. Berthelot) ⁽⁷²⁰⁾.

4° Ph. GUYE a désigné, sous le nom de *coefficient critique*, le rapport de la température critique absolue à la pression critique absolue, rapport qui doit être proportionnel au volume du liquide au zéro absolu, et il a indiqué que ce coefficient peut être calculé pour les diverses molécules, en ajoutant les coefficients propres de chaque atome ^(721 et 722). En faisant ainsi le calcul pour la molécule d'eau, on trouve 2,01, alors que la valeur du rapport est en réalité $\frac{358 + 273}{195}$ ou 3,2, quantité qui est plus grande, ce qui indique une condensation de la molécule.

5° La mesure du poids moléculaire, par cryoscopie ou ébullioscopie, dans les dissolvants non hydroxylés, tels que les hydrocarbures, le chloroforme, le sulfure de carbone, conduit à admettre pour l'eau, aussi bien que pour les alcools, une molécule condensée et sensiblement double de la molécule normale ⁽⁷²³⁾.

6° Comme on l'a indiqué (page 248), Ramsay et Shields ont trouvé que le rapport de la variation d'énergie superficielle moléculaire, à la variation de température, est plus petit que le nombre 2,12 qui est sa valeur moyenne pour les liquides dont la molécule n'est pas condensée. On en déduit que la condensation moléculaire est :

A	0°	1,71
A	20°	1,64
A	40°	1,58
A	60°	1,52
A	100°	1,40
A	120°	1,29

T'HOFF, Leçons Chim. Phys. 3-55. — ⁽⁷¹⁷⁾ VERNON, Chem. N. 64-54-1891. — ⁽⁷¹⁸⁾ NERNST, Theoret. Chem. 512. — ⁽⁷¹⁹⁾ VAN T'HOFF, Leçons Chim. Phys. (3)-50. — ⁽⁷²⁰⁾ D. BERTHELOT, C. R. 128-606-1899. — ⁽⁷²¹⁾ Ph. GUYE, J. de Phys. (2)-9-312-1890. — ⁽⁷²²⁾ VAN T'HOFF, Leçons Chim. Phys. 3-44. — ⁽⁷²³⁾ VAN T'HOFF, Leçons Chim. Phys. 2-56. — ⁽⁷²⁴⁾ J. THOMSEN, Therm. Untersucht. 3-181-1882;

ce qui indique que l'eau liquide est formée par un mélange de molécules H^2O et de molécules doubles H^4O^2 , celles-ci étant d'autant moins nombreuses que la température est plus haute ⁽⁷²⁴⁾.

7° Par l'étude des chaleurs que dégage l'hydratation des sels, Thomson a constaté que les molécules d'eau se fixent fréquemment deux par deux, et il considère ce fait comme une conséquence de sa double molécule à l'état liquide ⁽⁷²⁴⁾.

Récemment Röntgen a émis l'opinion que l'eau liquide est une solution non saturée de molécules de glace dans des molécules d'eau. De Coppet, en partant de cette hypothèse, a cherché à calculer, d'après le coefficient de dilatation de l'eau, la proportion de molécules de glace, et il a conclu qu'entre 0° et 50°, il y aurait 50 pour 100 de molécules de glace. En s'appuyant sur les déterminations de Ramsay et Shields sur l'énergie superficielle de l'eau, et admettant $(H^2O)^2$ pour la molécule d'eau liquide, $(H^2O)^8$ pour la molécule d'eau solide, Witt est arrivé à la même conclusion ⁽⁷²⁵⁾. Au sujet de la constitution de la molécule d'eau, voyez aussi Brühl ⁽⁷²⁶⁾.

Dosage. — La vapeur d'eau est facilement absorbée à la température ordinaire, par diverses substances : anhydride phosphorique, chlorure de calcium anhydre, acide sulfurique concentré, sulfate de sodium ou sulfate de cuivre anhydres, dont l'augmentation de poids peut servir à évaluer sa quantité exacte. La présence de traces d'eau dans un liquide organique peut être reconnue par le blanchissement du sulfate de cuivre anhydre blanc placé au contact de ce liquide, ou par le précipité blanc auquel donne lieu le mélange avec une solution limpide d'alcoolate de baryum. On peut également se servir avec avantage, pour reconnaître l'eau dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme, de carbure de calcium, qui fournit de suite de l'acétylène, facile à reconnaître (P. Yvon, Vitoli) ⁽⁷²⁷⁾.

Le dosage de l'eau, dans beaucoup de substances, peut être réalisé par la simple dessiccation de ces matières, à froid dans le vide sec, ou à chaud dans une étuve, ou au rouge dans un creuset : la perte de poids fournit la quantité d'eau. Si le corps est oxydable, dans ces conditions, on devra opérer dans un courant de gaz sec incapable d'agir chimiquement sur lui : hydrogène, anhydride carbonique, ou azote. La méthode n'est évidemment applicable qu'autant que la dessiccation, pratiquée comme il vient d'être dit, ne peut entraîner le départ de matières volatiles autres que la vapeur d'eau, telles que de l'ammoniaque, de l'anhydride carbonique, de l'acide chlorhydrique, etc.

Applications. — L'eau joue, dans la nutrition des animaux et des végétaux, un rôle capital, sur lequel il est inutile d'insister. Son emploi

Ber. Chem. Gesell. 18-1088-1885. — ⁽⁷²⁵⁾ H. WITT. Öfver. af Kongl. Vet. Acad. Förh. 65-1900. — ⁽⁷²⁶⁾ J.-W. BRÜHL. Ber. Chem. Gesell. 28-2866-1895. — ⁽⁷²⁷⁾ D. VIOLI. Boll. Chim. Farm.

est universel, comme dissolvant, dans les réactions chimiques. A cause de la grandeur de sa chaleur spécifique, de sa chaleur de fusion et de volatilisation, l'eau est très employée comme agent thermique, soit pour la réfrigération, sous forme de glace ou d'eau liquide, soit, au contraire, pour le chauffage sous forme de vapeur. La force élastique de la vapeur d'eau est la base du fonctionnement des machines à vapeur.

BIOXYDE D'HYDROGÈNE $H^2O^2 = 54,02$

(Eau oxygénée) H : 5,93 ; O : 94,06

Historique. — Le bioxyde d'hydrogène ou *eau oxygénée* a été découvert par Thénard en 1818 : en faisant agir du bioxyde de baryum sur divers acides, sulfurique, azotique, arsénique, phosphorique, acétique, il avait obtenu des liqueurs, qu'il crut d'abord être des produits suroxygénés des divers acides, mais qu'il ne tarda pas à reconnaître comme renfermant un oxyde supérieur d'hydrogène, doué de propriétés oxydantes énergiques, et se dédoublant par la chaleur en eau et oxygène (728).

Etat naturel. — La présence du bioxyde d'hydrogène dans l'air atmosphérique et dans l'eau de pluie a été annoncée par Schönbein et confirmée par d'autres chimistes (729 à 733) ; au contraire, elle a été niée par Houzeau (734), qui ne réussit à la constater, ni dans l'eau de pluie naturelle, ni dans des eaux de pluie artificielles destinées à dissoudre le produit contenu dans l'atmosphère. Schöne, par une longue série d'observations, est arrivé à établir que l'atmosphère renferme, normalement, du bioxyde d'hydrogène, sans doute à l'état gazeux, et il en a évalué la dose à 0^{sr},00000000407 par litre d'air (735). Ces résultats ayant été contestés par Ilosvay de Ilosva, qui attribue aux oxydes de l'azote tous les effets que l'on rapporte au bioxyde d'hydrogène et à l'ozone (736), Schöne a fait de nouvelles expériences, qui l'ont conduit à maintenir ses conclusions (737). Le bioxyde d'hydrogène est généralement contenu dans l'eau de pluie (126 fois sur 130), et dans la neige (17 fois sur 29) ; la dose y est de 0^{mg},04 à 1 milligramme par litre. Il n'y en a pas dans la rosée ou le givre. La quantité est plus forte en été, et elle augmente quand le temps est chaud et clair. Le maximum au mois de juillet est constaté entre midi et 4 heures : il y en a moins pendant la nuit. Les pluies fines en renferment moins que celles à grosses gouttes.

37-257-1898. — (728) FARADAY, An. Ch. Ph. 8-366-1818. — (729) SCHÖNBEIN, N. Rép. Pharm. 18-364-1869. — (730) SCHMIDT, J. prakt. Chem. 107-60-1869. — (731) STRUVE, C. R. 68-1551-1869 ; J. prakt. Chem. 107-503-1869. — (732) MEISSNER, Jahresb. 126-1863. — (733) GÖPPELSRÖDER, J. prakt. Chem. (2)-4-139-389. — (734) HOUZEAU, C. R. 66-514-1868 ; 70-519, 1870. — (735) EM. SCHÖNE, Ber. Chem. Gesell. 7-1693-1874 ; 10-482-561-574-1028-1877 ; 12-546-1879 ; 13-1503-1880. — (736) ILOSWAY DE ILOSVA, B. Soc. Chim. (3)-2-377-666-754-1889 ; Ber. Chem. Gesell. 27-920-1894. — (737) EM. SCHÖNE, Ber. Chem. Gesell. 26-5011-1895 ; 27-

Schöne pense que la lumière solaire est le principal facteur de cette production. Les radiations solaires la fourniraient, d'après Bach, pendant l'action chlorophyllienne que les plantes exercent sur l'anhydride carbonique. Ce dernier, sous l'influence de la lumière, se décomposerait en présence de l'eau, en donnant de l'aldéhyde méthylique, point de départ des hydrates de carbone des végétaux, et de l'acide percarbonique $\text{CO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$ selon la formule :



L'acide percarbonique se détruirait aussitôt en donnant de l'anhydride carbonique, et de l'eau oxygénée, détruite en majeure partie en oxygène et eau ⁽⁷³⁸⁾. Le même auteur aurait pu constater la présence d'eau oxygénée dans les plantes vertes. Les réactions effectuées par les oxydases, dans les tissus végétaux, donnent, d'après Bach et Chodat, naissance à une certaine dose de bioxyde d'hydrogène ⁽⁷³⁹⁾. L'existence d'eau oxygénée, dans les sèves végétales, avait été signalée depuis longtemps par divers observateurs ^(740 à 743), mais Bellucci n'a pu l'y déceler par le réactif chromique ⁽⁷⁴⁴⁾, et ces observations se rattachent aux réactions spéciales que produisent les oxydases renfermées dans les tissus des végétaux (voy. p. 211); il en est de même pour celles que fournissent les sucs animaux ^(745 et 746).

Préparation. — On prépare l'eau oxygénée en faisant agir un acide sur un peroxyde métallique dont le type se rattache au bioxyde d'hydrogène, savoir : bioxyde de baryum, bioxyde de sodium ou de potassium, dans lesquels le groupe O^2 intervient comme bivalent. Le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb ne fournissent pas de bioxyde d'hydrogène. Le bioxyde de baryum est le plus employé, et il y a avantage à l'employer sous la forme d'hydrate $\text{BaO}^2, 8\text{H}^{\cdot}\text{O}$, que l'on obtient immédiatement en humectant d'eau le bioxyde anhydre pulvérisé, et agitant fréquemment, pendant quelque temps.

L'acide employé pour attaquer le bioxyde peut être l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide hydrofluosilicique, ou même l'anhydride carbonique en présence d'eau ^(746 et 747). Tous ces acides, sauf l'acide chlorhydrique, fournissent un sel de baryum insoluble, et donnent du premier coup une solution de bioxyde d'hydrogène, où existe seulement une petite proportion de l'un des facteurs de la réaction, bioxyde ou acide.

1° Du bioxyde de baryum pulvérisé (12 grammes) et réduit en pâte par un peu d'eau, est ajouté peu à peu, en agitant, à de l'acide chlorhydrique dilué, refroidi à 0° (20 grammes d'acide fumant pour 200

1235-1894. — ⁽⁷³⁸⁾ BACH. Ber. Chem. Gesell. 27-540-1894. — ⁽⁷³⁹⁾ A. BACH et R. CHODAT. Ber. Chem. Gesell. 35-2466-1902. — ⁽⁷⁴⁰⁾ PH. DE CLERMONT. C. R. 80-1591-1875. — ⁽⁷⁴¹⁾ GRIESMAYER. Ber. Chem. Gesell. 9-855-1876. — ⁽⁷⁴²⁾ SCHÖNBEIN. Jahrb. 179-1868. — ⁽⁷⁴³⁾ WÜRSTER. Ber. Chem. Gesell. 20-2954-1887. — ⁽⁷⁴⁴⁾ BELLUCCI. Gazzet. Chim. Ital. 8-392-1878; Ber. Chem. Gesell. 12- 156-1879. — ⁽⁷⁴⁵⁾ WÜRSTER. Ber. Chem. Gesell. 19-3206-1886. — ⁽⁷⁴⁶⁾ DUPREY. C. R. 55-756-1862. — ⁽⁷⁴⁷⁾ BALARD. C. R. 55-758-1862. — ⁽⁷⁴⁸⁾ THIÉBARD. An.

grammes d'eau). Quand la dissolution est opérée, sans effervescence, on verse, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré, pour précipiter la baryte, jusqu'à ce que le sulfate de baryte se dépose rapidement dans la liqueur claire. On ajoute, de même, une nouvelle dose de 12 grammes de bioxyde en pâte, et l'on précipite de nouveau par un léger excès d'acide sulfurique, puis on filtre. On recommence les mêmes manipulations jusqu'à ce qu'on ait employé environ 100 grammes de bioxyde : après la dernière addition de bioxyde on ajoute 2 à 3 grammes d'acide phosphorique concentré, qui détermine la séparation de flocons de silice et de phosphates d'aluminium, de fer et de manganèse, provenant des impuretés du bioxyde. Après filtration, on rend la liqueur légèrement alcaline par un peu d'eau de baryte, on filtre. On neutralise l'excès de baryte par l'acide sulfurique, et l'on ajoute assez de sulfate d'argent pour précipiter la baryte et l'acide chlorhydrique du chlorure de baryum : quand la précipitation est finie, la liqueur s'éclaircit tout d'un coup. On filtre, puis l'on évapore dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré. On arrive ainsi facilement à un liquide capable de dégager 250 fois son volume d'oxygène. Pour atteindre une concentration plus avancée, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique, qui déterminent un dépôt de silice, et l'on remet dans le vide après décantation. On peut ainsi arriver à une eau oxygénée visqueuse, capable de dégager, par sa destruction, 475 fois son volume d'oxygène, et qui est du bioxyde d'hydrogène sensiblement pur (Thénard) ⁽⁷⁴⁸⁾.

Ce procédé est long et pénible, et il est préférable de préparer des solutions pures et étendues de bioxyde d'hydrogène, dont la concentration sera faite par des méthodes purement physiques.

2° Les solutions diluées d'eau oxygénée sont préparées facilement en traitant l'hydrate de bioxyde de baryum, soit par l'acide sulfurique dilué au cinquième (Thomsen) ⁽⁷⁴⁹⁾, soit par l'acide fluorhydrique, qui fournit du fluorure de baryum insoluble (Pelouze, Hanriot) ⁽⁷⁵⁰⁾. La bouillie épaisse de bioxyde de baryum hydraté est attaquée par l'acide fluorhydrique dans un vase en plomb, maintenu vers 40°; après agitation, on laisse déposer le fluorure de baryum, et l'on décante la liqueur claire, qui doit être encore acide et qui contient la majeure partie des impuretés de l'oxyde. On ajoute, à saturation, du bioxyde de baryum, qui détermine la précipitation des oxydes de fer et d'alumine. Après filtration, on verse un peu d'acide sulfurique pour précipiter la baryte qui est encore en dissolution. On arrive ainsi très facilement à une eau oxygénée à 8 volumes, que l'on pourra concentrer.

Pour l'emploi de l'acide phosphorique dans la préparation, voir Lindner ^(751, 752 et 753).

Ch. Ph. (2)-11-209-1819; 50-80-1852. — ⁽⁷⁴⁹⁾ J. THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 7-75-1874. — ⁽⁷⁵⁰⁾ HANRIOT. C. R. 100-57-172-1885; B. Soc. Chim. (2)-43-468-1885. — ⁽⁷⁵¹⁾ LINDNER. Monit. Scientif. (3)-5-818-1875. — ⁽⁷⁵²⁾ DAVIS. Chem. N. 39-221-1879. — ⁽⁷⁵³⁾ MASON.

3° On peut également se servir des peroxydes alcalins. Osann⁽⁷⁵⁴⁾ et Hoffmann⁽⁷⁵⁵⁾ avaient conseillé l'emploi du peroxyde de potassium, traité par l'acide tartrique, ou par l'acide hydrofluosilicique. De Forcrand a indiqué comme source commode d'eau oxygénée, l'hydrate cristallisé de bioxyde de sodium, qui se conserve facilement, et donne, avec l'acide chlorhydrique concentré (5 molécules par litre), une solution assez riche de bioxyde d'hydrogène mêlée, il est vrai, de chlorure de sodium⁽⁷⁵⁶⁾.

4° L'industrie prépare des solutions étendues de bioxyde d'hydrogène titrant de 2,3 à 3,5 pour 100 (10 à 15 volumes), qui sont fournies à des prix peu élevés. Elles contiennent généralement des sels dissous, particulièrement des sels de baryum, et des traces des acides chlorhydrique, sulfurique, oxalique qui ont servi à la préparation^(757 et 758). Ce sont des matières premières commodes pour obtenir le bioxyde d'hydrogène en solution concentrée ou pur. Wollfenstein a fait observer que les conditions nécessaires à la stabilité du produit sont l'absence de corps à réaction alcaline, de sels de métaux lourds, et aussi de particules solides même sans action chimique propre⁽⁷⁵⁹⁾. Il faut donc à la fois purifier et concentrer l'eau oxygénée commerciale.

α. La purification peut être réalisée partiellement par un traitement à l'éther. L'eau oxygénée à 3 pour 100 est additionnée jusqu'à réaction alcaline de carbonate de sodium, qui précipite les oxydes lourds et l'alumine; après filtration, on ajoute 10 à 12 fois son volume d'éther, et l'on agite ensemble pendant 3 à 5 minutes. La solution étherée neutre est décantée, et distillée au bain-marie, pour enlever l'éther. L'eau oxygénée qui demeure est suffisamment purifiée pour pouvoir être concentrée (Nagel, Schiloff)^(760 et 761).

La concentration peut être effectuée soit par congélation, soit par évaporation, soit par distillation fractionnée.

β. En soumettant à plusieurs congélations successives de l'eau oxygénée à 3 pour 100, au moyen de mélanges de glace et de sel, ou à l'aide de chlorure de méthyle, on sépare de la glace, et on peut arriver à de l'eau oxygénée à 18 pour 100 (Hanriot)⁽⁷⁶⁰⁾.

γ. L'eau oxygénée faible à 3 pour 100, chauffée en vase ouvert sur un bain-marie, dégage de la vapeur d'eau, sans perte notable de bioxyde d'hydrogène, tant que la proportion de ce dernier n'est pas devenue trop grande. D'après Wollfenstein, on peut ainsi obtenir, sans pertes excessives, un produit à 20 pour 100 de bioxyde. L'évaporation peut être continuée utilement au bain-marie, sous pression réduite : en opérant sous 68 millimètres, on peut atteindre, avec un rendement presque total, de l'eau oxygénée à 50 pour 100. A partir de ce moment, la volatilisation

Pharm. J. (3)-11-704-1880. — ⁽⁷⁵⁴⁾ OSANN. Chem. Centr. Bl. 97-1862. — ⁽⁷⁵⁵⁾ C. HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 136-188-1865. — ⁽⁷⁵⁶⁾ DE FORCRAND. C. R. 129-1246-1899. — ⁽⁷⁵⁷⁾ A. NICOLLE. Monit. Scientif. (4)-15-576-1901. — ⁽⁷⁵⁸⁾ ARTH. Monit. Scientif. (4)-15. 435-1901. — ⁽⁷⁵⁹⁾ R. WOLFFENSTEIN. Ber. Chem. Gesell. 27-3307-1894. — ⁽⁷⁶⁰⁾ W. NAGEL. Pharm. Zeit. 43-556-1898. — ⁽⁷⁶¹⁾ P. SCHILOFF. J. Soc. Ch. Russe. 5-1893. — ⁽⁷⁶²⁾ J.-W. BRÜHL.

du bioxyde est considérable, et la concentration ne peut plus être utilement poursuivie que par distillation fractionnée⁽⁷⁶⁹⁾. Wolffenstein conseille de traiter par l'éther, pour la purifier, l'eau oxygénée à 45-55 pour 100 ainsi obtenue : l'évaporation de l'éther donne un produit plus riche voisin de 74 pour 100.

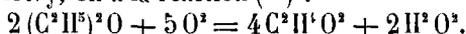
δ. L'eau oxygénée concentrée, obtenue comme il vient d'être dit, est soumise sous pression réduite à une distillation fractionnée. Il convient d'éviter le plus possible, dans l'appareil, la présence d'aspérités aiguës (Brühl)⁽⁷⁶²⁾. De l'eau oxygénée à 75,5 pour 100, distillée sous la pression de 65 millimètres, a fourni 2 fractions, l'une passant de 71° à 81°, et formée d'eau oxygénée à 44 pour 100, l'autre passant de 81° à 85° et constituée par de l'eau oxygénée à 90,5 pour 100. La perte en bioxyde, par décomposition pendant l'opération, n'a pas dépassé le dixième. En reprenant la deuxième fraction et la distillant de nouveau sous 65 millimètres, on obtient une fraction, qui passe de 84° à 85°, et où la proportion de bioxyde atteint 99,5 pour 100. Le produit ainsi obtenu par distillation est absolument pur, toutes les impuretés, non volatiles, n'ayant pas distillé. Pour préparer de petites quantités de bioxyde, on peut soumettre de suite l'eau oxygénée commerciale à 5 pour 100 à la distillation fractionnée (Wolffenstein)⁽⁷⁶⁹⁾. On arrive rapidement à du bioxyde d'hydrogène pur à 99,5 pour 100.

Formation. — 1° Pendant les oxydations lentes. — Les oxydations lentes réalisées par l'oxygène ou par l'air, en présence de l'eau, donnent toujours naissance à une certaine proportion de bioxyde d'hydrogène. Il s'en forme dans l'oxydation spontanée de l'hydrure de palladium en présence d'eau acidulée⁽⁷⁶⁵⁻⁷⁶⁴⁾ : l'eau pure ne convient pas⁽⁷⁶⁵⁾. Il se produit un peu de bioxyde d'hydrogène, en même temps que de l'ozone, dans l'oxydation lente du phosphore humide⁽⁷⁶⁶⁻⁷⁶⁷⁾ : il s'en forme dans l'oxydation spontanée à l'air humide, du zinc, ou des amalgames de zinc, de plomb, de palladium (Traube)⁽⁷⁶⁸⁻⁷⁶⁹⁾. En agitant à l'air de l'amalgame de zinc avec de l'acide sulfurique alcoolisé, on produit des proportions assez grandes de bioxyde d'hydrogène⁽⁷⁷⁰⁾. Le cuivre, le magnésium, l'étain, laissés à l'air au contact de solutions alcalines, l'aluminium au contact d'ammoniaque, fournissent un peu d'eau oxygénée⁽⁷⁷¹⁾ : il en est de même du zinc, au contact d'un lait de chaux⁽⁷⁷²⁾, etc.

Dans la décoloration, par oxydation, que l'ozone exerce sur le sulfate d'indigo, il y a production d'un peu de bioxyde d'hydrogène^(401 et 440).

Ber. Chem. Gesell. 28-2847-1895. — ⁽⁷⁶⁵⁾ LEEDS. Pharm. J. (5)-11-1068-1880. — ⁽⁷⁶⁴⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 16-123-1883. — ⁽⁷⁶³⁾ BAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 16-2146-1885. — ⁽⁷⁶⁶⁾ C. ENGLER et NASSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 154-215-1870. — ⁽⁷⁶⁷⁾ KINGZETT. Chem. N. 40-96-1879. — ⁽⁷⁶⁸⁾ M. TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 15-659, 2421 et 2434-1882; 26-1471-1895. — ⁽⁷⁶⁹⁾ C. ENGLER et W. WILD. Ber. Chem. Gesell. 30-1669-1897. — ⁽⁷⁷⁰⁾ VON LUSTIG. Chem. Centr. Bl. 1420-1887. — ⁽⁷⁷¹⁾ KAPPEL. Arch. der Pharm. (5)-20-574-1882; (5)-24-897-1886. — ⁽⁷⁷²⁾ TRAUBE. Chem. Centr. Bl. 64-1890; Ber. Chem. Gesell. 18-1887-1885. —

L'éther ordinaire (oxyde d'éthyle), agité à l'air, avec de l'eau, fournit une certaine dose d'eau oxygénée qui se dissout dans l'eau. La formation n'a pas lieu, à la lumière diffuse, si l'éther est tout à fait pur, mais elle se produit assez rapidement sous l'action directe des rayons solaires (Dunstan et Dymond) ⁽⁷⁷⁵⁾ : il y a formation d'acide acétique, et d'après Richardson et Fortey, on a la réaction ⁽⁷⁷⁶⁾ :



En agitant l'éther avec de l'eau et de l'air ozonisé, la réaction est beaucoup plus intense : l'eau se charge d'une proportion notable de bioxyde d'hydrogène, et le procédé peut être regardé comme réalisant une transformation régulière de l'ozone en eau oxygénée ^(777 à 781).

D'après Berthelot, l'ozone agit avec production préalable de peroxyde d'éthyle, qui se détruit ensuite au contact de l'eau, en alcool et bioxyde d'hydrogène (voy. p. 232).

Le térébenthène et les autres terpènes, agités avec de l'eau et de l'air, s'oxydent avec formation simultanée d'une certaine dose de bioxyde d'hydrogène ⁽⁷⁸²⁾. Il en est de même du phénol ⁽⁷⁸³⁾, sous l'influence de la lumière solaire (rayons les plus réfringents).

2° Pendant les combustions vives. — La plupart des combustions de gaz, réalisées en présence de l'eau, donnent lieu à la production d'un peu de bioxyde d'hydrogène. La flamme d'hydrogène dans l'air ou l'oxygène, celle de l'oxygène dans l'hydrogène, l'explosion du gaz tonnant en fournissent ⁽⁷⁸⁴⁻⁷⁸⁵⁾. Un moyen commode d'observation consiste à étaler sur la surface d'eau froide, ou encore mieux sur celle d'un fragment de glace, la flamme qu'on veut expérimenter : avec l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le gaz d'éclairage, le cyanogène, l'eau fournit les réactions du bioxyde d'hydrogène ^(786 à 788).

5° Dans l'électrolyse de l'eau acidulée. — Les propriétés oxydantes que possède l'eau recueillie autour de l'électrode positive, dans l'électrolyse de l'eau acidulée d'acide sulfurique, avaient été constatées par un grand nombre de savants, qui en attribuaient la cause à une formation de bioxyde d'hydrogène ^(789 à 795). Berthelot a montré qu'elle était due surtout à la production d'acide persulfurique ⁽⁷⁹⁴⁾ : la formation de celui-ci est, toutefois, accompagnée d'une certaine production de bioxyde d'hydrogène, facile à caractériser par la réaction chromique. Il paraît se

⁽⁷⁷⁵⁾ DUNSTAN et DYMOND. Chem. N. **61**-257-1890 ; J. Chem. Soc. **57**-988-1890. — ⁽⁷⁷⁶⁾ A. RICHARDSON et E.-C. FORTÉY. J. Chem. Soc. **69**-1352-1896. — ⁽⁷⁷⁷⁾ SCHÖNBEIN. Jahresh. **101**-1866. — ⁽⁷⁷⁸⁾ VON BABO. Jahresh. **155**-1865. — ⁽⁷⁷⁹⁾ KINGZETT. Jahresh. **249**-1880. — ⁽⁷⁸⁰⁾ BERTHELOT. C. R. **92**-895-1881. — ⁽⁷⁸¹⁾ BECHNER. Ber. Chem. Gesell. **18**-576-1885. — ⁽⁷⁸²⁾ KINGZETT. J. Chem. Soc. (2) **13**-210-1875. — ⁽⁷⁸³⁾ A. RICHARDSON. J. Soc. Chem. Ind. **12**-415-1895. — ⁽⁷⁸⁴⁾ STRUTE. B. Acad. Petersbourg. **15**-325. — ⁽⁷⁸⁵⁾ SCHÜLLER. An. Ph. Chem. Wied. **15**-292-1882. — ⁽⁷⁸⁶⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. **22**-2714-1889. — ⁽⁷⁸⁷⁾ DIXON. Chem. N. **49**-94-1884. — ⁽⁷⁸⁸⁾ C. ENGLER. Ber. Chem. Gesell. **33**-1169-1900. — ⁽⁷⁸⁹⁾ MEIDINGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **88**-57-1853. — ⁽⁷⁹⁰⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-621-1854. — ⁽⁷⁹¹⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. **65**-161-1845. — ⁽⁷⁹²⁾ HOFFMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **132**-607-1867. — ⁽⁷⁹³⁾ RUNDSPADEN. An. Ph. Chem. Pogg. **151**-306-1874. — ⁽⁷⁹⁴⁾ BERTHELOT. C. R. **86**-71-1878. — ⁽⁷⁹⁵⁾ It-

produire toujours par l'électrolyse d'acides plus concentrés que $\text{SO}^4 \text{H}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}$. La destruction, par l'eau, des acides persulfuriques peut fournir une certaine dose d'eau oxygénée⁽⁷⁹⁵⁾.

Propriétés physiques. — Le bioxyde d'hydrogène anhydre se présente sous la forme d'un liquide incolore, sirupeux, qui mouille le verre plus facilement que l'eau. D'après Spring, examiné en couche assez épaisse, il possède une coloration bleu verdâtre, plus intense que celle de l'eau⁽⁷⁹⁶⁾. La densité est : 1,450 (Thénard), 1,4996 (Spring)⁽⁷⁹⁶⁾, 1,458 (à 0°) (Brühl)⁽⁷⁶²⁾.

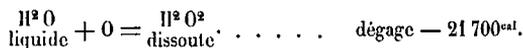
Il ne se solidifie pas à — 50°. Pourtant, d'après Stœdel⁽⁷⁹⁷⁾, de l'eau oxygénée renfermant 95-96 pour 100 de bioxyde se congèle dans le mélange d'éther et de neige carbonique. En portant dans le même bioxyde liquide refroidi un petit fragment du solide blanc ainsi obtenu, on détermine la production de beaux cristaux prismatiques incolores qui, débarrassés d'eau mère, fondent à — 2°.

Le bioxyde d'hydrogène possède, à la température ordinaire, une tension de vapeur appréciable, d'où résulte une odeur rappelant un peu celle de l'acide azotique (Hanriot) : abandonné à l'air, il se vaporise en totalité. Il bout régulièrement vers 69° sous 26 mm., vers 85° sous 65 mm. (Brühl, Wollfenstein)^(759 et 762).

Il se dissout dans l'eau, en toutes proportions, avec un léger dégagement de chaleur, qui a été évalué par de Forcrand à 460^{cal} par molécule $\text{H}^2 \text{O}^2$. L'examen des chaleurs de dissolution des solutions concentrées, conduit à prévoir l'existence d'un hydrate $\text{H}^2 \text{O}^2, \text{H}^2 \text{O}$, qui serait formé avec un dégagement de chaleur de 200^{cal} à 300^{cal}⁽⁷⁹⁸⁾. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther ordinaire, insoluble dans les éthers de pétrole, qui sont sans action sur lui. L'indice de réfraction est pour la raie D à 20°, 4, égal à 1,406 (Brühl)^(763 et 799).

Pour la tension superficielle, voyez Spring⁽⁷⁹⁶⁾.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du bioxyde d'hydrogène a été déterminée par Berthelot qui a trouvé les nombres suivants⁽⁸⁰⁰⁾ :



D'après la chaleur de dissolution indiquée ci-dessus, on déduit :



et d'après la chaleur de formation de l'eau :



CHAZZ. An. Ph. Chem. Wied. **31**-912-1887. — ⁽⁷⁹⁶⁾ W. SPRING. B. Ac. Belg. (5)-**29**-365-1895.
 — ⁽⁷⁹⁷⁾ W. STÖDEL. Z. angew. Chem. **15**-642-1902. — ⁽⁷⁹⁸⁾ DE FORCRAND. C. R. **130**-1620-1900.
 — ⁽⁷⁹⁹⁾ G. CAURARA. Gazzet. Chim. Ital. **22**-2-541-1892. — ⁽⁸⁰⁰⁾ BERTHELOT. C. R. **90**-531-1880;

Favre et Silbermann⁽⁸⁰¹⁾ ont indiqué des valeurs un peu différentes, — 25 450^{cal} pour la première réaction; Thomsen a trouvé — 25 059^{cal}, ce qui conduirait pour la dernière à + 44 600^{cal} ⁽⁸⁰²⁾.

Destruction spontanée. — Le bioxyde d'hydrogène étant produit avec absorption de chaleur à partir de l'oxygène et de l'eau, on s'explique bien l'instabilité de ce composé, qui tend à se détruire spontanément en eau et oxygène libre. La décomposition du bioxyde d'hydrogène, bien pur, n'a lieu que très lentement à la température ordinaire : conservé en tube scellé ou dans un vase ouvert à paroi lisse, à l'abri des poussières de l'air, du bioxyde d'hydrogène titrait encore après cinquante jours, 99,5 pour 100, et n'avait subi qu'une décomposition tout à fait négligeable (Brühl)⁽⁷⁶²⁾. La destruction est beaucoup plus grande au contact de corps à grande surface, présentant des aspérités. Ainsi le verre pilé détermine une décomposition tumultueuse; il est impossible de filtrer sur un tampon d'amiante du bioxyde d'hydrogène anhydre : la destruction se produit avec dégagement de chaleur, et peut amener une explosion; de même avec un tampon de papier ou de coton. On peut au contraire le filtrer à travers du fulmi-coton (Brühl).

Les solutions aqueuses sont stables à froid, quand elles sont pures, et ne contiennent ni corps à réaction alcaline, ni sels de métaux lourds, ni particules solides d'alumine ou de silice (Wollfenstein)⁽⁷⁵⁹⁾. La lumière vive accélère la décomposition⁽⁸⁰³⁻⁸⁰⁴⁾. L'élévation de température agit de même, d'autant plus que la concentration est plus grande. Wollfenstein a trouvé que si l'on chauffe à 80°, en tubes scellés, des solutions de bioxyde d'hydrogène, la décomposition pendant deux heures est pour 100 :

Dans une solution à	0,5 pour 100.	...	3,1
—	à 48	—	17,5
—	à 68,1	—	26

La présence des acides ne diminue pas la stabilité du bioxyde d'hydrogène (Böttger)⁽⁸⁰⁵⁾, et au contraire elle l'augmenterait dans une certaine mesure⁽⁸⁰⁶⁾, peut-être seulement en empêchant l'influence des vapeurs ammoniacales du laboratoire, ainsi que cela a lieu pour le bisulfure d'hydrogène (Sabatier)⁽⁸⁰⁷⁾. D'après Kingzett, le mélange à l'eau oxygénée d'une petite proportion d'éther, d'alcool, de glycérine, de camphre, d'acide camphorique, d'acide acétique, de chloroforme (à raison de 1 pour 100), accroîtrait la stabilité de ce composé⁽⁸⁰⁷⁻⁸⁰⁸⁾.

Au contraire, un grand nombre de corps exercent sur le bioxyde d'hydrogène une action destructive, qui est une véritable catalyse, parce qu'elle n'est pas proportionnelle au poids de ces corps, et qu'une petite

An. Ch. Ph. (5)-6-210-1875. — ⁽⁸⁰¹⁾ FAVRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-36-22-1852. — ⁽⁸⁰²⁾ J. THOMSEN. Thermochem. Unters. 1-57-1882. — ⁽⁸⁰³⁾ DOWNER et BLUNT. Nature 20-521-1879. — ⁽⁸⁰⁴⁾ R.-F. D'ARCY. Ph. Mag. (6)-3-42-1901. — ⁽⁸⁰⁵⁾ BÖTTGER. Polyt. J. Dingler 209-157-1875. — ⁽⁸⁰⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 90-897-1880. — ⁽⁸⁰⁷⁾ P. SABATIER. B. Soc. Chim. (2)-44-109-1885. — ⁽⁸⁰⁸⁾ KINGZETT. J. Soc. Chem. Ind. 3-1890. — ⁽⁸⁰⁹⁾ DAVIS. Chem. N. 49-220-

quantité de ces matières peut détruire une masse indéfinie de bioxyde. Ce sont surtout des corps solides, qui agissent d'autant plus énergiquement qu'ils sont plus divisés et présentent une plus grande surface. La mousse et le noir de platine, et le bioxyde de manganèse sont particulièrement actifs, et leur introduction dans l'eau oxygénée pure détermine une violente explosion. L'or ou l'argent, en poudre, produisent un effet semblable, et il en est de même des mousses de palladium, d'osmium, de rhodium, du charbon divisé, et aussi, quoique à un degré moindre, du plomb, du bismuth, du manganèse, du mercure, du cuivre, du nickel, du cobalt et du cadmium en poudre. La même propriété appartient au plus haut degré aux oxydes de cobalt et de plomb, aux hydrates de magnésium et de nickel, à la potasse et à la soude : les oxydes ferrique, cuivrique, la magnésie, l'oxyde de bismuth agissent plus faiblement. L'action a lieu plus lentement encore avec le bioxyde de baryum, la silice, l'oxyde de zinc, l'acide titanique et de nombreux sels métalliques, carbonates, chlorures, sulfates alcalins et surtout alcalino-terreux, etc. (Thénard)⁽⁸¹⁰⁾. La fibrine possède une activité destructive très puissante, et il en est de même des tissus bien lavés provenant du poumon, des reins, de la rate. L'albumine et la gélatine n'agissent pas.

La plupart de ces substances solides ne paraissent pas modifiées dans leur nature, et conservent indéfiniment leur puissance catalytique.

L'action du platine s'exerce même dans des solutions très diluées de bioxyde. Mais il suffit de traces de substances, comme le chlorure mercurique, l'acide cyanhydrique, pour détruire immédiatement cette activité : un millionième de molécule d'acide cyanhydrique par litre arrête tout effet; ce sont de véritables poisons pour ce ferment minéral comme ils le seraient pour des ferments organisés (Bredig et Müller)^(811 à 814). L'or colloïdal, ou précipité, ne produit pas d'action sur l'eau oxygénée neutre ou acide, mais il détruit catalytiquement l'eau oxygénée alcaline, et son efficacité est encore appréciable quand la dose de métal s'abaisse à 0^m8,0005 par centimètre cube de liquide. Quand on accroît cette proportion, la vitesse de destruction augmente rapidement. Le sulfure de sodium ou l'acide cyanhydrique, à très petites doses, arrêtent la catalyse; au contraire l'addition de chlorure mercurique est plutôt favorable, sans doute parce qu'il y a précipitation de mercure métallique, qui est lui-même un agent actif de catalyse (Bredig et Reinders)⁽⁸¹⁵⁾.

L'influence énorme qu'exerce sur ces décompositions catalytiques l'acidité ou l'alcalinité de la liqueur montre que le phénomène est dû à la formation temporaire d'un produit d'oxydation instable engendré aux dépens du bioxyde d'hydrogène, et très rapidement destructible en oxygène et corps actif régénéré. La présence de composés oxydés est souvent aisée à constater, particulièrement dans le cas de l'argent^(815, 816, 816).

1884. — (810) THÉNARD. *Ann. Ch. Ph.* (2)-9-441-1818; 10-114-535-1819; 11-85-1819. — (811) G. BREDIG et MÜLLER. *Z. ph. Chem.* 31-158-1899. — (812) G. BREDIG et IKEDA. *Z. Ph. Chem.* 37-1-1901. — (813) G. BREDIG et REINDERS. *Z. Ph. Chem.* 37-525-1901. — (814) A.

L'eau oxygénée étant fréquemment à l'état de solution sursaturée d'oxygène, l'introduction d'un corps aéré à grande surface détermine le dégagement du gaz dissous en excès, et il en résulte une effervescence immédiate⁽⁸¹⁸⁾ qui ne se continue pas dans le cas où le corps poreux est inerte, mais se poursuit, au contraire, s'il est doué d'une action catalytique, et son intensité est proportionnelle à l'étendue de la surface où cette action a lieu. Une lame de platine poli n'agit que faiblement sur le bioxyde d'hydrogène concentré : mais il suffit que sa surface soit rugueuse pour provoquer un vif dégagement d'oxygène.

Les corps catalytiques, employés à l'état de solutions aqueuses, potasse, soude, sels divers, se comportent comme à l'état solide, et exercent, sur le bioxyde d'hydrogène, une action qui est hors de proportion avec leur poids.

Réactions chimiques. — Le plus grand nombre des réactions du bioxyde d'hydrogène se rattachent à sa destruction en eau et oxygène, destruction qui a pour conséquence, soit l'oxydation, soit, dans certains cas, la réduction d'un corps voisin. Mais il peut aussi exercer une fonction chimique régulière, et doit être regardé comme un véritable acide faible, où l'hydrogène est remplaçable par des métaux, et qui peut également fournir, avec les acides, des anhydrides mixtes possédant des propriétés acides. Tous les corps, ainsi obtenus, peuvent être considérés comme dérivant du type bioxyde d'hydrogène $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$, comme les oxacides et les bases hydratées dérivent du type eau $\text{H} - \text{O} - \text{H}$. Le bioxyde d'hydrogène pur concentré rougit le tournesol avant de le décolorer (Hanriot)⁽⁷²⁰⁾, (Wollfenstein)⁽⁷⁸⁹⁾.

On peut donc ramener à 3 cas les réactions du bioxyde d'hydrogène :

1^{er} cas. — Il se détruit en réduisant le corps antagoniste ;

2^e cas. — Il se détruit en oxydant le corps voisin à la manière d'oxygène libre ou d'ozone.

3^e cas. — Il fournit avec le corps antagoniste un composé spécial se rattachant au type bioxyde d'hydrogène.

Le premier cas se rencontre dans l'action du bioxyde d'hydrogène sur diverses substances oxydantes, telles que l'acide permanganique. Il y a réduction simultanée des deux corps, avec dégagement d'oxygène fourni à la fois par tous les deux. La cause doit sans doute être recherchée dans la formation d'un peroxyde d'hydrogène, issu de l'action de la matière oxydante sur le bioxyde, ce peroxyde, instable, se détruisant très vite en eau et oxygène libre.

Le second cas est réalisé dans l'action sur l'anhydride sulfureux, qui est, comme par l'ozone, changé en acide sulfurique, et dans une multitude d'actions oxydantes exercées sur des substances minérales ou organiques.

Le troisième cas se rencontre dans l'action sur l'acide sulfurique, qui

S. LOEWENHART et J.-H. KASTLE. Am. Chem. J. 29-597-1905. — ⁽⁸¹⁵⁾ FAIRLEY. J. Chem. Soc. 1-1877. — ⁽⁸¹⁶⁾ BERTHELOT. B. Soc. Chim. (2)-34-155-1880; An. Ch. Ph. (5)-21-146-1880. — ⁽⁸¹⁸⁾ GERNEZ. C. R. 63-886-1866. — ⁽⁸¹⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-21-170-1880. — ⁽⁸²⁰⁾ MAC

donne naissance à de l'acide persulfurique, sur l'acide molybdique, qui se change en acide permolybdique, et dans une multitude de formations similaires qui ont permis récemment d'isoler un grand nombre de peracides et de peroxydes.

Les halogènes, chlore, brome, iode, agissent peu sur l'eau oxygénée : pourtant, d'après Fairley⁽⁸¹⁵⁾, il y a production d'hydracide et mise en liberté d'oxygène. Le sélénium est oxydé avec production d'acide séléni-que; l'arsenic fournit de l'acide arsénique, sans dégagement d'oxygène. Le charbon la décompose catalytiquement, sans oxydation apparente, mais un mélange de poudre de charbon et de bioxyde de manganèse prend feu dans l'eau oxygénée pure. Il en est de même d'un mélange de bioxyde de manganèse et de magnésium en poudre (Stædel)⁽⁷⁹⁷⁾. Le zinc s'oxyde lentement. Le tungstène et surtout le molybdène pulvérisent s'oxydent en acides tungstique et molybdique : ce dernier peut donner lieu à une inflammation. Le fer réduit n'a à peu près aucune action (Stædel).

L'argent en poudre provoque rapidement la catalyse de l'eau oxygénée, et on admettait autrefois qu'il n'éprouvait lui-même aucun changement chimique. D'après Berthelot, il est partiellement oxydé et transformé en oxyde Ag^4O^3 , soluble dans les acides avec dégagement d'oxygène. Cet oxyde réagit de suite sur l'eau oxygénée selon la formule : $\text{Ag}^4\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}^2 = 2\text{Ag}^3\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$, et l'oxyde instable Ag^3O^5 se détruit immédiatement : $2\text{Ag}^3\text{O}^5 = \text{Ag}^4\text{O}^3 + 3\text{O}$. L'oxyde Ag^4O^3 est ainsi régénéré et peut recommencer indéfiniment la même action destructive⁽⁸¹⁹⁻⁸²⁰⁾.

L'ozone est détruit par l'eau oxygénée, qui est elle-même réduite à l'état d'oxygène et d'eau (1^{er} cas de réactions)^(821 à 823).

L'acide bromhydrique est oxydé avec mise en liberté de brome; de même l'acide chlorhydrique dégage du chlore (Lenssen). L'acide iodhydrique est également changé en eau et iode libre (Schönbein).

L'acide sulfhydrique est lentement oxydé avec dépôt de soufre et production d'un peu d'acide sulfurique. L'oxydation est instantanée avec l'hydrogène sélénié⁽⁸²⁴⁾.

L'ammoniaque est oxydée lentement et changée en nitrate et nitrite (Goppelsröder, Carius). En traitant une solution étherée de bioxyde d'hydrogène par un grand excès d'ammoniaque, en solution étherée froide, on obtient, par refroidissement du mélange à -48° , un dépôt cristallin qui est constitué par une combinaison d'eau oxygénée et de bioxyde d'ammonium (NH^4O^2 , H^2O^2 ; ces cristaux se détruisent rapidement à la température ordinaire (Méliokoff et Pissarjewski)⁽⁸²⁵⁾.

L'eau oxygénée réagit à 50° sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, en l'oxydant : il se dégage de l'azote, de l'oxygène, et il y a production d'une certaine quantité d'acide azotique (Tanatar)⁽⁸²⁶⁾.

Isrosch. Z. ph. Chem. (1)-6-15-1902. — ⁽⁸²¹⁾ SCHÖNBEIN. Jahreshb. 59-1859. — ⁽⁸²²⁾ ENGLER et NASSE. Jahreshb. 210-1870. — ⁽⁸²³⁾ SCHÖNE. An. Chem. Pharm. Lieb. 196-259-1879. — ⁽⁸²⁴⁾ CH. FABRE. C. R. 102-705-1886. — ⁽⁸²⁵⁾ P. MELIKOFF et L. PISSARJEVSKI. J. Soc. Ch. Russe 30-475-1898. — ⁽⁸²⁶⁾ S. TANATAR. Ber. Chem. Gesell. 32-244-1899. — ⁽⁸²⁷⁾ LUNGE. Ber. Chem. Gesell. 19-868-

L'acide hypochloreux est réduit par le bioxyde d'hydrogène (réaction du 1^{er} type) (Lunge)⁽⁸²⁷⁾ : $\text{H}^2\text{O}^2 + \text{ClO H} = \text{H}^2\text{O} + \text{HCl} + \text{O}^2$. Le chlorure de chaux, en présence des acides, donne une réaction analogue : il y a dégagement d'une molécule d'oxygène pour chaque molécule d'eau oxygénée employée. La réaction est quantitative et peut servir à doser l'eau oxygénée ou le chlorure de chaux⁽⁸²⁸⁾.

Le bioxyde d'hydrogène est sans action sur les chlorates et perchlorates alcalins, ainsi que sur l'acide perchlorique. L'acide periodique et les periodates se dédoublent par réduction en oxygène et acide iodique ou iodate. Ces derniers ne sont pas en apparence modifiés, mais détruisent violemment l'eau oxygénée selon le mode catalytique. L'acide bromique est réduit à l'état de brome et d'acide bromhydrique avec dégagement d'oxygène (Tanatar)⁽⁸²⁹⁾.

L'oxyde azotique fournit une combinaison qui bleuit fortement le papier amidonné à l'iodure de potassium (Lunge)⁽⁸²⁷⁾.

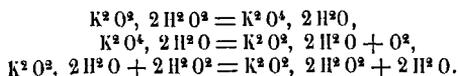
L'acide azoteux est transformé régulièrement en acide azotique ; la réaction est quantitative (Bøyer et Villiger)⁽⁸³⁰⁾.

L'acide sulfureux est oxydé en acide sulfurique sans dégagement d'oxygène. Il en est de même des sulfites, des hyposulfites et des tétrathionates qui sont transformés en sulfates.

L'acide sulfurique concentré, mélangé avec du bioxyde d'hydrogène, donne naissance à l'acide de Caro, dont la constitution est $\text{H O} - \text{O} - \text{S O}^2\text{H}$, et qui peut lui-même, par hydrolyse, engendrer de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique⁽⁸³¹⁻⁸³²⁾.

L'acide arsénieux est transformé en acide arsénique sans perte d'oxygène. Le sulfure d'arsenic réagit très vivement, parfois avec flamme, en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique. Le sulfure d'antimoine donne une réaction semblable.

Les solutions de soude caustique Na O H , traitées par l'eau oxygénée, donnent successivement les deux composés cristallisés peu stables, Na^2O^2 , $8\text{H}^2\text{O}$ et Na^2O^2 , $2\text{H}^2\text{O}^2$, $4\text{H}^2\text{O}$. Les solutions de potasse fournissent une combinaison K^2O^2 , $2\text{H}^2\text{O}^2$ encore plus instable. Ces composés peuvent être regardés comme des sels issus de la fonction acide du bioxyde d'hydrogène⁽⁶³³⁾. Le premier d'entre eux n'est autre que l'hydrate de bioxyde de sodium⁽⁸³⁴⁻⁸³⁵⁾. Schöne, qui a obtenu ces corps à partir de l'eau oxygénée, explique, par leur formation intermédiaire, la destruction catalytique que les alcalis exercent sur ce composé. On aurait successivement :



1886. — (828) ASCHOFF. J. prakt. Chem. **81**-487-1860. — (829) S. TANATAR. Ber. Chem. Gesell. **32**-1015-1899. — (830) A. BEYER et W. VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **34**-755-1901. — (831) A. BEYER et W. VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **33**-124-1900 ; **34**-855-1901. — (832) T. SLATER-PRICE. Ber. Chem. Gesell. **35**-291-1902. — (833) H.-T. CALVERT. Z. ph. Chem. **38**-513-1901. — (834) VERNON HARCOURT. J. Chem. Soc. **15**-1581-1862. — (835) DE FORCRAND. C. R. **129**-4246-

et ainsi de suite ⁽⁸⁵⁶⁾. Les solutions de baryte ou de chaux, traitées sans précautions par le bioxyde d'hydrogène, donnent un précipité de bioxyde hydraté $\text{MO}^2, 8\text{H}^2\text{O}$. En opérant à basse température, avec l'eau de baryte, on obtient la formation partielle du composé cristallisé $\text{BaO}^2, \text{H}^2\text{O}^2$, très instable, qui se dissocie déjà à 0° avec dégagement d'oxygène en donnant le premier composé (Schöne) ⁽⁸⁵⁵⁾, Berthelot ⁽⁸⁵⁷⁾.

Le bioxyde d'hydrogène, mis en présence, d'hydrate de zinc, le transforme en bioxyde de composition variable et peu stable (Thenard) ⁽⁸⁵⁸⁾ (de Forcrand) ⁽⁸⁵⁹⁾. Il en est de même avec les hydrates de magnésium et de cadmium (Kuriloff) ⁽⁸⁴⁰⁾. Le chlorure de cadmium fournit, avec l'eau oxygénée concentrée à 90 pour 100, un précipité de cristaux soyeux feuilletés (Stœdel) ⁽⁷⁹⁷⁾.

L'hydrate cuivrique bleu, mis au contact d'eau oxygénée faible, devient verdâtre, puis jaune par transformation en bioxyde instable, qui serait CuO^2H^2 (Thénard, Weltzien, Bayley) ⁽⁸⁴¹⁾. En solution alcaline, l'oxyde cuivrique serait au contraire, d'après Schönbein, réduit à l'état d'oxyde cuivreux, tandis que ce dernier, en solution acide, fournit l'oxyde cuivrique.

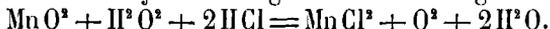
L'hydrate stanneux est changé régulièrement en hydrate stannique, sans perte d'oxygène.

Les sels ferreux sont amenés à l'état de sels ferriques par le bioxyde d'hydrogène en solution neutre ou acide (Weltzien); au contraire, en liqueur alcaline, l'hydrate ferrique ainsi que le ferrate de potassium sont réduits et ramenés à l'état d'oxyde ferreux.

D'après Bayley, l'hydrate cobalteux est transformé en peroxyde noir. L'hydrate de nickel n'est pas modifié; au contraire le sesquioxyde est réduit à l'état d'hydrate nickeleux ⁽⁸⁴¹⁾.

Le sous-nitrate de bismuth, traité par l'eau oxygénée un peu alcaline et légèrement chauffée, se change en anhydride bismuthique jaune brunâtre; il en est de même avec l'hydrate bismuthique; la réaction est quantitative ⁽⁸⁴²⁾.

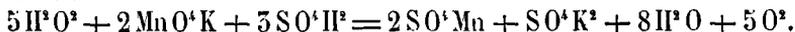
Selon le cas, le bioxyde d'hydrogène se comporte différemment vis-à-vis des oxydes de manganèse. En liqueur alcaline ou neutre, l'hydrate manganeux est transformé en bioxyde de manganèse qui provoque aussitôt, sans se modifier, la destruction catalytique de l'eau oxygénée. Le bioxyde de manganèse anhydre ou hydraté, introduit dans une solution neutre ou alcaline de bioxyde d'hydrogène, le décompose rapidement par simple catalyse (p. 269); mais en liqueur très acide, il y a en même temps réduction du bioxyde de manganèse en sel manganeux :



Le sesquioxyde de manganèse se comporte de même en liqueur acide, tandis que dans les solutions neutres ou alcalines, il passe à l'état de

1890. — ⁽⁸⁵⁶⁾ EM. SCHÖNE. An. Chem. Pharm. Lieb. **192**-257-1878; **193**-241-1878. — ⁽⁸⁵⁷⁾ BERTHELOT. C. R. **90**-354-1880; An. Ch. Ph. (5)-**21**-153-1880. — ⁽⁸⁵⁸⁾ THÉNARD. An. Ch. Ph. (2)-**9**-55-1818. — ⁽⁸⁵⁹⁾ DE FORCRAND. C. R. **134**-601-1902. — ⁽⁸⁴⁰⁾ KURILOFF. Chem. Centr. Bl. **1**-420-1890. — ⁽⁸⁴¹⁾ BAYLEY. Ph. Mag. (5)-**7**-126-1879. — ⁽⁸⁴²⁾ K. HASEBROEK. Ber. Chem. Gesell.

bioxyde, qui produit ensuite la catalyse (Schöne) ⁽⁸⁴⁵⁾. D'après Weltzien, une solution neutre de permanganate de potassium est réduite à l'état de potasse et de bioxyde de manganèse hydraté qui continue la catalyse de l'eau oxygénée existant encore dans la liqueur. En solution sulfurique ou nitrique, il y a, sans aucun précipité, production de sel manganoux, avec dégagement d'une quantité d'oxygène, égale à la totalité de celui que contient la molécule du bioxyde d'hydrogène décomposé. On a exactement :



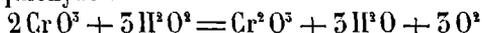
La réaction est quantitative et utilisable pour le dosage de l'eau oxygénée ou du permanganate ⁽⁸⁴⁴⁾. D'après Berthelot, le permanganate oxyde le bioxyde d'hydrogène, en donnant un peroxyde H^2O^3 , qui se détruit aussitôt en dégageant O^2 . En faisant le mélange des deux dissolutions d'eau oxygénée et de permanganate préalablement refroidies à -12° , la décoloration se produit sans dégagement appréciable d'oxygène : le peroxyde H^2O^3 incolore qui serait ainsi produit se décompose quand la liqueur se réchauffe ⁽⁸⁴⁶⁾. D'après Bach, il se formerait, dans ces conditions, un tétroxyde d'hydrogène H^2O^4 ⁽⁸⁴⁶⁾. Cette manière de voir a été combattue par Bøyer et Villiger, par Armstrong et par Ramsay : selon ces savants, même à -16° , il y aurait dégagement de la majeure partie de l'oxygène, et la portion, qui serait maintenue dans la liqueur, le serait par suite de formation d'acide persulfurique, peu attaqué par le permanganate ^(847 à 849). D'après Traube, l'hydrogène du bioxyde H^2O^2 serait oxydé par le permanganate, tandis que les deux atomes d'oxygène deviennent libres. Berthelot a conclu, d'études thermiques, que le mélange incolore d'eau oxygénée et de permanganate contient réellement une matière instable, qui doit être un peroxyde d'hydrogène ⁽⁸⁵⁰⁾. Voir aussi Bach ⁽⁸⁵¹⁾.

Le sesquioxyde de chrome, en liqueur alcaline, est transformé par l'eau oxygénée en chromate (Lenssen) ⁽⁸⁵²⁻⁸⁵³⁾.

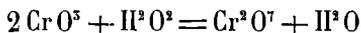
Les solutions neutres ou acides d'acide chromique, traitées par l'eau oxygénée étendue, donnent une coloration bleue intense, qui ne tarde pas à disparaître avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de chrome ou d'un de ses sels (Barreswill, Schönbein) ⁽⁸⁵⁴⁻⁸⁵⁵⁾ : la dose d'oxygène dégagé est de 3 ou 4 atomes d'oxygène par molécule d'acide chromique, selon que ce dernier ou l'eau oxygénée se trouve en excès (Brodie) ⁽⁸⁵⁶⁾, Berthelot ⁽⁸⁵⁷⁾. Le composé bleu pourrait être regardé

20-215-1887. — ⁽⁸⁴⁵⁾ E. SCHÖNE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **196**-58-1879. — ⁽⁸⁴⁴⁾ ENGEL. *B. Soc. Chim.* (5)-**6**-17-1891. — ⁽⁸⁴³⁾ BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (5)-**21**-176-1880. — ⁽⁸⁴⁶⁾ A. BACH. *Ber. Chem. Gesell.* **33**-1506-3111-1900. — ⁽⁸⁴⁷⁾ A. BØYER et V. VILLIGER. *Ber. Chem. Gesell.* **33**-2488-1900. — ⁽⁸⁴⁸⁾ H. E. ARMSTRONG. *Proc. Chem. Soc.* **16**-154-1900. — ⁽⁸⁴⁹⁾ W. RAMSAY. *Proc. Chem. Soc.* **17**-197-1901. — ⁽⁸⁵⁰⁾ BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (7)-**22**-433-1901. — ⁽⁸⁵¹⁾ A. BACH. *Ber. Chem. Gesell.* **35**-158-1902. — ⁽⁸⁵²⁾ LENSSEN. *J. prakt. Chem.* **81**-276-1860. — ⁽⁸⁵³⁾ MARTINON. *B. Soc. Chim.* (2)-**45**-862-1886. — ⁽⁸⁵⁴⁾ BARRESWILL. *C. R.* **16**-1085-1843; *An. Ch. Ph.* (5)-**20**-364-1847. — ⁽⁸⁵⁵⁾ SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **81**-276-1860. — ⁽⁸⁵⁶⁾ BRODIE. *Proc. Roy. Soc.* **11**-442-1861. — ⁽⁸⁵⁷⁾ BERTHELOT. *C. R.* **108**-24-157-477-1889. — ⁽⁸⁵⁸⁾ MOISSAN. *C. R.*

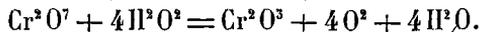
comme un oxyde perchromique Cr^2O^7 (Barreswill, Berthelot). Quand on fait couler l'eau oxygénée dans un excès d'acide chromique, on aurait simplement du sesquioxyde :



tandis que l'acide chromique introduit dans un excès de bioxyde d'hydrogène donnerait successivement :



puis :

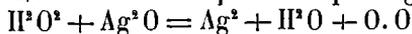


L'apparition du composé bleu est une réaction d'une extrême sensibilité pour indiquer la présence du bioxyde d'hydrogène. L'éther, agité avec le liquide bleu, dissout la combinaison, qui se conserve beaucoup mieux en solution étherée. Celle-ci est toutefois détruite immédiatement par les acides et les bases, par le bioxyde de manganèse, etc. Evaporée à -20° , elle fournit une huile bleu foncé qui se détruit spontanément à la température ordinaire en régénérant l'acide chromique. D'après Moissan, le corps bleu serait le composé $\text{CrO}^3, \text{H}^2\text{O}^2$ ⁽⁸⁵⁸⁾, que l'on peut considérer comme étant $\text{CrO}^3\text{H}-\text{O}-\text{OH}$ analogue de l'acide de Caro (voir p. 272). Wiede, par l'action de l'ammoniaque étherée ou de la potasse alcoolique froide, a obtenu des combinaisons cristallisées, perchromates violets qui seraient $\text{M}\text{CrO}^3, \text{H}^2\text{O}^2$, ou de formule double; l'acide perchromique serait $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CrO}^3 \cdot \text{O} - \text{OH} \\ | \\ \text{O} - \text{CrO}^3 \cdot \text{O} - \text{OH} \end{array}$, son anhydride Cr^2O^6 existerait, avec de l'eau oxygénée libre, dans la solution étherée bleue ⁽⁸⁵⁹⁾.

Quand on mélange de l'eau oxygénée avec des solutions neutres de bichromate de potassium, on obtient une coloration pourpre, due à la production simultanée d'acide perchromique bleu et d'une matière brune qui paraît une combinaison mixte d'acide chromique, de sesquioxyde de chrome et de bioxyde d'hydrogène, corps d'ailleurs instable, dont la formation et la destruction successives permettent d'expliquer la décomposition catalytique que le bichromate exerce sur l'eau oxygénée (Berthelot).

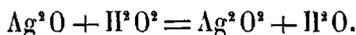
Le protoxyde de plomb est amené par l'eau oxygénée alcaline, à l'état d'oxyde puce PbO^2 , qui continue à la détruire par catalyse. En liqueur acide, le bioxyde de plomb est, au contraire, réduit avec formation de sel de protoxyde de plomb (Schöne) ⁽⁸⁴⁵⁾. Les oxydes de thallium se comportent comme ceux de plomb (Schöne) ⁽⁸⁴⁵⁾. L'oxyde mercurique est réduit en oxyde mercurieux, seulement en solution alcaline.

L'oxyde d'argent Ag^2O possède la propriété de détruire le bioxyde d'hydrogène, en perdant lui-même de l'oxygène; on admettait autrefois qu'il était ramené à l'état d'argent métallique pulvérulent (Thénard) ⁽⁸⁶¹⁾. Brodie pensait que la réaction était représentée par l'égalité :



97-96-1885. — ⁽⁸⁵⁹⁾ O. F. WIEDE. Ber. Chem. Gesell. 30-2178-1897; 31-516-1898. — ⁽⁸⁶¹⁾ THÉNARD. An. Ch. Ph. (2)-9-316-441-1818. — ⁽⁸⁶²⁾ C. BRODIE. Proc. Roy. Soc. 11-442.

la molécule d'oxygène étant formée par 2 atomes, issus l'un de l'eau oxygénée, l'autre de l'oxyde d'argent ⁽⁸⁶²⁾. L'interprétation fournie par Weltzien et Schöne était différente : la molécule d'eau proviendrait d'après eux de l'hydrogène de l'eau oxygénée, uni à l'oxygène de l'oxyde d'argent. Berthelot a montré qu'il ne se forme pas exclusivement de l'argent métallique : d'après l'étude minutieuse qu'il a faite du phénomène; le premier effet serait :



Presque immédiatement, le bioxyde d'argent se détruit soit en argent métallique et oxygène, soit en sesquioxyde Ag^4O^3 . L'argent métallique et le sesquioxyde produisent ensuite la catalyse selon le mécanisme déjà décrit (p. 271) ⁽⁸⁶³⁾.

L'oxyde d'or est réduit par l'eau oxygénée, et revient à l'état de métal divisé, qui continue à la décomposer très activement par catalyse.

Les oxydes d'yttrium, de didyme, de lanthane, de samarium, fournissent par l'action de l'eau oxygénée des oxydes ayant la formule R^4O^9 . La zirconie et l'oxyde de cérium, donnent des peroxydes RO^3 , analogues à l'oxyde pertitanique; la thorine donne un peroxyde R^2O^7 (Clève) ⁽⁸⁶⁴⁻⁸⁶⁵⁾.

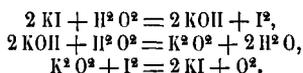
Les sulfures de fer et de cuivre sont oxydés, en sulfates; le sulfure de molybdène est violemment oxydé, avec production d'acides sulfurique et molybdique. Le sulfure de plomb est changé en sulfate blanc. Au contraire, les sulfures de bismuth et d'étain ne sont que peu atteints; ceux d'argent et de mercure, encore moins (Thénard). Le sulfure d'antimoine précipité se dissout dans l'eau oxygénée ammoniacale, en donnant du sulfate d'ammoniaque et de l'antimoniade (Raschig) ⁽⁸⁶⁶⁾.

Le fluorure de potassium peut fournir, avec le bioxyde d'hydrogène, une combinaison cristallisée en longues aiguilles clinorhombiques, stables à 70°, qui contiennent $\text{KF} \cdot \text{H}^2\text{O}^2$ (Tanatar) ⁽⁸⁶⁷⁾.

On a observé depuis longtemps, que les sels haloïdes alcalins et plus particulièrement les iodures exercent, même à faible dose, une action catalytique puissante sur le bioxyde d'hydrogène. Le mécanisme de cette destruction a été extrêmement discuté. D'après quelques auteurs, les produits purs seraient incapables de réagir ^(868 à 871); mais cette manière de voir ne saurait être adoptée, d'après Weltzien et Schöne, même en solutions acides ^(872 à 875). Le bioxyde d'hydrogène pur réagit, même à l'état de vapeur, sur l'iodure de potassium pur, avec mise en liberté d'iode et production de potasse. La réaction n'est pas immédiate, surtout quand les liqueurs sont diluées; elle est beaucoup accélérée par la pré-

1864. — ⁽⁸⁶³⁾ BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (5)-**21**-164-1880; (7)-**11**-217-1897; (7)-**23**-52-1901; (7)-**25**-78-1902. — ⁽⁸⁶⁴⁾ P. T. CLÈVE. *B. Soc. Chim.* (2)-**43**-53-1885. — ⁽⁸⁶⁵⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. *C. R.* **100**-605-1885. — ⁽⁸⁶⁶⁾ RASCHIG. *Ber. Chem. Gesell.* **18**-2743-1885. — ⁽⁸⁶⁷⁾ S. TANATAR. *Z. anal. Chem.* **28**-255-1889. — ⁽⁸⁶⁸⁾ MEISSNER. *Jahresb.* **144**-1863. — ⁽⁸⁶⁹⁾ STRUVE. *Jahresb.* **194**-1869; **188**-1875. — ⁽⁸⁷⁰⁾ LÆW. *Jahresb.* **215**-1870. — ⁽⁸⁷¹⁾ BERTHELOT. *C. R.* **90**-233-1880. — ⁽⁸⁷²⁾ WELTZIEN. *Ann. Ch. Ph.* **59**-103-1860; *B. Soc. Chim.* (2)-**5**-261-1866. — ⁽⁸⁷³⁾ EM. SCHÖNE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **195**-228-1879; *Ber. Chem. Gesell.* **13**-627-1880. — ⁽⁸⁷⁴⁾ E. PÉCHARD. *C. R.* **130**-1705-1900. — ⁽⁸⁷⁵⁾ J. BRODE. *Z. ph. Chem.* **37**-257-1901. —

sence de sulfate de fer et même de sulfate de cuivre. Avec de l'eau oxygénée à plus de 0,2 pour 100, il se produit une vive effervescence; une très faible dose d'iode peut détruire une grande quantité d'eau oxygénée. Cette action catalytique est expliquée par Schöne grâce à la formation temporaire de bioxyde de potassium qui, réagissant sur l'iode, régénère l'iode primitif. On aurait successivement :



Mais le cycle de réactions n'étant pas instantané, surtout en liqueurs diluées, il y aura simultanément une certaine dose des produits intermédiaires formés : potasse, bioxyde de potassium, iode libre, et ces deux derniers donnent lieu à un peu de periodate et d'iodate (Pécharde) ⁽⁸⁷⁴⁾.

La catalyse se produit d'une manière analogue, mais elle est moins rapide avec les bromures alcalins, et moins encore avec les chlorures. La destruction complète, presque instantanée avec l'iodure de potassium, a exigé vingt-deux heures avec le bromure : pendant ce temps, elle n'était accomplie qu'au quart par le chlorure de potassium, au vingtième par le chlorure de sodium (Schöne) ⁽⁸⁷⁵⁾.

Par l'action du bioxyde d'hydrogène sur une solution froide de carbonate de sodium, on obtient la production d'un percarbonate cristallisé $\text{Na}^2 \text{C O}^4 + 1,5 \text{H}^2 \text{O}$: le carbonate de potassium fournit un sel analogue (Tanatar) ⁽⁸⁷⁶⁾. Avec une solution ammoniacale de carbonate d'ammonium, on a de même un percarbonate d'ammonium $\text{C O}^4 (\text{NH}^4)^2 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$ (Kasanetsky) ⁽⁸⁷⁷⁾.

En mélangeant de l'eau oxygénée avec des solutions alcalines d'acide borique, on obtient des perborates cristallisés, tels que $\text{BO}^5 \text{Na} \cdot 4 \text{H}^2 \text{O}$ ⁽⁸⁷⁸⁻⁸⁷⁹⁾.

Les fluoborates donnent lieu à une production analogue de fluoperborates ⁽⁸⁸⁰⁾.

L'acide molybdique et les molybdates fournissent avec l'eau oxygénée une coloration jaune intense ^(881 à 885); elle est due à la formation d'un acide permolybdique fort stable qui a été isolé par Pécharde en même temps que de nombreux sels ⁽⁸⁸⁴⁾ : sa formule est $\text{Mo}^3 \text{O}^6 \text{H}^2$.

L'acide titanique donne lieu à la production semblable de liqueurs orangées, contenant de l'acide pertitanique Ti O^5 , qui peut fournir avec les peroxydes alcalins, des combinaisons solides jaunes telles que $\text{Ti O}^5, 5 \text{H}^2 \text{O}, \text{Na}^2 \text{O}^3$ ^(881, 884 à 889). On obtient d'une manière analogue des

⁽⁸⁷⁶⁾ S. TANATAR. Ber. Chem. Gesell. **32**-1544-1899. — ⁽⁸⁷⁷⁾ P. KASANETSKY. J. Soc. Ph. Ch. Russie **34**-202-1902. — ⁽⁸⁷⁸⁾ P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKI. Ber. Chem. Gesell. **31**-955-1898. — ⁽⁸⁷⁹⁾ S. TANATAR. Z. ph. Chem. **26**-152-1898. — ⁽⁸⁸⁰⁾ P. MELIKOFF et S. LONDRIPANIDZE. Ber. Chem. Gesell. **32**-3349 et 3510-1899. — ⁽⁸⁸¹⁾ SCHÖNE. Z. anal. Chem. **9**-41-1870. — ^(881 bis) WELLER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2592-1882. — ⁽⁸⁸²⁾ WERTHER. Jahresh. **850**-1861. — ⁽⁸⁸³⁾ DENIGÈS. C. R. **110**-1007-1890. — ⁽⁸⁸⁴⁾ E. PÉCHARDE. An. Ch. Ph. (6)-**28**-557-1895. — ⁽⁸⁸⁶⁾ PICCINI. Gazet. Chim. Ital. **12**-151-1882; **13**-57-1885. — ⁽⁸⁸⁷⁾ WELLER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2599-1882. — ⁽⁸⁸⁸⁾ JACKSON. Chem. N. **47**-157-1885. — ⁽⁸⁸⁹⁾ P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKI. Ber.

perlungstates⁽⁸⁹⁰⁾, et des fluoxypervanadates de coloration rouge⁽⁸⁹¹⁾. L'eau oxygénée précipite les sels uraniques alcalinisés en peruranates jaunes, insolubles dans l'alcool, qui peuvent être considérés comme issus d'un oxyde peruranique UO^+ (Fairley)⁽⁸⁹²⁾. Ces sels sont de la forme $UO^+(H^2O^2)^2$, et leur formation est aisée⁽⁸⁹³⁾. En opérant dans des conditions spéciales, on prépare un composé rouge intense (Aloy)⁽⁸⁹⁴⁾.

L'acide ferrocyanhydrique est oxydé par l'eau oxygénée et changé en acide ferricyanhydrique⁽⁸⁹⁵⁾ : au contraire, en liqueur alcaline, le ferricyanure de potassium est réduit à l'état de ferrocyanure.

Le bioxyde d'hydrogène exerce sur les composés organiques un certain nombre d'actions spéciales, différentes des oxydations que produit l'oxygène ou l'ozone. Les alcools monoatomiques ne sont pas atteints; mais les polyalcools, glycol, glycérine, mannite, sont transformés en produits aldéhydiques correspondants, quand on ajoute une certaine proportion de sulfate ferreux, qui sert de support intermédiaire à l'oxygène (Horstmann et Jackson)⁽⁸⁹⁶⁾. Les éthers nitreux sont, à froid, changés en éthers nitriques (Boeyer et Villiger)⁽⁸⁹⁷⁾.

Par action sur le sulfate neutre d'éthyle, l'eau oxygénée à 12 pour 100 peut donner soit le bioxyde mixte d'éthyle et d'hydrogène $C^2H^5.O.OH$, liquide qui bout à 95°, et peut détoner, soit le bioxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2O^2$, liquide incolore peu soluble, qui bout à 65°, et brûle avec détonation (Boeyer et Villiger)⁽⁸⁹⁸⁾.

Par l'action du bioxyde d'hydrogène sur les aldéhydes, on prépare des peroxydes de ces composés; ainsi avec l'aldéhyde benzoïque, il se forme le corps $C^6H^5.CH < \begin{smallmatrix} O-O \\ O-O \end{smallmatrix} > C.H.C^6H^5$, qui fond à 202°, en se détruisant.

La solution éthérée d'eau oxygénée réagit de même sur le chloral en donnant un peroxyde fondant à 22° (Boeyer et Villiger, Nef)⁽⁸⁹⁹⁾.

Le glucose, le lévulose sont oxydés par le bioxyde d'hydrogène en présence de sulfate ferreux, avec production de glucosone⁽⁹⁰⁰⁾.

Les acides organiques, à faible molécule, comme l'acide oxalique, sont brûlés lentement avec production d'anhydride carbonique. L'acide tartrique est changé en acide dihydrooxymaléique, par l'eau oxygénée en présence du sulfate ferreux (Fenton)⁽⁹⁰¹⁾.

Les nitriles subissent une hydratation : le cyanogène fournit de l'oxamide⁽⁹⁰²⁾.

Le benzène est transformé en phénol, puis vers 80°, par action consé-

Chem. Gesell. **31**-953-1898. — ⁽⁸⁹⁰⁾ P. MÉLIKOFF et L. PISSARJEWSKI. J. Soc. Ph. Ch. Russe. **30**-479-1898. — ⁽⁸⁹¹⁾ P. MÉLIKOFF et P. KASANECKI. Z. anorg. Ch. **28**-242-1901. — ⁽⁸⁹²⁾ FAIRLEY. Chem. N. **62**-227-1890. — ⁽⁸⁹³⁾ MÉLIKOFF et PISSARJEWSKI. B. Chem. Gesell. **30**-2902-1897. — ⁽⁸⁹⁴⁾ J. ALOY. B. Soc. Chim. (3)-**27**-755-1902. — ⁽⁸⁹⁵⁾ C. BRODIE. J. Chem. Soc. (2)-I-316-1865. — ⁽⁸⁹⁶⁾ H. J. HORSTMANN-FENTON et H. JACKSON. J. Chem. Soc. (4)-**75**-57-1899. — ⁽⁸⁹⁷⁾ A. BØYER et V. VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **34**-755-1901. — ⁽⁸⁹⁸⁾ A. BØYER et V. VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **33**-5587-1900; **34**-758-1901. — ⁽⁸⁹⁹⁾ A. BØYER et V. VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. **33**-2479-1900. — ⁽⁹⁰⁰⁾ R. S. MORRELL et J. M. CROFTS. J. Chem. Soc. **75**-786-1899. — ⁽⁹⁰¹⁾ FENTON. J. Chem. Soc. **65**-899-1894. — ⁽⁹⁰²⁾ RADZISZEWSKI.

cutive sur ce dernier corps, en hydroquinone, quinone, pyrogallol, acide pyrocatéchique⁽⁹⁰⁵⁾. Avec une solution ammoniacale de phénol, on obtient une coloration bleue due à la production de phénolquinonimide C^6H^5NO (Würster)⁽⁹⁰⁴⁾. Un mélange de phénol, d'hydroxylamine et d'eau oxygénée fournit du nitrosophénol.

L'albumine de l'œuf en solution acidulée par l'acide lactique est rapidement insolubilisée vers 40° : il en est de même du sérum du sang (Würster)⁽⁹⁰⁴⁾. La fibrine catalyse fortement le bioxyde d'hydrogène, sans paraître modifiée (Thénard). Il en est de même du sang (Schönbein, Schmidt).

Propriétés physiologiques. — Le bioxyde d'hydrogène a une saveur âcre un peu amère qui rappelle l'émétique et provoque l'épaississement de la salive. Quand elle est concentrée, elle détermine sur la peau des picotements suivis de l'apparition de boutons blancs qui finissent par disparaître. Elle est toxique et paraît affecter spécialement la moelle épinière, en même temps qu'elle provoque l'élimination de sucre par les urines. La dose mortelle serait de 6^{cc} à 8^{cc} d'eau oxygénée, à 4 pour 100, par kilogramme d'animal⁽⁹⁰⁵⁾. Elle jouit de propriétés antiseptiques assez puissantes (Miquel)⁽⁹⁰⁶⁾.

Caractères et dosage. — Les solutions de bioxyde d'hydrogène dégagent immédiatement de l'oxygène, en milieu acide, avec le permanganate de potassium, le bioxyde de plomb, le bioxyde de manganèse; en milieu neutre, avec les hypochlorites et les hypobromites, avec une solution d'azotate d'argent dans l'ammoniaque, avec le bioxyde de plomb, avec le ferri cyanure de potassium.

L'eau oxygénée peut être décelée par une multitude de réactions colorées dont plusieurs appartiennent aussi à l'ozone et aux oxydes du chlore. Tel est le cas de la réaction sur l'iode de potassium en présence d'amidon (Schönbein), qui est d'une extrême sensibilité et permet de reconnaître 0,000 000 05 de molécule : Traube l'a modifiée en employant de l'iode de zinc additionné d'empois d'amidon et de quelques gouttes de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux⁽⁹⁰⁷⁾. La décoloration de l'indigo en présence de sulfate ferreux est également très sensible, mais non spécifique⁽⁹⁰⁸⁾, et le même reproche peut s'adresser à la méthode qui s'appuie sur la production de bioxyde de plomb, quand on additionne la liqueur à étudier de quelques gouttes d'une solution alcaline de plomb : le précipité, traité par l'acide acétique, colore en bleu l'iode de potassium amidonné (Struve)⁽⁹⁰⁹⁻⁹¹⁰⁾.

Le bioxyde d'hydrogène bleuit immédiatement le mélange de ferri-

Ber. Chem. Gesell. 20-2954-1887. — ⁽⁹⁰⁵⁾ MARTINON. B. Soc. Chim. (2)-43-155-1885. — ⁽⁹⁰⁴⁾ WÜRSTER. Ber. Chem. Gesell. 20-2934-1887. — ⁽⁹⁰⁶⁾ CAPRANICA et COLOSANTI. Ber. Chem. Gesell. 16-1105-1883. — ⁽⁹⁰⁶⁾ MIQUEL. Monit. Scientif. (5)-14-170-1884. — ⁽⁹⁰⁷⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 17-1062-1884. — ⁽⁹⁰⁸⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 92-145-1864. — ⁽⁹⁰⁹⁾ STRUVE. C. R. 58-1551-1864. — ⁽⁹¹⁰⁾ GAWALOWSKI. Chem. Centr. Bl. 750-1890. — ⁽⁹¹¹⁾ E. S. BARRALET.

cyanure de potassium et d'un sel ferrique, par suite de la formation de ferrocyanure (Schönbein, Weltzien). Le ferrocyanure ferreux bleu pâle, que le ferrocyanure donne dans les sels ferreux, est transformé en bleu de Prusse, d'un bleu intense, par des solutions excessivement diluées d'eau oxygénée : 1^{cc} d'une solution contenant 1 partie d'eau oxygénée dans 165 000 parties d'eau donne encore cette réaction (Barralet) ⁽⁹¹¹⁾.

Les réactions qui suivent paraissent absolument spécifiques du bioxyde d'hydrogène. Il fournit une coloration jaune avec la solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré (Schöne) ⁽⁸⁸¹⁾ : la réaction est excessivement sensible.

Une solution aqueuse récente de molybdate d'ammonium à 10 pour 100, additionnée de son volume d'acide sulfurique concentré, fournit, avec l'eau oxygénée, une coloration jaune intense qui disparaît rapidement si on la chauffe avec de l'acide azotique (Denigès) ⁽⁹¹³⁾.

En ajoutant à une solution de nitrate uranique dans l'alcool à 95° quelques gouttes renfermant du bioxyde d'hydrogène, puis des cristaux de carbonate de potassium, on obtient un précipité ou une liqueur rouge qui se rassemble au fond du liquide (Aloy) ⁽⁹¹⁴⁾.

Une solution diluée de bichromate de potassium et d'aniline additionnée d'un peu d'acide oxalique développe avec des traces d'eau oxygénée une coloration rose plus ou moins violacée (Bach) ⁽⁹¹⁵⁾. La réaction est encore plus sensible en remplaçant l'aniline par la diméthylaniline (Ilosvay) ⁽⁹¹⁶⁾.

En portant à l'ébullition, pendant au moins une minute, une solution ammoniacale de métaphénylènediamine, additionnée d'eau oxygénée, on développe une belle coloration bleue qui atteint son maximum après deux minutes d'ébullition et passe au rouge par l'addition de potasse (Denigès) ⁽⁹¹⁷⁾.

En mettant dans un tube quelques centimètres cubes du liquide où l'on recherche le bioxyde d'hydrogène, puis deux ou trois gouttes d'acide sulfurique, une goutte de bichromate de potassium concentré, et 2 cme d'éther, puis agitant, l'éther se colore en bleu (Barreswill) ⁽⁸⁵⁴⁾.

Dosage. — Le dosage se fait très commodément par le permanganate de potassium en solution acidulée par l'acide sulfurique.

Une molécule de bioxyde d'hydrogène décolore exactement 2/5 de molécule de permanganate : l'opération exige que l'eau oxygénée soit suffisamment étendue, et la pratique indique qu'il convient de diluer à $\frac{1}{n}$ si elle est à n volumes d'oxygène.

On peut également faire le dosage rapide en mesurant, à l'aide d'un

Chem. N. 79-156-1899. — ⁽⁹¹⁵⁾ G. DENIGÈS. B. Soc. Chim. (5)-3-797-1890. — ⁽⁹¹⁴⁾ J. ALOY. B. Soc. Chim. (5)-27-734-1902. — ⁽⁹¹³⁾ BACH. Monit. Scientif. (4)-9-184-1895. — ⁽⁹¹⁶⁾ I. ILOSVAY DE ILOVA. Ber. Chem. Gesell. 28-2020-1895. — ⁽⁹¹⁷⁾ DENIGÈS. Précis de Chim. Analyt.

urémètre, le volume d'oxygène qui est fourni par la décomposition complète d'un volume d'eau oxygénée, au contact d'hypobromite de sodium. La moitié du gaz recueilli provient de l'eau oxygénée essayée.

Riche mesure simplement le gaz dégagé par un volume connu d'eau oxygénée acidulé par l'acide sulfurique, au contact de bioxyde de manganèse ^(917 bis).

Constitution. — Le poids moléculaire du bioxyde d'hydrogène évalué par la méthode cryoscopique est voisin de 54 et correspond à la molécule H^2O^2 (Carrara) ^(918 à 920).

On considère généralement la molécule de bioxyde d'hydrogène comme issue de la réunion de deux oxhydriles, c'est-à-dire comme représentée par la formule $HO - OH$.

Traube fait remarquer que le bioxyde d'hydrogène ne prend pas naissance par oxydation de l'eau, mais peut être engendré par oxydation directe de l'hydrogène, et il admet qu'il est constitué par une molécule entière d'oxygène $O = O$, ayant fixé H^2 par ses valences supplémentaires ⁽⁹²¹⁾. Brühl a conclu de l'étude physique du peroxyde d'hydrogène (réfraction, dispersion, constante diélectrique) qu'il ne contient pas d'oxhydriles libres, mais qu'il s'y trouve une liaison triple selon la formule $H - O \equiv O - H$ ⁽⁹²²⁾.

Applications. — Le bioxyde d'hydrogène a reçu des applications industrielles assez importantes. Il est surtout utilisé comme décolorant pour le blanchiment des plumes, des cheveux, des os, de la corne, du bois, de la ramie, des éponges, des huiles ^(923 à 920). On se sert d'eau oxygénée à 3 pour 100, additionnée d'un peu d'acide nitrique ou d'ammoniaque. Le bioxyde d'hydrogène peut être appliqué au blanchiment du coton, et le résultat est meilleur en présence de magnésic, sans doute par suite de la formation d'un peroxyde intermédiaire (Prudhomme) ⁽⁹³⁰⁾.

On l'a proposé pour enlever le chlore, le chlorure de chaux, ou l'anhydride sulfureux, que retiennent les tissus blanchis par ces agents (Lunge ⁽⁹³¹⁾), pour éliminer l'hyposulfite dans les clichés photographiques (Smith, Lumière).

On l'emploie aussi comme antiseptique, particulièrement pour le lavage des plaies, et pour divers usages thérapeutiques ^(932 à 936).

84-1898. — ^(917 bis) RICHE, J. pharm. Ch. 505-1885 et 185-249-1886. — ⁽⁹¹⁸⁾ CARRARA. Gazet. Chim. Ital. 10-1-1880; 22-541-1892. — ⁽⁹¹⁹⁾ W. R. ORNDORFF et J. WHITE. Am. Chem. J. 15-547-1893. — ⁽⁹²⁰⁾ G. TAMMANN. Z. ph. Chem. 12-431-1893. — ⁽⁹²¹⁾ M. TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 26-1476-1895. — ⁽⁹²²⁾ J. W. BRÜHL. Ber. Chem. Gesell. 28-2847-1895; 33-1709-1900. — ⁽⁹²³⁾ LINDNER. Monit. Scientif. (3)-15-818-1885. — ⁽⁹²⁴⁾ LÖWNER. Polyt. J. Dingler 258-96-1885. — ⁽⁹²⁵⁾ SCHRÖTTER. Ber. Chem. Gesell. 7-980-1874. — ⁽⁹²⁶⁾ KEYSER. Polyt. J. Dingler 257-436-1885. — ⁽⁹²⁷⁾ GÖHRING. Chem. Zeit. 13-560-1889. — ⁽⁹²⁸⁾ KOLLER. Chem. Centr. Bl. (1)-240-1890. — ⁽⁹²⁹⁾ A. DELMART et P. EBELL. Monit. Scientif. (4)-2-1443-1888. — ⁽⁹³⁰⁾ M. PRUDHOMME. C. R. 112-1374-1891. — ⁽⁹³¹⁾ LUNGE. Polyt. J. Dingler 269-196-1888. — ⁽⁹³²⁾ MIQUEL. Monit. Scientif. (3)-14-170-1884. — ⁽⁹³³⁾ HAMLET. J. Chem. Soc. 39-526-1881. — ⁽⁹³⁴⁾ SCHRÖDT. Chem. Centr. Bl. 67-1884. — ⁽⁹³⁵⁾ WEINGÄRTNER. Chem. Centr. Bl. 287-1884. — ⁽⁹³⁶⁾ DUPUY. Cours de Pharm. 3-39-1903. — ^(936 bis) AB. CARNOT. C. R.

Dans les laboratoires, on peut l'utiliser pour la préparation de l'oxygène. On l'emploie, en chimie analytique, pour le dosage ou la séparation de divers métaux : chrome ⁽⁹⁵⁶⁾, manganèse, bismuth, etc. ⁽⁹⁵⁷⁻⁹⁵⁸⁾.

La production annuelle d'eau oxygénée en France atteint 5000 à 6000 tonnes.

PEROXYDES D'HYDROGÈNE

Un certain nombre de faits dans l'histoire du bioxyde d'hydrogène semblent indiquer l'existence d'oxydes supérieurs d'hydrogène très instables, qui prendraient naissance par l'oxydation directe du bioxyde. Ce seraient H^2O^5 (Berthelot), H^2O^4 (Bach), (voy. p. 274). Les oxydes supérieurs du potassium en dériveraient régulièrement, comme le bioxyde Na^2O^3 dérive du bioxyde H^2O^2 . L'existence de polysulfures d'hydrogène, de formule analogue, est un argument en faveur de celle des peroxydes d'hydrogène, que néanmoins certains chimistes ne considèrent pas comme probable.

Combinaisons de l'oxygène et du chlore.

Les combinaisons décrites du chlore et de l'oxygène sont :

L'anhydride hypochloreux Cl^2O ,
L'anhydride chloroux Cl^2O^3 (douteux),
Le bioxyde de chlore ClO^2 ,
L'anhydride perchlorique Cl^2O^7 .

Aucun de ces corps ne peut prendre naissance par l'union directe du chlore et de l'oxygène secs, qui n'ont l'un pour l'autre qu'une affinité très faible. Au contraire, ils tendent tous à se détruire avec explosion en donnant les deux éléments libres. Pourtant, le premier peut être préparé par l'oxydation directe du chlore, à l'aide d'oxyde mercurique.

Les combinaisons à la fois oxydées et oxyhydrilées sont :

L'acide hypochloreux,	L'acide chlorique,
L'acide chloroux,	L'acide perchlorique,

composés généralement peu stables, mais auxquels correspondent des sels bien définis.

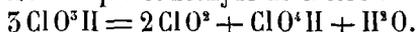
La réaction fondamentale qui introduit le chlore dans ces composés est celle qu'il exerce à froid sur les solutions alcalines étendues :



L'hypochlorite de potassium, quand on chauffe sa dissolution, se change en chlorure et chlorate :



L'acide chlorique, issu du chlorate de potassium, se dédouble par la chaleur en acide perchlorique et bioxyde de chlore :



107-948 et 997-1888. — ⁽⁹⁵⁷⁾ JANASCH et FRANZECK. Ber. Chem. Gesell. **24**-5024-1891. — ⁽⁹⁵⁸⁾ JANASCH et NIEDERHOFHEIM. Ber. Chem. Gesell. **24**-5945-1891 ; **26**-1496-2908-1893. —

Le bioxyde de chlore, traité par une solution de potasse, donne un mélange de chlorate et de chlorite de potassium :



Tous les composés oxyhydrilés peuvent donc être engendrés à partir du premier.

Davy avait décrit, sous le nom d'*euchlorine* ou protoxyde de chlore, un gaz verdâtre, qu'il préparait en chauffant très doucement un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique dilué de 2 volumes d'eau. Ce gaz, qui serait ClO , fut reconnu être un simple mélange de chlore et d'anhydride hypochloreux ^(930 à 943).

Millon avait également admis l'existence de deux autres composés, qu'il nommait acide chlorochlorique, Cl^6O^{15} , et acide chloroperechlorique, Cl^6O^{17} ⁽⁹⁴⁴⁾; la formule compliquée de ces corps en rendait l'existence peu vraisemblable : Pébal a montré que le premier est du bioxyde impur, le second un mélange de bioxyde et d'oxygène. Un doute analogue plane sur l'anhydride chloreux, préparé par Millon ⁽⁹⁴⁴⁾, retrouvé par un certain nombre de chimistes, mais avec des propriétés assez dissimilaires ^(945 à 950), et qui, d'après Garzarolli-Thurnlack, ne serait qu'un mélange de chlore et de bioxyde de chlore ⁽⁹⁵¹⁾.

ANHYDRIDE HYPOCHLOREUX $\text{Cl}_2\text{O} = 86,90$ (Cl : 81,58 ; O : 18,41).

- **Historique.** — L'anhydride hypochloreux a été découvert par Balard en 1854 ⁽⁹⁵²⁾.

Préparation. — On l'obtient par l'action du chlore gazeux sur l'oxyde mercurique sec, placé dans un long tube horizontal, qu'on refroidit avec de la glace. Le gaz est recueilli par déplacement à la manière du chlore, le tube de dégagement arrivant au fond du flacon sec qui doit le recevoir. En le dirigeant dans un mélange réfrigérant (glacé et sel), on peut le condenser en un liquide rouge qui ne bout qu'au-dessus de 0°. Il convient de se servir d'oxyde mercurique précipité, et calciné ensuite vers 500° à 400° (Pelouze) ⁽⁹⁵³⁾. L'oxyde rouge (Balard) ⁽⁹⁵²⁾ n'est attaqué que très lentement ; l'oxyde jaune, séché à basse température (Gay-Lussac) ⁽⁹⁵⁴⁾, agit trop violemment, et, malgré le refroidissement extérieur du tube, dégage tellement de chaleur que la majeure partie du gaz est détruite en chlore et oxygène ^(955 à 958).

⁽⁹³⁰⁾ H. DAVY. An. Ch. Ph. **1**-76-1816. — ⁽⁹⁴⁰⁾ STADION. An. Ch. Ph. (2)-**8**-406-1818. — ⁽⁹⁴¹⁾ SOUBEIRAN. An. Ch. Ph. (2)-**48**-116-1831. — ⁽⁹²⁸⁾ J. DAVY. Ph. Mag. 17-49-1803. — ⁽⁹⁴⁵⁾ PÉBAL. An. Chem. Pharm. Lieb. **177**-1-1875. — ⁽⁹⁴⁴⁾ MILLON. An. Ch. Ph. (3)-**7**-298-1845. — ⁽⁹⁴³⁾ DE VRIJ. An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-248-1847. — ⁽⁹⁴⁶⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-128-1858 ; **109**-517-1859 ; **112**-75-1859 ; **116**-115-1860. — ⁽⁹⁴⁷⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **140**-317-1866 ; **142**-129-1867 ; **143**-521-1867. — ⁽⁹⁴⁸⁾ HERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **151**-65-1869. — ⁽⁹⁴⁹⁾ BRANDAU. An. Chem. Pharm. Lieb. **154**-540-1869. — ⁽⁹⁶⁰⁾ SPRING. B. Ac. Belg. **39**-882-1875. — ⁽⁹⁵¹⁾ GARZAROLLI-THURNLACKH. An. Chem. Pharm. Lieb. **209**-184-1881. — ⁽⁹⁵²⁾ BALARD. An. Ch. Ph. **57**-225-1854. — ⁽⁹⁵⁴⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (5)-**5**-275-1842 ; (5)-**7**-115-1845. — ⁽⁹⁵³⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (5)-**7**-176-1845 ; C.R. **16**-43-1845. — ⁽⁹⁵⁵⁾ V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **16**-2998-1885. — ⁽⁹⁵⁷⁾ MERMET. B. Soc. Chim. (2)-**43**-525-1885. — ⁽⁹⁵⁸⁾ LADENBURG.

[P. SABATIER.]

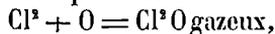
Propriétés physiques. — A la température ordinaire, l'anhydride hypochloreux est un gaz jaune brun, qui a une odeur très désagréable. Il attaque fortement les muqueuses, irrite douloureusement les yeux et provoque la toux et les crachements de sang.

Sa densité, par rapport à l'air, avait été évaluée par Pelouze à 2,977, nombre plus faible que la densité théorique. D'après Garzarolli-Thurnlackh et Schacherl⁽⁹⁵⁹⁾, elle est, par rapport à l'hydrogène, de 45,69 à 43,42, la densité théorique étant 43,45 ; la densité par rapport à l'air est donc 3,007.

Le gaz présente un spectre d'absorption analogue à celui du bioxyde de chlore : en épaisseur de plus d'un mètre, il ne présente de raies d'absorption nettes que dans le bleu, l'indigo et le violet (Gernez)⁽⁹⁶⁰⁾. Il est très soluble dans l'eau, qui à 0° en dissout 200 fois son volume, soit un peu plus des 3/4 de son poids. La solution est colorée en jaune d'or, et contient de l'acide hypochloreux.

L'anhydride hypochloreux liquide est rouge sang (Pelouze), brun foncé (Garzarolli)⁽⁹⁵⁹⁾. Le point d'ébullition, évalué par Pelouze à 19°-20°, est, d'après Garzarolli et Schacherl, 5°,0 à 5°,1 sous 758^{mm}⁽⁹⁵⁹⁾.

Propriétés chimiques. — L'anhydride hypochloreux est formé à partir des éléments avec absorption de chaleur. La réaction :



correspond à — 15 100^{cal} (Berthelot)⁽⁹⁶¹⁾, à — 17 929^{cal} (Thomsen)⁽⁹⁶²⁾.

La chaleur de dissolution dans un grand volume d'eau est par molécule Cl²O égale à + 9400^{cal}.

La grande quantité de chaleur, absorbée pendant la formation du composé, permet de prévoir que ce corps sera fort instable. Gay-Lussac a indiqué que le gaz est facilement dissocié avec explosion, par élévation de température, par une étincelle électrique, et même par la lumière : ce dernier résultat a été nié par Garzarolli, qui a trouvé que 15 minutes d'exposition directe aux rayons solaires ne produisent qu'une décomposition insignifiante⁽⁹⁵⁹⁾.

D'après Pelouze, l'anhydride liquide est encore plus instable, et il suffirait parfois de transvaser le liquide refroidi, ou seulement de donner un trait de lime sur le tube qui le contient, pour provoquer son explosion. Garzarolli a pu au contraire le vaporiser sans explosion, et attribue à des traces de matières organiques les destructions accidentelles auxquelles il a donné lieu⁽⁹⁵⁵⁾.

α) L'anhydride hypochloreux gazeux agit très violemment sur les matières oxydables. Le papier à filtre peut produire l'explosion du gaz. Les métaux sont changés en oxydes et chlorures, ou en oxychlorures. Le phosphore, le soufre, l'arsenic, le charbon divisé, l'antimoine en poudre s'enflamment immédiatement dans le gaz, et donnent lieu à une explosion.

Ber. Chem. Gesell. **17**-157-1884. — ⁽⁹⁵⁹⁾ K. GARZAROLLI-THURNLACKH et SCHACHERL. An. Chem. Pharm. Lieb. **230**-273-1885. — ⁽⁹⁶⁰⁾ D. GERNEZ. C. R. **74**-803-1872. — ⁽⁹⁶¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**5**-335-1875. — ⁽⁹⁶²⁾ J. THOMSEN. Thermoch. Untersuch. **2**-126-1882. — ⁽⁹⁶⁵⁾ R. SCHOLL et

Il en est de même avec l'hydrogène, l'hydrogène phosphoré, l'acide sulfhydrique, le sulfure de carbone, le gaz ammoniac. Le mercure n'est attaqué que lentement, ce qui permet de manier rapidement le gaz sur la cuve à mercure.

Le brome fournit du chlorure de brome et de l'acide bromique; l'iode donne des produits analogues, ainsi que, d'après Schützenberger, un oxychloroiodure qui serait Cl^5IO . L'acide chlorhydrique gazeux fournit du chlore et de l'eau.

Les matières organiques sont violemment oxydées, mais peuvent aussi subir des actions régulières : ainsi le benzène, traité à 0° dans l'obscurité, fournit les deux hexachlorures $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^6$ α et β , en même temps que des produits d'oxydation (Scholl et Norr)⁽⁹⁶³⁾.

β) L'anhydride liquide réagit avec flamme sur le potassium, l'arsenic, le phosphore, et l'antimoine divisé, mais non sur l'antimoine compact (Pelouze). Le soufre se combine avec flamme en donnant de l'anhydride sulfureux et du chlorure de soufre (V. Meyer)⁽⁹⁶⁶⁾. Avec une solution de soufre dans le chlorure de soufre refroidi à 10°, on obtient du chlorure de thionyle SOCl^2 (Wurtz)⁽⁹⁶⁴⁾. L'anhydride sulfurique fournit une combinaison cristalline rouge instable, qui est sans doute un anhydride mixte des acides hypochloreux et sulfurique; l'anhydride sulfureux liquide donne, avec dégagement de chlore, une liqueur épaisse rouge qui contient sans doute le même composé (Schützenberger)⁽⁹⁶⁵⁾. Le chlorure de calcium dégage du chlore et laisse une masse qui paraît formée par un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium (Garzarolli)⁽⁹⁶⁸⁾.

Composition. — Balard, puis Gay-Lussac, l'ont établie en décomposant par la chaleur le gaz pur; le mélange obtenu contient 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène, ce qui correspond à la formule Cl^2O , d'ailleurs vérifiée par la densité du gaz.

ACIDE HYPOCHLOREUX $\text{ClOII} = 52,46$ (Cl : 67,58 ; O : 30,49 ; H : 1,92).

Historique. — En 1785, Berthollet prépara les hypochlorites alcalins par action du chlore sur les solutions alcalines⁽⁹⁶⁶⁾, mais, quoique la fabrication des chlorures décolorants fût très importante en France et en Angleterre, le mécanisme de la réaction demeura longtemps inconnu, même après que la nature véritable du chlore eût été établie par Davy en 1810. C'est Balard, en 1834, qui, ayant isolé l'anhydride hypochloreux, indiqua la constitution des hypochlorites⁽⁹⁶³⁾ et prépara l'acide hypochloreux.

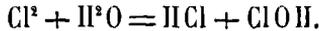
Préparation. — L'acide hypochloreux n'a pas été obtenu à l'état de pureté, et on ne prépare que ses dissolutions aqueuses.

W. NÖRR, Ber. Chem. Gesell. **33**-725-1900. — ⁽⁹⁶⁴⁾ A. WURTZ., C. R. **62**-460-1866. — ⁽⁹⁶⁵⁾ P. SCHÜTZENBERGER, C. R. **53**-538-1861. — ⁽⁹⁶⁶⁾ BERTHOLLET, J. Ph. Ch. Nat. **2**-217-1788. —

1° **Dissolution de l'anhydride.** — L'anhydride hypochloreux est très soluble dans l'eau, avec laquelle il donne l'acide correspondant (p. 284).

2° **Oxydation directe du chlore en présence de l'eau.** — La formation simultanée d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure métallique permet d'arriver à produire l'acide hypochloreux à partir du chlore libre.

α) *Action du chlore sur l'eau.* — L'eau de chlore, exposée à la lumière diffuse, donne lieu à une formation d'acide hypochloreux :



La lumière solaire directe tend à détruire l'acide hypochloreux formé, en acide chlorique, acide chlorhydrique et oxygène (Pedler)⁽⁹⁶⁸⁾. D'après Richardson, l'eau de chlore soumise à la distillation vers 100° fournit, en certaine proportion, des quantités équivalentes d'acide hypochloreux et d'acide chlorhydrique.

β) *Action de l'oxyde mercurique sur l'eau de chlore.* — De l'oxyde mercurique rouge ou jaune (ce dernier préparé par dessiccation au-dessus de 300°) est mis en suspension dans de l'eau de chlore, ou jeté avec de l'eau dans un grand vase plein de chlore gazeux. Avec un excès d'oxyde, le chlore disparaît entièrement, et on obtient, au-dessus de l'oxychlorure brun Hg^2OCl^2 , une dissolution d'acide hypochloreux contenant un peu de chlorure mercurique^(971 à 975).

On peut opérer commodément en dirigeant jusqu'à refus un courant de chlore dans de l'eau refroidie tenant en suspension de l'oxyde mercurique jaune : on décante pour séparer l'oxyde en excès. La dissolution contient à la fois de l'acide hypochloreux et du chlorure mercurique (Henry)⁽⁹⁷⁴⁾.

Les liqueurs, ainsi obtenues, sont soumises à la distillation : on recueille le premier quart, qui est une solution pure d'acide hypochloreux.

γ) *Action de l'eau de chlore sur divers hydrates et sels métalliques.* — On dirige un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de zinc, ou de cuivre (Martens)⁽⁹⁷⁶⁾, ou du carbonate de chaux pulvérulent (Williamson)⁽⁹⁷⁶⁾ : dans ce dernier cas, il se dégage de l'anhydride carbonique; la solution décantée est soumise à la distillation, qui sépare l'acide hypochloreux du chlorure métallique formé. Les carbonates alcalins traités en dissolution, par un courant de chlore, fournissent à côté d'une certaine proportion d'hypochlorite, de l'acide hypochloreux libre^(977 à 979). Le carbonate d'argent, en suspension dans l'eau froide, donne, par l'action du chlore, du chlorure d'argent et de l'acide hypochloreux (Stas)⁽⁹⁸⁰⁾.

5° **Décomposition des hypochlorites.** — L'action directe du chlore

⁽⁹⁶⁸⁾ PEDLER. J. Chem. Soc. 57-615-1890. — ⁽⁹⁷¹⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (3)-7-113-1845. — ⁽⁹⁷²⁾ CARIUS. Ber. Chem. Gesell. 6-1533-1806. — ⁽⁹⁷³⁾ WOLTERS. J. prakt. Chem. (2)-7-468-1875. — ⁽⁹⁷⁴⁾ L. HENRY. An. Chem. Pharm. 155-322-1870. — ⁽⁹⁷⁵⁾ MARTENS. An. Ch. Ph. 64-295-1856. — ⁽⁹⁷⁶⁾ WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-155-1845. — ⁽⁹⁷⁷⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Ch. Pogg. 12-529-1828. — ⁽⁹⁷⁸⁾ SONDEMAN. An. Ch. Ph. 48-115-1851. — ⁽⁹⁷⁹⁾ DUNSTAN et RAMON. Pharm. J. (5)-13-868. — ⁽⁹⁸⁰⁾ STAS. Mém. Ac. Belg. 35-92-1865. — ⁽⁹⁸¹⁾ MUSPRAT

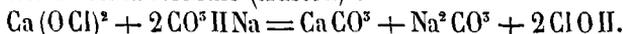
sur les solutions étendues et froides des bases alcalines ou alcalino-terreuses forme des hypochlorites en même temps que des chlorures. C'est la réaction fondamentale de Berthollet, et le mélange d'hypochlorite et de chlorure, ainsi préparé avec la potasse, était désigné sous le nom de chlorure de potasse ou eau de Javelle : il renferme $KCl + ClOK$. En substituant à la solution aqueuse la chaux éteinte pulvérulente $Ca(OH)_2$, on prépare une matière appelée chlorure de chaux, qui équivaut à un mélange de chlorure de calcium, d'hydrate de chaux et d'hypochlorite de calcium $Ca(OCl)_2$. (Voir Industrie du chlore, p. 114.)

Si les liqueurs alcalines qui reçoivent le chlore sont chaudes, ou si elles sont très concentrées, la réaction ne donne plus d'hypochlorite, mais du chlorure et du chlorate (p. 100 et 282). On peut néanmoins arriver à préparer des solutions concentrées d'hypochlorite alcalin (Muspratt et Shrapnell)⁽⁹⁸¹⁾, mais elles sont instables, surtout si elles ne contiennent pas d'alcali libre en excès, et ne tardent pas à transformer en chlorate et chlorure la plus grande partie de leur hypochlorite. Au contraire, la présence d'un excès notable d'alcali procure une stabilité à peu près complète de l'hypochlorite (Græbe)⁽⁹⁸²⁾.

Le chlorure de chaux, ou les solutions des mélanges de chlorures et hypochlorites peuvent servir à préparer l'acide hypochloreux libre.

α) *Action des acides forts sur les hypochlorites.* — On ajoute, avec précaution, à une solution de chlorure de chaux, de l'acide nitrique à 5 pour 100 : il ne faut pas que la quantité de cet acide dépasse la moitié de celui qui est nécessaire pour amener le calcium tout entier à l'état de nitrate. La liqueur obtenue fournit par distillation une solution d'acide hypochloreux pur. L'addition d'une quantité trop grande d'acide nitrique donnerait lieu à de l'acide chlorhydrique libre qui souillerait l'acide hypochloreux distillé^(983 à 985).

L'anhydride carbonique dégage de l'acide hypochloreux des solutions froides d'hypochlorite. Mais à chaud, il y a destruction et production d'oxygène (Austen)⁽⁹⁸⁶⁾. Le bicarbonate de sodium donne un déplacement plus régulier selon la formule (Austen) :



β) *Action du chlore sur les hypochlorites.* — Les solutions d'hypochlorites, soumises à l'action prolongée du chlore, se transforment en acide hypochloreux libre à côté de chlorures et chlorates (Williamson)⁽⁹⁷⁶⁾. On chasse par un courant d'air le chlore en excès, et l'on distille (Kolbe)⁽⁹⁸⁸⁾.

Autres modes de formation. — Quand l'acide chlorhydrique entraîné par un courant d'air traverse une solution de permanganate de

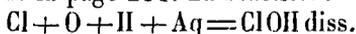
et E. SHRAPNELL SMITH, J. Soc. Chim. Ind. 17-1096; 18-210. — (982) C. GRÆBE, Ber. Chem. Gesell. 35-2755-1902. — (985) GAY-LUSSAC, C. R. 14-927-1842. — (986) SCHORLEMMER, Ber. Chem. Gesell. 6-1509-1875; 7-682-1874. — (988) KOPFER, An. Chem. Pharm. Lieb. 177-314-1875. — (989) AUSTEN, Am. Chem. J. 11-80-1880. — (988) KOLBE, C. R. 65-550-1867. — (989) ODLING.

potassium acidulée par l'acide sulfurique, il y a formation d'acide hypochloreux (Odling) ⁽⁹⁸⁹⁾.

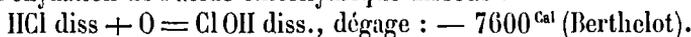
D'après Selivanoff, le chlorure d'azote peut être regardé comme l'amide tertiaire de l'acide hypochloreux, et, par l'action de l'eau, il régénère cet acide ⁽⁹⁹⁰⁾ : l'action est limitée par la réaction inverse (Balard) ⁽⁹⁹¹⁾.

Propriétés. — La solution aqueuse concentrée d'acide hypochloreux est colorée en jaune orangé; elle dégage une odeur désagréable, qui rappelle celle des chlorures décolorants.

La chaleur de formation de l'acide dissous résulte immédiatement des données thermiques de la page 284. La réaction :



dégage : + 31 650^{cal} (Berthelot) ⁽⁹⁶¹⁾, + 29 930^{cal} (Thomsen) ⁽⁹⁶²⁾. La réaction d'oxydation de l'acide chlorhydrique dissous :



La destruction de l'acide hypochloreux, dissous en acide chlorhydrique et oxygène actif, dégage une quantité de chaleur notable. La chaleur de neutralisation par la soude dissoute est par molécule : + 9600^{cal} (Berthelot) ⁽⁹⁶¹⁾, + 9980^{cal} (Thomsen) ⁽⁹⁶³⁾. C'est un acide monobasique faible, dont les sels sont partiellement dissociés par l'eau.

La solution aqueuse paraît contenir à l'état libre une certaine proportion d'anhydride libre, auquel serait due la coloration jaune, et qui n'existe à peu près plus dans les liqueurs très étendues. La stabilité est d'autant plus faible que la concentration est plus grande. Les liqueurs riches se détruisent lentement à l'obscurité, plus vite à la lumière diffuse, rapidement au soleil; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorique ClO^{II} . L'élévation de température accélère la destruction. Au contraire, les solutions étendues peuvent être distillées, et enrichies de la sorte jusqu'à une certaine limite.

L'électrolyse de cette solution fournit au pôle positif un vif dégagement d'oxygène pur, qui n'est mélangé de chlore que lorsque la liqueur a été, par la réaction, enrichie en acide chlorhydrique.

L'acide hypochloreux constitue un réactif très énergique, qui tend surtout à oxyder selon la réaction :



il n'a aucune action sur l'hydrogène, l'azote, le carbone, l'oxyde de carbone, l'or, le platine.

1° Réactions d'oxydation. — Le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont transformés en acides supérieurs correspondants. L'acide chlorhydrique est oxydé régulièrement avec production de chlore; par mélange des solutions concentrées et froides, il se dépose des cristaux d'hydrate de chlore (Pelouze) ⁽⁹⁷¹⁾. Les hydrogènes sulfuré, sélé-

Pharm. J. (2)-1-469. — ⁽⁹⁹⁰⁾ SELIVANOFF, Ber. Chem. Gesell. 25-7617-1892. — ⁽⁹⁹¹⁾ BALARD, An. Ch. Ph. 57-238-1834. — ⁽⁹⁶³⁾ J. THOMSEN, Therm. Untersuch., 2-153-1882. — ⁽⁹⁶⁴⁾ P. SCHÜT-

nié, phosphoré, arsénié fournissent les acides sulfurique, séléinique, phosphorique, arsénique avec dégagement de chlore libre. L'anhydride sulfureux donne de l'acide sulfurique, l'anhydride arsénieux fournit de l'acide arsénique. Le sulfure de carbone donne de l'anhydride carbonique et de l'acide sulfurique. Les oxydes métalliques inférieurs sont peroxydés; par exemple, l'oxyde de chrome, Cr^2O^3 est amené à l'état d'acide chromique. Les sulfures sont transformés en sulfates. Les sels manganoux fournissent un dépôt noir de bioxyde de manganèse, les sels de plomb précipitent de l'oxyde puce PbO^2 .

Beaucoup de matières organiques sont brûlées par la solution concentrée d'acide hypochloreux : l'acide oxalique est détruit en eau et anhydride carbonique. Le papier est rapidement désagrégé. Comme conséquence de son pouvoir oxydant, l'acide hypochloreux décolore énergiquement les substances organiques, et sa puissance décolorante est égale au double de celle du chlore contenu dans sa molécule, c'est-à-dire identique à celle du chlore qui a servi à le former (Gay-Lussac). La décoloration par le chlore est instantanée, tandis que les hypochlorites ne la produisent que lentement par suite de l'intervention de l'anhydride carbonique de l'atmosphère, et n'agissent vite que par addition d'acides libres.

2° Réactions de chloruration et d'oxydation. — Le brome et l'iode donnent lieu à une production simultanée de monochlorure et d'acide bromique ou iodique. La plupart des métaux sont, à la fois, chlorés et oxydés : le potassium, brûlant sur la solution d'acide hypochloreux, se change en chlorure et chlorate. Le fer fournit un mélange de chlorure et d'oxyde. Le cuivre donne du chlorure et de l'oxychlorure cuivrique, avec dégagement de chlore et d'oxygène. Le mercure fournit seulement un oxychlorure sans dégagement gazeux.

3° Réaction de chloruration. — La poudre d'argent est transformée en chlorure, avec un vif dégagement d'oxygène pur.

4° Réactions fonctionnelles. — L'acide hypochloreux s'unit aux bases en donnant des hypochlorites, sels peu stables, qui ne sont guère connus qu'en dissolution. On a pourtant pu obtenir le sel de sodium en cristaux renfermant NaOCl , $6\text{H}^2\text{O}$ (Muspratt et Shrapnell) ⁽⁹⁸¹⁾.

Un anhydride mixte avec l'acide acétique a été obtenu par Schützenberger, en dirigeant dans de l'anhydride acétique un courant d'anhydride hypochloreux; c'est un liquide jaune pâle, d'odeur irritante, qui détone violemment à 100° . Au contact de l'eau, il régénère l'acide hypochloreux et l'acide acétique ⁽⁹⁸⁴⁾.

Au contact d'acide hypochloreux, l'ammoniaque est oxydée avec dégagement d'azote et formation de chlorhydrate d'ammoniaque. Mais avec ce dernier sel, il y a production régulière de chlorure d'azote (Balard) ⁽⁹⁸¹⁾; celui-ci peut être regardé comme l'amide tertiaire de l'acide hypochloreux, et, en effet, il régénère cet acide sous l'action de l'eau (Selivanoff) ⁽⁹⁹⁰⁾;

5° **Réactions diverses.** — L'acide hypochloreux est oxydé par l'ozone et transformé en acide perchlorique ClO^4H (Fairley).

Il réagit sur les composés organiques à double liaison éthylnique, en donnant une fixation simultanée de chlore et d'oxyhydrile. Ainsi l'éthylène fournit la monochlorhydrine du glycol $\text{CH}^2\text{OH CH}^2\text{Cl}$ ^(974, 996, 997).

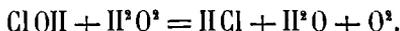
La solution concentrée d'acide hypochloreux désorganise la peau en produisant des lésions douloureuses.

Caractères et analyse. — L'acide hypochloreux peut être reconnu dans les dissolutions par son odeur, son pouvoir décolorant, ses réactions oxydantes, et particulièrement par la transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique, ou de l'anhydride arsénieux en acide arsénique, réactions qu'il partage d'ailleurs avec le chlore libre. Pour le distinguer de ce dernier, on peut l'agiter avec de la poudre d'argent : le dégagement d'oxygène indique la présence d'acide hypochloreux.

On peut également agiter la liqueur avec du mercure en excès, qui fournit un oxychlorure jaunâtre ou brun, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, tandis que le chlore produit du chlorure mercurieux blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. La présence de mercure dans la liqueur filtrée indique l'acide hypochloreux (Walters) ⁽⁹⁹⁸⁾.

La solution, fortement alcalinisée par la soude, donne, avec l'eau d'aniline, une coloration rouge violacée, non immédiate, qui passe au bleu par addition d'alcool.

Le dosage peut être fait par les méthodes habituelles de chlorométrie, par exemple, en oxydant l'acide arsénieux. On peut également utiliser la réaction que le bioxyde d'hydrogène exerce en solution alcaline sur les hypochlorites; on a vu (page 272) que l'eau oxygénée donne exactement la réaction :



La mesure du volume d'oxygène dégagé suffit à déterminer la dose d'acide hypochloreux (Lunge).

ANHYDRIDE CHLOREUX $\text{Cl}^2\text{O}^2 = 118,9$ (Cl : 59,62; O : 40,37)

Historique. — Millon a indiqué en 1843, la formation de ce composé, qui prendrait naissance quand on traite le chlorate de potassium par de l'acide azotique, en présence de matières oxydables, acide arsénieux, acide tartrique, et aussi sucre de canne (Schiel) ⁽⁹⁹⁹⁾, benzène (Carius) ⁽¹⁰⁰⁰⁾, naphthaline (Herrmann) ⁽⁹⁴⁸⁾. Ce serait un gaz jaune verdâtre, d'odeur analogue à celle du peroxyde de chlore, que Millon n'a pu liquéfier, et dont les réactions sont absolument semblables à celles que produirait un mélange de chlore libre et de bioxyde de chlore. D'ailleurs la densité du

ZENBERGER. C. R. 52-135-1861. — ⁽⁹⁹⁶⁾ GEYERFELD. An. Chem. Pharm. Lieb. 154-247-1870. — ⁽⁹⁹⁷⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 140-317-1866; Ber. Chem. Gesell. 6-1806-1875. — ⁽⁹⁹⁸⁾ WALTERS. J. prakt. Chem. (2)-7-408-1873. — ⁽⁹⁹⁹⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. 109-318-1859. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 140-317-1866. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ SPRING. B. Acad. Belg. (2)-39-882-

gaz serait 2,646, alors que la densité théorique correspondant à la formule Cl^2O^5 est 4,12. Cette anomalie extraordinaire engagea divers chimistes à reprendre l'étude du gaz de Millon. Brandau le prépara de nouveau en traitant le chlorate de potassium par l'acide sulfurique en présence d'acide benzène-sulfonique, et arriva à un corps de propriétés fort différentes du gaz de Millon; c'était un gaz aisément liquéfiable en un liquide rouge brun explosif, dont le point d'ébullition, d'abord voisin de 0° , montait peu à peu jusque vers 8° à 9° . Le gaz avait une densité de 4,046 voisine de la densité théorique, et sa composition différait peu de Cl^2O^5 ⁽⁹⁴⁹⁾. Garzarolli-Thurnlackh a fait observer que le point d'ébullition définitif du liquide de Brandau (8° à 9°) est sensiblement identique à celui du bioxyde de chlore. D'ailleurs, en décomposant par la chaleur le gaz préparé par l'une des méthodes indiquées plus haut, et évaluant la variation de volume qui en résulte, il a établi que ce gaz contient soit du bioxyde de chlore à peu près pur (méthode de Millon à l'acide tartrique), soit un mélange en proportions variables de chlore libre et de bioxyde de chlore (méthode de Millon à l'anhydride arsénieux, de Schiel au sucre, de Brandau au benzène). Il a conclu à la non-existence de l'anhydride chloreux ⁽⁹⁵¹⁾.

Pourtant Spring a indiqué la formation d'un gaz verdâtre qui serait Cl^3O^5 , qui se produirait dans l'action du chlore sur le chlorate d'argent ⁽¹⁰⁰⁴⁾. Ce n'est peut-être qu'un simple mélange.

Propriétés. — D'après ce qui vient d'être dit, l'anhydride chloreux ne paraît pas exister, les propriétés du gaz de Millon et de Brandau se référant à un mélange de bioxyde de chlore et de chlore libre; pourtant, il convient de signaler une réaction qui caractériserait le gaz de Brandau comme une véritable espèce chimique. Le gaz liquéfié, vaporisé à température très basse, et dirigé dans l'eau à 0° , y donne un hydrate solide cristallin, qui, séché sur du papier, ne fondrait pas encore à 10° , et où la proportion d'eau serait de 50 à 67,5 pour 100. (?)

ACIDE CHLOREUX $\text{ClO}^2\text{H} = 68,46$ (Cl : 51,78; O : 46,74; H : 1,47)

Historique. — La formation de chlorites à côté de chlorates dans l'action des alcalis sur le bioxyde de chlore ClO^2 a été établie par Millon en 1843 ⁽⁹⁴⁴⁾.

Formation. — Quand on sature une solution aqueuse de bioxyde de chlore par une dose suffisante de potasse caustique, le liquide se colore aussitôt en rouge orangé, puis ne tarde pas à se décolorer. La liqueur obtenue, évaporée dans le vide vers 45° à 50° , dépose des cristaux de chlorate de potassium. Après addition d'alcool qui précipite du carbonate, une nouvelle cristallisation, dans le vide, fournit le chlorite de potassium KClO^2 en aiguilles fines, déliquescentes. A partir du sel de potassium, par double décomposition, on peut préparer le chlorite d'ar-

gent AgClO_2 , et le chlorite de plomb $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ en petits cristaux jaunâtres. L'addition à ces sels d'acide sulfurique dilué donne un dégagement immédiat d'un gaz, d'odeur et de couleur semblables au bioxyde de chlore, et une partie du métal est précipitée à l'état de chlorure (Garzaroli-Thurnlackh et von Hayn) ⁽¹⁰⁰⁵⁾.

L'anhydride carbonique agit sur les chlorites pour mettre en liberté de l'acide chloreux, mais on ne peut arriver à obtenir de solutions pures de cet acide.

Propriétés. — L'acide chloreux n'a été isolé qu'à l'état de dissolutions très diluées; il est extrêmement instable, et tend à se détruire en chlore, acide chlorique, et donne même comme produit intermédiaire, de l'acide chlorhydrique. Il possède des propriétés décolorantes et oxydantes analogues à celles des acides hypochloreux et chlorique ^(940, 1007-1008). Avec une solution diluée, faiblement acide, de sulfate ferreux, il fournit une faible coloration violette, qui paraît caractéristique (Lenssen) ⁽¹⁰⁰⁹⁾.

BIOXYDE DE CHLORE $\text{ClO}_2 = 67,45$ (Cl : 52,55; O : 47,44)
(Acide hypochlorique.)

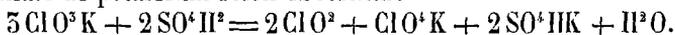
Historique. — Ce corps, entrevu par Chenevix, fut isolé simultanément par H. Davy ⁽¹⁰¹⁰⁾, et par le comte Stadion ⁽¹⁰¹¹⁾, en faisant agir l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium. Sa composition fut d'abord fixée par Davy à ClO ; mais Stadion montra que sa destruction par les étincelles met en liberté un volume d'oxygène égal au volume du gaz, et Gay-Lussac établit la formule ClO_2 ⁽¹⁰¹²⁾, formule qui fut confirmée par Millon ⁽¹⁰¹³⁾, et par Pebal ⁽¹⁰¹⁴⁾.

Préparation. — Le bioxyde de chlore étant explosif ne doit être préparé que par petites quantités.

α . Dans 100 gr d'acide sulfurique concentré, bien refroidi par un mélange de glace et de sel, on introduit peu à peu, en agitant soigneusement, 15 à 20 gr de chlorate de potassium pur, finement pulvérisé. Le mélange rouge brun, épais, ainsi obtenu, est versé à l'aide d'un entonnoir dans un ballon, qui ne doit être rempli qu'au tiers : il faut éviter que le col soit souillé par la matière. On chauffe au bain-marie à 20°, puis, seulement vers la fin de l'opération, jusqu'à 40°. Le gaz qui se dégage est recueilli comme le chlore dans des flacons secs où il déplace l'air (car il attaque le mercure), ou condensé à l'état liquide dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant (Millon) ⁽¹⁰¹³⁾. Il importe de ne pas se servir de bouchons de liège et d'opérer dans un endroit peu éclairé (Cohn) ⁽¹⁰¹⁵⁾.

1875; (2) 46-59-1878. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ K. GARZAROLI-THURNLACKH et K. F. VON HAYN. An. Chem. Pharm. Lieb. 209-205-1881. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ TOUSSAINT. An. Chem. Pharm. Lieb. 137-114-1866. — ⁽¹⁰⁰⁹⁾ KÄMMERER. An. Ph. Chem. Pogg. 138-404-1869. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ LENSSEN. Z. anal. Chem. 1-165-1862. — ⁽¹⁰¹⁰⁾ H. DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 214-1815; An. Ch. Ph. 1-76-1815. — ⁽¹⁰¹¹⁾ COMTE STADION. An. Ch. Ph. 8-406-1818; An. Ph. Gillb. 52-197-1816. — ⁽¹⁰¹²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 8-400-1818. — ⁽¹⁰¹³⁾ MILLON. An. Ch. Ph. (3)-7-298-1845. — ⁽¹⁰¹⁴⁾ PÉBAL. An. Chem. Pharm. Lieb. 177-1-1875. — ⁽¹⁰¹⁵⁾ COHN. J. prakt. Chem. 83-54-1861. — ⁽¹⁰¹⁶⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph.

Jacquelain a conseillé de remplacer l'acide sulfurique concentré par l'acide dilué de son volume d'eau ⁽¹⁰¹⁶⁾. Il y a production de perchlorate et de bisulfate de potassium selon la formule :



Quelles que soient les précautions que l'on prenne dans cette préparation, une explosion violente est toujours à craindre : il est bon d'envelopper de plusieurs doubles de linge mouillé le ballon contenant le mélange pendant la chauffe.

β. L'acide oxalique cristallisé (9 molécules) et le chlorate de potassium (2 molécules), chauffés ensemble au bain-marie à 70°, fournissent, sans danger, un mélange d'anhydride carbonique et de bioxyde de chlore, qui convient bien pour préparer les solutions aqueuses de ce dernier corps (Calvert et Davies) ⁽¹⁰¹⁷⁾ : le dégagement est plus régulier en ajoutant au mélange de chlorate et d'acide oxalique, de l'acide sulfurique dilué de 2 fois son volume d'eau (Schacherl) ⁽¹⁰¹⁸⁾.

Propriétés physiques. — Le bioxyde de chlore est, à la température ordinaire, un gaz jaune verdâtre foncé, d'odeur suffocante, qui lorsqu'elle est très diluée rappelle celle du sucre brûlé. Sa densité par rapport à l'air est, à 11°, égale à 2,5894, soit 54,4 par rapport à l'hydrogène : la densité théorique correspondant à la molécule ClO^2 est 55,5, c'est-à-dire aussi voisine qu'on peut l'attendre d'un gaz très rapproché de son point d'ébullition (Pébal et Schacherl) ⁽¹⁰¹⁹⁾. Dans un mélange réfrigérant, il se condense en un liquide rouge vif, de densité 1,5 (Niemann) ⁽¹⁰²⁰⁾, qui, placé dans un mélange d'éther et de neige carbonique, se prend en cristaux durs jaune orangé (Faraday) ⁽¹⁰²¹⁾. Le point d'ébullition évalué par Millon à + 20°, est en réalité bas ; il est, d'après Pébal, 9°, d'après Schacherl, 9°,9 sous 751 millimètres ⁽¹⁰¹⁸⁾.

Le spectre d'absorption du bioxyde de chlore gazeux présente des bandes importantes dans le violet et dans le bleu. Avec le liquide, l'absorption du bleu et du violet est totale (Gernez) ⁽¹⁰²²⁾.

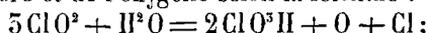
Le gaz hypochlorique se dissout facilement dans l'eau, qui peut en absorber 20 volumes à 4° : les solutions jaune foncé, ainsi obtenues, ont un spectre d'absorption identique à celui du gaz (Gernez). Par action de l'eau glacée sur le composé liquéfié, on obtient un hydrate solide jaune, qui se décompose par fusion (Millon).

Propriétés chimiques. — α. Le bioxyde de chlore est un corps fort instable, qui peut, sous des influences légères, détoner violemment en donnant du chlore et de l'oxygène libres. L'explosion a lieu quand on le chauffe à 60° ou 65° (Millon), ou par l'effet d'étincelles électriques. Il se détruit lentement à la lumière. La présence de traces de matières

30-559-1825. — ⁽¹⁰¹⁷⁾ CALVERT et DAVIES. *An. Chem. Pharm.* **110**-544-1859. — ⁽¹⁰¹⁸⁾ SCHACHERL. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **206**-68-1881. — ⁽¹⁰¹⁹⁾ PÉBAL et SCHACHERL. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **213**-115-1882. — ⁽¹⁰²⁰⁾ NIEMANN. *Brün. Arch. Pharm.* **86**-175-1856. — ⁽¹⁰²¹⁾ FARADAY. *An. Ch. Ph.* (5)-**15**-357-1845. — ⁽¹⁰²²⁾ GERNEZ. *C. R.* **74**-465-1872. — ⁽¹⁰²³⁾ POPPER. *An. Chem. Pharm. Lieb.*

organiques oxydables provoque la détonation à basse température. Au contraire, en l'absence de toute substance oxydable, on peut distiller le liquide sans explosion (Schacherl). Dixon et Harker ont étudié la vitesse de propagation de l'onde explosive du bioxyde de chlore; ils ont trouvé des valeurs comprises entre 1065 et 1126 mètres par seconde⁽¹⁰²³⁾.

La solution aqueuse se détruit au soleil en donnant surtout de l'acide chlorique, du chlore et de l'oxygène selon la formule :

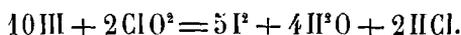


il se forme aussi de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique (Popper)⁽¹⁰²⁴⁾. Par électrolyse, il se produit de l'acide perchlorique, tandis qu'au pôle positif, apparaissent en petite quantité du chlore et de l'oxygène, au pôle négatif se dégage un peu d'hydrogène.

β. Au contact des alcalis, le bioxyde de chlore, même à basse température et dans l'obscurité, fournit un mélange de chlorate et de chlorite (Garzarolli-Thurnlackh)⁽¹⁰²⁵⁾. L'action est très vive avec les solutions concentrées, encore plus avec le composé liquide, qui, au contact de potasse solide, produit une véritable explosion.

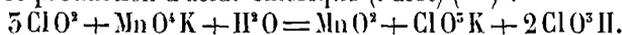
γ. Le bioxyde de chlore peut agir comme chlorurant et oxydant. Il est sans action sur le brome et l'iode (Kämmerer)⁽¹⁰⁰⁸⁾. Mélangé avec 5 volumes d'hydrogène, il détone sous l'influence de la mousse de platine ou d'une étincelle électrique en donnant de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Il attaque le soufre et le phosphore avec explosion, et c'est à cette réaction qu'il faut attribuer la combustion du phosphore sous l'eau, quand sur ce corps recouvert de chlorate de potassium solide on fait arriver par un tube effilé de l'acide sulfurique concentré.

L'acide iodhydrique est détruit avec mise en liberté d'iode, selon la formule :



La solution d'acide sulfureux est oxydée en acide sulfurique avec production d'acide chlorhydrique : le sulfate ferreux est transformé régulièrement en sulfate ferrique. Le tournesol est décoloré; l'indigo l'est également, même en présence d'acide arsénieux.

δ. Le permanganate de potassium oxyde les solutions de bioxyde de chlore avec production d'acide chlorique (Fürst)⁽¹⁰²⁷⁾ :



ε. L'acide sulfurique concentré, refroidi à -18° , absorbe environ 20 volumes de bioxyde de chlore, en se colorant en jaune : par réchauffement, le liquide se teint en rouge, et vers 10° , dégage du bioxyde de chlore mêlé de chlore et d'oxygène, et conserve en dissolution une certaine dose d'acide perchlorique. Cette réaction (Millon) explique pourquoi le gaz, préparé par le chlorate et l'acide sulfurique, est toujours souillé par un peu d'oxygène et de chlore libres.

227-161-1885. —⁽¹⁰²³⁾ H. B. DIXON et A. HARKER. J. Chem. Soc. 69-789-1896. —⁽¹⁰²⁵⁾ GARZAROLLI-THURNLACKH. An. Chem. Pharm. Lieb. 209-205-1881. —⁽¹⁰²⁷⁾ FÜRST. An. Chem. Pharm. Lieb.

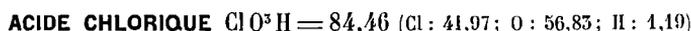
Composition et constitution. — La composition a été établie par Gay-Lussac ⁽¹⁰¹²⁾, en décomposant par la chaleur le gaz pur, et analysant le mélange de chlore et d'oxygène obtenu : en absorbant le chlore par la potasse, on trouve que le gaz fournit son volume d'oxygène. Le rapport du chlore à l'oxygène peut être déterminé, en dirigeant dans la solution aqueuse de bioxyde de chlore un courant d'anhydride sulfureux : on dose l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique formés.

La densité du gaz montre que la molécule est, dans l'état gazeux, représentée par $\text{Cl}^2\text{O}^2 = 67,45$. Le composé liquide est peut-être de formule double Cl^2O^4 , comparable au peroxyde d'azote liquide, et pourrait être regardé comme l'anhydride mixte de l'acide chloreux et de l'acide chlorique, conformément aux réactions que fournissent les bases alcalines.

Dosage. — En solution aqueuse, le bioxyde de chlore peut être dosé par une solution titrée de sulfate ferreux, avec lequel il donne la réaction :



On évaluera au permanganate, la diminution du titre de la solution de sel ferreux.



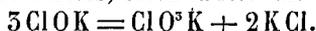
Historique. — Le chlorate de potassium a été découvert par Berthollet en 1786, dans l'action du chlore sur les solutions concentrées de potasse : il le désigna sous le nom de *muriate oxygéné* de potassium ⁽¹⁰²⁸⁾. Gay-Lussac parvint, en 1814, à isoler l'acide de ce sel et il en établit la composition ⁽¹⁰²⁹⁾.

Préparation. — 1° **Formation des chlorates.** — α . L'action du chlore gazeux sur les solutions chaudes ou concentrées des bases alcalines ou alcalino-terreuses, fournit un mélange de chlorure et de chlorate. Avec la potasse, on a :



La réaction peut être réalisée avec les solutions chaudes des carbonates alcalins, et donne alors lieu à un dégagement d'anhydride carbonique.

β . Les chlorates prennent naissance par la transformation spontanée des dissolutions d'hypochlorites, selon la formule :



Cette réaction se produit lentement dès la température ordinaire, plus rapidement à chaud, très vite à 100°. Elle est favorisée par la lumière. La présence d'alcali libre s'oppose à la transformation et augmente beaucoup la stabilité de l'hypochlorite (Græbe) ⁽⁹⁸²⁾, Badhuri ⁽¹⁰³¹⁾. Au contraire, l'acide hypochloreux libre accélère fortement le changement des hypo-

206-75-1881. — ⁽¹⁰²⁹⁾ BERTHOLLET. J. Ph. Ch. Nat. 2-217-1788. — ⁽¹⁰²⁸⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. 51-108-1852. — ⁽¹⁰³¹⁾ J. BADHURI. Z. anorg. Chem. 13-385-1897. — ⁽¹⁰³²⁾ F. FÖRSTER et F.

chlorites en chlorates (Förster et Jorre) ⁽¹⁰⁵²⁾. La concentration intervient dans une certaine mesure; dans le cas de l'hypochlorite de potassium, la dose la plus favorable est de 1,6 pour 100 (Badhuri) ⁽¹⁰⁵¹⁾.

γ. Les chlorates sont produits en grande quantité par l'électrolyse des chlorures alcalins, où ils sont dus à la transformation secondaire de l'hypochlorite qui tend à se former ^(1053 à 1055). En opérant l'électrolyse en présence de bichromate de potassium qui oxyde l'hypochlorite, la production effective de chlorate se trouve accrue, et le rendement peut s'élever jusqu'à 69,5 pour 100 de la quantité théorique (Müller) ⁽¹⁰⁵⁶⁾. Voir aussi Vaubel ⁽¹⁰⁵⁷⁾.

2° Préparation de l'acide libre. — α. Le chlorate de potassium est d'abord transformé en chlorate de baryum; pour cela, à la dissolution chaude et concentrée de chlorate de potassium, on ajoute un excès d'acide hydrofluosilicique, qui précipite tout le potassium à l'état d'hydrofluosilicate de potassium gélatineux : la liqueur filtrée contient l'acide chlorique libre, avec une certaine dose d'acide hydrofluosilicique. On la neutralise avec de l'hydrate de baryte, qui donne du chlorate de baryum dissous et de l'hydrofluosilicate de baryum insoluble qu'on sépare par filtration. Dans la liqueur, on précipite la baryte excédante par l'acide sulfurique versé goutte à goutte. Le liquide filtré ne contient plus que de l'acide chlorique.

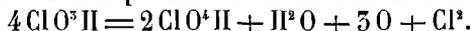
β. On peut encore opérer, d'après Böttger ⁽¹⁰⁵⁸⁾, en précipitant le chlorate de potassium par une solution de bitartrate de sodium : après séparation du bitartrate de potassium déposé, le chlorate de sodium est, à une douce chaleur (vers 50°), traité par une solution d'acide oxalique (poids égal au chlorate de potassium); la liqueur, refroidie par un mélange réfrigérant, dépose l'oxalate de sodium, et contient de l'acide chlorique; après saturation par le carbonate de baryum, on obtient, par évaporation, de beaux cristaux de chlorate de baryum, dont la dissolution sera exactement précipitée par de l'acide sulfurique dilué.

γ. La solution aqueuse d'acide chlorique, obtenue comme il a été dit, est concentrée par évaporation dans le vide sec à la température ordinaire, jusqu'à ce qu'on aperçoive un commencement de décomposition. Elle contient alors $\text{ClO}^5\text{H} + 7\text{H}^2\text{O}$.

Propriétés. — α. La solution concentrée d'acide chlorique est un liquide incolore, sirupeux, de saveur très acide, qui, légèrement chauffé, dégage une odeur spéciale rappelant celle de l'acide nitrique. La liqueur limite $\text{ClO}^5\text{H} + 7\text{H}^2\text{O}$, qui d'après Kämmerer serait un hydrate défini ⁽¹⁰⁵⁹⁾, a une densité de 1,282 à 14°, 2. Fortement refroidie, elle n'a pas été solidifiée, mais devient visqueuse vers — 20°.

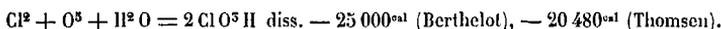
JORRE. J. prakt. Chem. (2) 59-53-1899. — ⁽¹⁰⁵³⁾ ETTTEL. Z. Elekt. 4-357-1894-95; 5-1-1898. — ⁽¹⁰⁵⁴⁾ FÖRSTER. Z. Elekt. 6-11-1899-1900. — ⁽¹⁰⁵⁵⁾ A. BROCHET. B. Soc. Chim. (3) 23-196 et 736-1900. — ⁽¹⁰⁵⁶⁾ E. MÜLLER. Z. Elekt. 5-469-1898-99. — ⁽¹⁰⁵⁷⁾ W. VAUBEL. Chem. Zeit. 22-531-1898. — ⁽¹⁰⁵⁸⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 57-138-1846. — ⁽¹⁰⁵⁹⁾ KÄMMERER.

Quand on continue la concentration à froid dans le vide sec, l'acide commence à se détruire, et lorsque la composition est voisine de ClO^5H , $4,5\text{H}^2\text{O}$, la destruction se produit tumultueusement selon la formule :



La même décomposition a lieu au-dessus de 40° avec l'acide à $7\text{H}^2\text{O}$ (Serullas) ⁽¹⁰⁴⁰⁾. Elle paraît aussi se produire lentement à la température ordinaire; une dissolution d'acide chlorique finit par ne plus contenir que de l'acide perchlorique (Millon).

β. La chaleur de formation de l'acide chlorique dissous est donnée par l'équation :



On en déduit l'équation :



La chaleur de neutralisation de l'acide chlorique par la soude dissoute est, en liqueur étendue + $13\,760^{\text{cal}}$ (Thomsen) ⁽¹⁰⁴¹⁾.

γ. L'acide chlorique est un acide énergique, monobasique, qui donne des chlorates bien définis, solubles dans l'eau, stables en dissolution.

L'étude de la conductibilité électrique de l'acide chlorique montre qu'il donne lieu à une ionisation élevée comparable à celle de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique, mais assez différente de l'acide iodique ou bromique (Kohlrausch) ⁽¹⁰⁴³⁾.

Pour la conductibilité moléculaire, aux diverses concentrations, voir Ostwald ⁽¹⁰⁴⁴⁾.

Soumis à l'électrolyse, il fournit, au pôle négatif, d'abord de l'acide hypochloreux, puis du chlore (Buff) ⁽¹⁰⁴⁵⁾.

δ. L'acide chlorique est un oxydant énergique. Il agit peu sur le brome, en donnant seulement des traces d'acide bromique. Au contraire, il attaque facilement l'iode, qu'il transforme en acide iodique (Kämmerer) ⁽¹⁰⁴⁶⁾. Avec les chlorures d'iode ICl et ICl^2 , il fournit à chaud de l'acide iodique et du chlore (Henry) ⁽¹⁰⁴⁷⁾.

Il agit sur l'acide chlorhydrique en donnant de l'eau et du chlore : c'est le principe de la préparation du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium. De même, avec l'acide sulfhydrique, il y a formation d'eau, avec mise en liberté de chlore et de soufre, partiellement changé en acide sulfurique (Toussaint) ⁽¹⁰⁴⁸⁾.

L'hydrogène phosphoré donne de l'acide phosphorique.

Même en solution diluée, l'acide chlorique oxyde le bore (Moissan), il change l'acide sulfureux en acide sulfurique, avec production de chlore

An. Ph. Chem. Pogg. **138**-390-1866. — ⁽¹⁰⁴⁰⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. **45**-204-270-1850. — ⁽¹⁰⁴¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**10**-578-1877. — ⁽¹⁰⁴²⁾ THOMSEN. Thermoch. Unters. **2**-142-1882. — ⁽¹⁰⁴³⁾ KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Wied. **26**-161-1885. — ⁽¹⁰⁴⁴⁾ OSTWALD. J. prakt. Chem. (2)-**31**-435-1885. — ⁽¹⁰⁴⁵⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **110**-257-1859. — ⁽¹⁰⁴⁶⁾ KÄMMERER. An. Ph. Ch. Pogg. **138**-599-1869. — ⁽¹⁰⁴⁷⁾ HENRY. Ber. Chem. Gesell. **3**-892-1870. — ⁽¹⁰⁴⁸⁾ Tous-

et d'acide chlorhydrique. L'acide phosphoreux passe à l'état d'acide phosphorique.

L'amalgame de sodium le transforme en un mélange de chlorate et de chlorure. Le fer et le zinc se dissolvent avec dégagement d'hydrogène ; mais, en présence d'acide sulfurique, ils transforment l'acide chlorique en acide chlorhydrique. Le permanganate de potassium ne subit d'abord aucune action : mais peu à peu, surtout à chaud, il est décoloré.

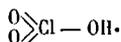
Les matières organiques sont fortement oxydées par l'acide chlorique : l'alcool et l'éther sont changés en acide acétique, avec dégagement de chlore. Du papier à filtre bien sec, imbibé d'une solution sirupeuse d'acide chlorique et abandonné à l'air, ne tarde pas à s'enflammer. L'acide chlorique décoloré l'indigo, et même le tournesol, après l'avoir rougi.

Composition. — La composition de l'acide chlorique résulte de celle du chlorate de potassium ClO^5K , qui est détruit par la chaleur en donnant du chlorure de potassium et trois atomes d'oxygène (Gay-Lussac) ⁽¹⁰⁴⁰⁾.

Kékulé, le considérant comme issu de la monovalence exclusive du chlore, lui avait assigné la formule :



Mais on le rattache plutôt à la pentavalence du chlore (Blomstrand) ⁽¹⁰⁵⁰⁾, Spring ⁽¹⁰⁵¹⁾, selon la formule :



Caractères. — L'acide chlorique libre peut être caractérisé par le dégagement de chlore qu'il fournit avec l'acide chlorhydrique.

Il décoloré l'indigo. Il donne, comme l'acide nitrique, une coloration rouge avec la brucine additionnée d'acide sulfurique concentré : dans le cas de l'acide chlorique, la coloration disparaît par addition de chlorure stanneux ⁽¹⁰⁵²⁾.

A une goutte d'aniline pure, on ajoute 1 centimètre cube d'eau, puis 1 centimètre cube d'acide sulfurique ; l'addition d'acide chlorique détermine alors une coloration bleue (Böttger) ⁽¹⁰⁵³⁻¹⁰⁵⁴⁾.

Avec quelques gouttes d'une solution de 2 gr. de résorcine dans 100 grammes d'eau, l'acide chlorique donne une coloration verte très sensible (Denigès) ⁽¹⁰⁵⁵⁾.

L'addition d'acide sulfurique concentré à un chlorate met en liberté du bioxyde de chlore, qui fournit les réactions précédentes avec la résorcine, et avec le sulfate d'aniline.

Applications. — L'acide chlorique libre a été proposé comme oxy-

SAINT. Jahresh. 799-1886. — ⁽¹⁰⁴⁰⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. 51-108-1852. — ⁽¹⁰⁵⁰⁾ BLOMSTRAND. Ber. Chem. Gesell. 16-185-1885. — ⁽¹⁰⁵¹⁾ SPRING. B. Ac. Belg. 39-382-1867. — ⁽¹⁰⁵²⁾ LUCK. Z. anal. Chem. 8-406-1869. — ⁽¹⁰⁵³⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 57-158-1846. — ⁽¹⁰⁵⁴⁾ BRAUN. Z. anal. Ch. 6-42-1867 ; 9-456-1870. — ⁽¹⁰⁵⁵⁾ DENIGÈS. Chim. anal. 76-1898. — ⁽¹⁰⁵⁶⁾ JESERICH.

dant pour la destruction des matières animales dans les analyses légales ⁽¹⁰⁵⁸⁾.

ANHYDRIDE PERCHLORIQUE $\text{Cl}^2\text{O}^7 = 182,9$ (Cl : 58,76; O : 61,25)

L'anhydride perchlorique a été obtenu par Michaël et Conn, en déshydratant directement l'acide perchlorique ClO^4H . L'acide perchlorique pur, refroidi vers -10° , est peu à peu additionné d'anhydride phosphorique; après un jour de contact, à la même température, on chauffe très doucement vers 85° . L'anhydride perchlorique distille sous forme d'un liquide incolore huileux, qui bout à 82° sous la pression ordinaire. Il se détruit spontanément en se colorant en vert. Au contact d'une flamme, ou par un choc, il détone violemment. Il réagit sur l'iode en donnant seulement de l'anhydride iodique I^2O^5 ; il n'agit pas sur le brome ⁽¹⁰⁵⁷⁾.

ACIDE PERCHLORIQUE $\text{ClO}^4\text{H} = 100,46$ (Cl : 35,29; O : 65,705; H : 1,005)

Historique. — Le perchlorate de potassium a été découvert en 1815 par le comte Stadion, dans les résidus de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorate de potassium : le même savant parvint à extraire l'acide libre en distillant le sel avec de l'acide sulfurique dilué ⁽¹⁰⁵⁸⁾.

Préparation. — L'acide perchlorique peut être obtenu soit à l'état pur ayant la formule ClO^4H , soit à l'état d'hydrate solide de composition $\text{ClO}^3(\text{OH})^3$ (hydrate de Serullas), soit à l'état d'hydrate liquide $\text{ClO}(\text{OH})^5$, soit enfin sous forme de dissolution aqueuse plus diluée. Très stable sous cette dernière forme, il l'est au contraire moins quand il n'est pas hydraté.

1° Préparation de l'acide perchlorique dilué. — On peut préparer des solutions diluées d'acide perchlorique, en précipitant par la dose exacte d'acide sulfurique une solution de perchlorate de baryum (Henry) ⁽¹⁰⁵⁹⁾, ou, moins avantageusement, en précipitant la solution de perchlorate de potassium par l'acide hydrofluosilicique.

2° Préparation de solutions concentrées. — α . On distille 1 partie de perchlorate de potassium finement pulvérisé avec 2 parties d'acide sulfurique concentré : il passe vers 140° , un liquide de densité 1,72 à 1,82 voisin de l'hydrate $\text{ClO}(\text{OH})^5$. Il est souillé d'un peu d'acide chlorhydrique; pour enlever ce dernier, on ajoute un excès de sulfate d'argent, qui précipite du chlorure d'argent, en laissant de l'acide sulfurique. On ajoute du carbonate de baryum récemment précipité, jusqu'à ce qu'un peu de baryum soit dissous dans la liqueur. On décante

Z. anal. Ch. **22**-472-1885. — ⁽¹⁰⁵⁷⁾ A. MICHAËL et W. T. CONN. Am. Chem. J. **23**-444-1900; **25**-80-1901. — ⁽¹⁰⁵⁸⁾ СОУТЕ СТАДИОН. An. Ch. Ph. (2)-**8**-408-1816; An. Ph. Gilb. **52**-197-559-1816. — ⁽¹⁰⁵⁹⁾ HENRY. An. Chem. Pharm. Lieb. **31**-345-1859. — ⁽¹⁰⁶⁰⁾ ROSCOE. An. Chem.

et on distille de nouveau la solution obtenue (Roscoë) ⁽¹⁰⁶⁰⁾, Nativelle ⁽¹⁰⁶¹⁾.

β. On décompose par la chaleur l'acide chlorique libre : 600 grammes de chlorate de potassium sont traités par l'acide hydro-fluosilicique qui provient du traitement de 1 kg de fluorine : on fait bouillir le mélange ; il se forme de l'acide chlorique, avec dépôt d'hydrofluosilicate de potassium. Après refroidissement et décantation, on concentre à l'ébullition, qui précipite encore du fluosilicate, jusqu'à l'apparition de fumées blanches abondantes. On place alors le liquide dans une cornue pour le distiller. L'acide chlorique se détruit en acide perchlorique, chlore et oxygène : le liquide recueilli contient de l'acide perchlorique souillé d'acides chlorhydrique et sulfurique qu'on enlève par addition de perchlorates d'argent et de baryum ; on redistille de nouveau (Roscoë) ⁽¹⁰⁶⁰⁾.

5° Préparation de l'acide normal. — α. Les solutions concentrées d'acide perchlorique, additionnées d'un excès d'acide sulfurique concentré, puis soumises à la distillation, fournissent vers 110° des vapeurs blanches lourdes, qui se condensent en un liquide jaune mobile, constitué par l'acide normal ClO^4H . La température s'élève ensuite jusque vers 200°, et il passe des gouttes huileuses qui, par refroidissement, fournissent, au contact du premier liquide recueilli, des cristaux de bihydrate.

β. Pour préparer immédiatement l'acide normal ClO^4H , on introduit dans un ballon à fractionnements, un mélange de 25 gr. de perchlorate de potassium pulvérisé avec 100 gr. d'acide sulfurique concentré, et, après avoir abaissé la pression jusqu'à 10^{mm} à 20^{mm}, on chauffe le ballon dans un bain d'huile. L'acide perchlorique distille à partir de 90°, et est condensé dans un récipient refroidi : la température est progressivement élevée pendant 2 heures jusque vers 160°, sans qu'il y ait destruction de l'acide (Vorländer et Schilling) ⁽¹⁰⁶²⁻¹⁰⁶³⁾. Le liquide est coloré en jaune par une certaine quantité de bioxyde de chlore, et souillé d'un peu d'acide sulfurique. On le purifie par rectification entre 50^{mm} et 70^{mm}, en chauffant de 45° à 65°. Il importe d'employer de l'acide sulfurique pur et concentré, ne renfermant pas d'anhydride sulfureux, et contenant au moins 97 pour 100 de SO^4H^2 (densité à 15° voisine de 1,84).

4° Autres modes de formation. — α. La destruction spontanée des solutions concentrées d'acide chlorique, abandonnées à froid sur l'acide sulfurique, fournit de l'acide perchlorique (Millon). La même réaction se produit rapidement quand on les chauffe (Serullas) ⁽¹⁰⁶⁴⁾.

β. L'électrolyse des solutions de bioxyde de chlore, celle de l'acide chlorhydrique aqueux, ou de l'eau de chlore donnent, à l'anode, une certaine quantité d'acide perchlorique.

Pharm. 121-546-1862; An. Ch. Ph. (5)-65-255-1862; Chem. News. 4-158-1861. — ⁽¹⁰⁶¹⁾ NATIVELLE. J. prakt. Chem. 26-406-1842. — ⁽¹⁰⁶²⁾ D. VORLÄNDER et R. VON SCHILLING. An. Chem. Pharm. 310-569-1900. — ⁽¹⁰⁶³⁾ A. MICHAËL et W. T. CONN. Am. Chem. J. 23-444-1900. — ⁽¹⁰⁶⁴⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. 45-270-1850. — ⁽¹⁰⁶⁷⁾ F. WINTELER. Chem. Zeit. 22-89-1898. —

γ. Les solutions de bioxyde de chlore ClO^2 exposées au soleil, fournissent de l'acide perchlorique (Millon) ⁽¹⁰¹³⁾, (Popper) ⁽¹⁰²⁵⁾.

5° **Production des perchlorates.** — α. Les perchlorates prennent naissance dans l'électrolyse des chlorates. Une solution, neutre, concentrée, de chlorate de potassium ou de sodium donne, à l'anode inoxydable une formation presque théorique de perchlorate (Stadion, Winteler ⁽¹⁰⁰⁷⁾). La production peut également avoir lieu à l'anode dans l'électrolyse des chlorures, pratiquée dans des conditions convenables (Winteler ⁽¹⁰⁰⁷⁾, (Förster) ⁽¹⁰⁰⁸⁾).

β. Le chlorate de potassium, chauffé seul modérément, se dédouble en perchlorate, chlorure et oxygène : en traitant la matière par l'eau froide, on dissout surtout le chlorure ; le résidu repris par l'eau chaude laisse déposer par refroidissement du perchlorate de potassium pur (Serullas). (Voy. p. 194.)

Propriétés physiques. — 1° *Acide normal* ClO^4H . — L'acide perchlorique pur est un liquide incolore fonnant, d'odeur piquante, dont la densité est $d_{15,5} = 1,782$ (Roscoë), $d_{22,0} = 1,764$ (Vorländer et von Schilling). Il ne peut pas être distillé sans se détruire à la pression ordinaire ; mais il bout régulièrement à 59° sous 56 millimètres (thermomètre dans la vapeur) (Vorländer). Il n'a pu être congelé dans un mélange de neige carbonique et d'éther.

Conservé même à l'obscurité, il brunit en se décomposant peu à peu, sans explosion (Michaël et Conn). A l'air humide, il fournit l'hydrate solide. Il attaque douloureusement la peau.

2° *Hydrate solide* $\text{ClO}^2(\text{OH})^2$ ou $\text{ClO}^4\text{H} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — L'addition d'une molécule d'eau à l'acide normal pur donne lieu à un violent échauffement : par refroidissement, on obtient la cristallisation de l'hydrate. Ce sont de longues aiguilles généralement un peu jaunâtres, qui fondent à 50° . L'hydrate solide fume à l'air ; fondu, il se décompose à partir de 110° en acide normal et dihydrate. Il se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur.

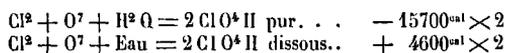
3° *Hydrate liquide* $\text{ClO}(\text{OH})^3$ ou $\text{ClO}^4\text{H} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — L'addition d'une molécule d'eau à l'hydrate solide le fournit sous la forme d'un liquide incolore, huileux, dont la densité est 1,65 (Serullas), 1,72 (Nativelle). Il fume un peu à l'air. Chauffé sous la pression ordinaire, il bout à 205° , et il distille un liquide qui contient 71,6 à 72,2 pour 100 d'acide ClO^4H , tandis que la composition de l'hydrate correspond à 75,1 pour 100 (Roscoë) ; la distillation donne lieu, en effet, à une destruction partielle du composé. D'après Van Wyk ⁽¹⁰⁶⁰⁾, il se solidifie à $-20^\circ,6$.

4° *Hydrates supérieurs.* — L'étude de la congélation des solutions d'acide perchlorique conduit à admettre l'existence d'autres hydrates plus riches, contenant pour ClO^4H , trois, quatre et six molécules d'eau,

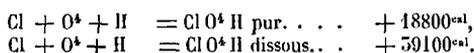
⁽¹⁰⁰⁸⁾ F. FÖRSTER. Z. Electr. 4-586-1897. — ⁽¹⁰⁶⁰⁾ H. J. VAN WYK. Z. anorg. Chem. 32-115-

et fondant respectivement à -47° , -40° , et -45° (Van Wyk) ⁽¹⁰⁶⁹⁾.

Propriétés chimiques. — α . L'acide perchlorique normal est formé à partir du chlore, de l'oxygène et de l'eau, avec absorption de chaleur, tandis que la formation de l'acide dilué donne lieu à un dégagement positif. On a, d'après Berthelot ⁽¹⁰⁷⁰⁾ :



On aurait par suite :



Les chaleurs de dissolution dans un grand excès d'eau sont :



Berthelot a déterminé les chaleurs de dilution, et les chaleurs spécifiques moléculaires des dissolutions ⁽¹⁰⁷⁰⁾.

Les grandes quantités de chaleur, dégagées dans l'hydratation de l'acide normal, rendent compte des différences de stabilité de cet acide et de ses hydrates.

L'acide normal ClO^4H commence à se détruire quand on le chauffe au-dessus de 70° , en dégageant du chlore, du bioxyde de chlore, et de l'oxygène, et, en continuant à chauffer vers 90° , on peut avoir une violente explosion. Il passe à la distillation un liquide, coloré en rouge par du bioxyde de chlore, qui renferme 95 pour 100 d'acide perchlorique ClO^5H . En arrêtant la distillation, le liquide se prend par refroidissement en donnant des cristaux d'hydrate solide.

Au contraire, les solutions aqueuses diluées d'acide perchlorique sont parfaitement stables, et ne sont pas décomposées par la lumière solaire.

β . L'acide perchlorique est un acide monobasique fort, qui donne naissance à des perchlorates extrêmement stables. La chaleur de neutralisation est, pour une molécule d'acide dilué, unie à une molécule de soude dissoute, 14250^{cal} (Berthelot), 14080^{cal} (Thomsen).

La conductibilité moléculaire des solutions d'acide perchlorique a été étudiée par Ostwald ⁽¹⁰⁷¹⁾ : elle correspond à une ionisation importante de l'acide, analogue à celle de l'acide nitrique.

Les perchlorates sont des sels généralement très solubles (ceux de potassium et de rubidium le sont très peu), isomorphes des permanganates. Ils ne fournissent pas de chlore à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique ; à température élevée, ils se dédoublent en chlorures et oxygène.

γ . RÉACTIONS DE L'ACIDE PUR ClO^4H . — L'acide perchlorique pur agit parfois comme oxydant avec une grande violence, parfois au contraire il

1902. — ⁽¹⁰⁷⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-27-214-1882. — ⁽¹⁰⁷¹⁾ OSTWALD. J. prakt. Chem.

n'exerce aucune action. Au contact de charbon de bois, de papier, d'éther, il produit une forte explosion, qui rappelle celle du chlorure d'azote. Il oxyde l'acide arsénieux, et enflamme l'iode de sodium et l'acide iodhydrique. Il agit sur l'iode en donnant des aiguilles déliquescentes, qui contiennent HI^2O^5 , et qui, chauffées, dégagent de l'iode, et laissent de l'acide iodique (Michaël et Conn) ⁽¹⁰⁵⁷⁾. L'acide perchlorique pur peut être mélangé avec de l'alcool absolu, sans que généralement il se produise d'explosion : il semble se former un éther perchlorique (Michaël et Conn). Le benzène donne un produit charbonneux : il n'y a aucune action avec le tétrachlorure de carbone, ni avec le chloroforme.

δ. RÉACTIONS DE L'ACIDE DILUÉ. — L'acide perchlorique étendu est très stable, et n'est réduit ni par l'acide sulfureux, ni par l'acide sulfhydrique. Il n'agit pas sur l'hydrogène libre, ni sur l'acide chlorhydrique ou iodhydrique. Le fer et le zinc se dissolvent en donnant des perchlorates, avec dégagement d'hydrogène. L'acide azoteux n'est pas oxydé, même à l'ébullition (Toussaint) ⁽¹⁰⁷²⁾. L'iode est attaqué à chaud avec production exclusive d'acide iodique (Michaël et Conn) ⁽¹⁰⁷³⁾.

Composition. — La composition de l'acide perchlorique a été établie par le comte Stadion et vérifiée par Gay-Lussac, en décomposant par la chaleur le perchlorate de potassium en chlorure et oxygène. La composition des hydrates peut être établie par transformation en perchlorate de potassium, en ajoutant un excès de carbonate de potassium, acidulant avec de l'acide acétique, évaporant, enlevant par l'alcool l'acétate de potassium, et évaluant le poids du perchlorate qui reste.

Le poids moléculaire du perchlorate de sodium, déterminé par la méthode ébullioscopique (Raoult) ⁽¹⁰⁷⁴⁾, est voisin de la valeur qui correspond à la molécule simple ClO^4K . Le même résultat a été obtenu par cryoscopie dans le sulfate de sodium fondu (Crofts) ⁽¹⁰⁷⁵⁾. La molécule de l'acide perchlorique est donc ClO^4H . Sa constitution est, ou bien $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{OH}$,

ou bien $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \equiv \text{ClO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{H}$, cette dernière formule ayant le double avantage

de rendre compte de l'isomorphisme des perchlorates et des permanganates, et de la stabilité considérable des hydrates, qui seraient des composés normaux issus de l'heptavalence du chlore $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \gg \text{Cl}(\text{OH})^5 \end{array}$, et $\text{O} = \text{Cl}(\text{OH})^5$ ⁽¹⁰⁷⁶⁾.

Caractères. — L'acide perchlorique dissous se distingue des autres acides du chlore parce qu'il ne décolore pas l'indigo, même en présence d'acide sulfurique.

(2)-32-510. — ⁽¹⁰⁷²⁾ TOUSSAINT. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **137**-114-1866. — ⁽¹⁰⁷³⁾ A. MICHAËL et W. T. CONN. *Ann. Chem. J.* **25**-89-1901. — ⁽¹⁰⁷⁴⁾ RAOULT. *Ann. Ch. Ph.* (6)-**20**-564-1890. — ⁽¹⁰⁷⁵⁾ CROFTS. *J. Chem. Soc.* 75-595-1898. — ⁽¹⁰⁷⁶⁾ BLONSTRAND. *Ber. Chem. Gesell.* **16**-185-

Par addition d'une solution concentrée d'acétate de sodium, il se précipite du perchlorate de potassium cristallin peu soluble.

Les perchlorates ne sont pas réduits à l'état de chlorures par le couple zinc-cuivre : mais ils peuvent être réduits par l'hydrosulfite de sodium.

Combinaisons de l'oxygène et du brome.

On n'a obtenu aucune combinaison anhydre de l'oxygène avec le brome.

Comme combinaison mixte du brome avec l'hydrogène et l'oxygène, on ne connaît que l'acide hypobromeux BrO^{H} , et l'acide bromique BrO^{H} , et seulement en dissolutions aqueuses. L'existence d'un acide perbromique (Kämmerer), obtenu en déplaçant par le brome le chlore de l'acide perchlorique, est considérée comme non établie (^{1077 à 1080}).

Il en est de même de l'anhydride hypobromeux Br^{O} , que Gay-Lussac croyait avoir préparé par l'action du brome sur l'oxyde mercurique sec (¹⁰⁸¹). Dancer vérifia que, dans cette réaction, il ne se produit que de l'oxygène pur (¹⁰⁸²). On n'admet pas davantage l'existence du bioxyde de brome BrO^{H} , dont Kämmerer avait annoncé la formation très instable, dans la distillation d'une solution d'acide bromique (^{1082 bis}).

ACIDE HYPOBROMEUX $\text{BrO}^{\text{H}} = 96,97$ (Br : 82,45 ; O : 16,50 ; H : 1,04)

Historique. — L'acide hypobromeux a été signalé par Balard en 1826 (¹⁰⁸³).

Production. — 1° **Formation d'hypobromites.** — Le brome agit à la manière du chlore, sur les solutions étendues des alcalis, ou des carbonates alcalins (Balard, Fritsche) (¹⁰⁸⁴) : il y a production de bromure et d'hypobromite. Les solutions, ainsi obtenues, sont peu stables, et, même à la température ordinaire, plus rapidement à chaud, se transforment en bromures et bromates. Elles se conservent beaucoup moins longtemps que les solutions d'hypochlorites. Un excès d'alcali favorise leur stabilité (⁰⁸²). L'eau de brome, traitée par l'ammoniaque très étendue, donne un mélange de chlorure et d'hypochlorite (Schönbein) (¹⁰⁸⁵).

2° **Production d'acide hypobromeux libre.** — α . Les solutions concentrées d'hypobromites mêlés de bromures, issues de l'action du brome sur les alcalis, sont décomposées par les acides étendus, et même par l'anhydride carbonique, avec dégagement de brome. Mais, en faisant agir l'anhydride carbonique sur des solutions très étendues d'hypobromites, il y a déplacement d'acide hypobromeux, et, en distillant sous une pression de

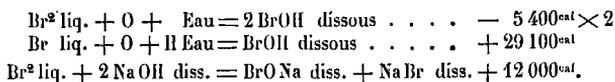
1885. — (¹⁰⁷⁷) KÄMMERER. J. prakt. Chem. **90**-190-1865. — (¹⁰⁷⁸) MUIR. J. Chem. Soc. **30**-119; **29**-877-1876. — (¹⁰⁷⁹) WOLFRAM. An. Chem. Pharm. Lieb. **198**-95-1879. — (¹⁰⁸⁰) MAC IVOR. Chem. N. **33**-55-1876; **55**-203-1887. — (¹⁰⁸¹) GAY-LUSSAC. C. R. **14**-951-1842. — (¹⁰⁸²) DANCER. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-257-1865. — (^{1082 bis}) KÄMMERER. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-5901-869. — (¹⁰⁸³) BALARD. An. Ch. Ph. (2)-**32**-557-1826. — (¹⁰⁸⁴) FRITSCHE. J. prak. Chem. **24**-291-181. — (¹⁰⁸⁵) SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **84**-585-1862. — (¹⁰⁸⁶) DANCER. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-

50 millimètres, de manière à ne pas dépasser 40°, on obtient un liquide jaune pâle, qui est une dissolution diluée d'acide pur (Dancer) ⁽¹⁰⁸⁶⁾.

β. On obtient des solutions d'acide hypobromeux, en oxydant le brome en solution aqueuse par l'oxyde mercurique ajouté peu à peu (Balard, Dancer). Il se forme de l'oxybromure insoluble Hg^2OBr^2 . L'oxyde mercurique peut être remplacé par l'acétate mercurique, l'azotate mercurique, le nitrate d'argent, ou encore mieux l'oxyde d'argent (Spiller ⁽¹⁰⁸⁷⁾, Schönbein ⁽¹⁰⁸⁸⁾, Dancer ⁽¹⁰⁸⁶⁾). Les dissolutions ainsi obtenues sont distillées sous 50 millimètres.

Propriétés. — Les solutions d'acide hypobromeux, préparées par distillation, sous 50 millimètres, au-dessous de 40°, sont jaune paille; leur richesse en acide hypobromeux $BrOH$ ne dépasse guère 1 gr. pour 100 cm³. Elles se détruisent au-dessus de 60° avec production de brome et d'acide bromique.

La chaleur de formation a été évaluée par Berthelot ⁽¹⁰⁸⁹⁾ et par Thomsen ⁽¹⁰⁹⁰⁾. Berthelot a trouvé :



Le bioxyde d'hydrogène décompose immédiatement les solutions d'acide hypobromeux en se détruisant lui-même, avec formation d'acide bromhydrique et d'oxygène (Schönbein). L'urée et les composés similaires sont détruits par les hypobromites, comme par les hypochlorites avec dégagement d'azote (Kopp) ⁽¹⁰⁹¹⁾.

L'acide hypobromeux et les hypobromites possèdent un pouvoir décolorant intense analogue à celui de l'acide hypochloreux.

Comme les hypochlorites, les hypobromites donnent, dans les sels manganéux, un précipité brun de bioxyde de manganèse hydraté.

Ils fournissent, avec une solution aqueuse d'aniline, un précipité dont la couleur varie du rouge jaunâtre au rouge brun.

ACIDE BROMIQUE $BrO^2H = 128,97$ (Br : 62,00; O : 37,22; H : 0,77)

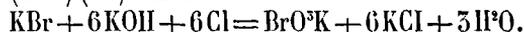
Historique. — L'acide bromique a été découvert par Balard ⁽¹⁰⁸⁵⁾ en 1826.

Préparation. — 1° **Formation des bromates.** — α). L'action du brome sur les solutions chaudes ou concentrées d'alcalis ou de carbonates alcalins donne du bromate et du bromure; les cinq sixièmes du brome sont à l'état de bromure.

β). Une solution d'hypobromite alcalin se transforme spontanément, rapidement à chaud, en bromate et bromure.

271-1865. — ⁽¹⁰⁸⁷⁾ SPILLER, Chem. N. 1-58-1860; 6-249-1862. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ SCHÖNBEIN, J. prakt. Chem. 88-475-1865. — ⁽¹⁰⁸⁹⁾ BERTHELOT, An. Ch. Ph. (5)-13-19-1878. — ⁽¹⁰⁹⁰⁾ THOMSEN, Therm. Untersuch. 2-401-1882; Ber. Chem. Gesell. 6-451-1554-1875. — ⁽¹⁰⁹¹⁾ KOPP, Chem. Centr.

γ). Le bromure de potassium, en solution alcaline, est intégralement transformé par le chlore en bromate de potassium peu soluble et chlorure de potassium (Stas) ⁽¹⁰⁹⁵⁾. On a :



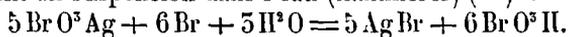
δ). On obtient du bromate de potassium en fondant ensemble du bromure et du chlorate.

ε). L'acide iodique, chauffé à 100° avec du bromure d'argent et de l'ammoniaque, fournit du bromure d'argent et du bromate d'ammonium.

ζ). L'électrolyse des bromures alcalins peut fournir des bromates (Vaubel) ⁽¹⁰⁹⁴⁾.

2° Préparation de l'acide bromique libre. — α). Le bromate de baryum est facilement préparé par double décomposition des solutions chaudes de bromate de potassium et de chlorure de baryum (Stas) ⁽¹⁰⁹⁵⁾. A 200 parties de bromate de baryum sec, réduit en poudre fine et délayé dans l'eau, on ajoute environ 50 parties d'acide sulfurique : on décante puis on précipite exactement, par l'eau de baryte, l'excès d'acide sulfurique qui demeure dans la liqueur. Après filtration, on évapore, pour la concentrer, la solution d'acide bromique, qu'il est difficile d'obtenir ainsi parfaitement pur (Balard, Rammeisberg) ⁽¹⁰⁹⁵⁾.

β). On obtient une solution plus pure en traitant par le brome le bromate d'argent en suspension dans l'eau (Kämmerer) ⁽¹⁰⁹⁶⁾ :

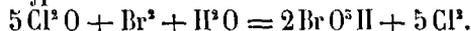


γ). On peut précipiter par l'acide hydrofluosilicique une solution de bromate de potassium (Løvig) ⁽¹⁰⁹⁷⁾.

3° Autres modes de formation. — α). On obtient de l'acide bromique par la décomposition spontanée des solutions diluées d'acide hypobromeux libre.

β). Il s'en produit dans l'électrolyse de l'eau de brome (Riche) ⁽¹⁰⁹⁸⁾.

γ). On peut en obtenir en oxydant le brome sous l'eau par un courant lent d'anhydride hypochloreux :



4° Concentration des solutions d'acide. — Les solutions aqueuses étendues sont stables, mais leur stabilité diminue à mesure qu'elles sont plus riches. En les concentrant par ébullition, elles commencent à se détruire, en dégageant du brome et de l'oxygène, quand elles renferment plus de 13 pour 100 d'acide. Dans le vide sec à froid, on peut arriver à un liquide renfermant 50,59 pour 100, qui correspond peut-être à un hydrate $Br O^3 H, 7 H^2 O$ (Kämmerer).

Propriétés. — L'acide bromique au maximum de concentration

Bl. 158-1870. — ⁽¹⁰⁹⁵⁾ STAS. Mém. Ac. Belg. 35-116-1865. — ⁽¹⁰⁹⁴⁾ VAUBEL. Chem. Zeit. 22-351-1898. — ⁽¹⁰⁹⁵⁾ RAMMELSBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. 40-247-1841. — ⁽¹⁰⁹⁶⁾ KÄMMERER. J. prakt. Chem. 85-452-1862. — ⁽¹⁰⁹⁷⁾ LØVIG. An. Ph. Chem. Pogg. 14-185-1828. — ⁽¹⁰⁹⁸⁾ A. RICHE. C. R. 46-38-1858. — ⁽¹⁰⁹⁹⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-1555-1875. — ⁽¹¹⁰⁰⁾ W. JUDSON et

est un liquide sirupeux, incolore, fortement acide, mais non caustique pour la peau.

La chaleur de formation a été déterminée par Berthelot ⁽¹⁰⁸⁹⁾ et par Thomsen ⁽¹⁰⁹⁹⁾ :

$\text{Br}^2 \text{ liq.} + \text{O}^3 + \text{H}^2 \text{O} + \text{Eau} = 2 \text{BrO}^3 \text{H diss.} - 22\,000^{\text{cal}} \times 2$ (Berthelot),
 $- 21\,760^{\text{cal}} \times 2$ (Thomsen).

$\text{Br liq.} + \text{O}^3 + \text{H} + \text{Eau} = \text{BrO}^3 \text{H diss.} + 12\,500^{\text{cal}}$ (Berthelot),
 $+ 12\,420^{\text{cal}}$ (Thomsen).

La forte absorption de chaleur qui correspond à la formation de l'acide bromique dissous, à partir du brome, de l'oxygène et de l'eau, permet de prévoir qu'il possède une faible stabilité. La solution est en effet détruite en brome et oxygène, quand on la concentre même à froid.

Les solutions d'acide bromique oxydent énergiquement l'anhydride sulfureux, l'acide sulfhydrique, les sels ferreux, l'acide iodhydrique, l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, avec élimination de brome libre, qui peut, dans certains cas, agir pour son propre compte. La vitesse de réduction par l'acide bromhydrique a été étudiée par Judson et Walker ⁽¹¹⁰⁰⁾. L'iode fournit de l'acide iodique avec mise en liberté de brome. Il n'y a pas d'action avec l'acide sulfurique, l'acide azotique, le chlore. L'alcool et l'éther sont transformés en acide acétique (Serullas) ⁽¹¹⁰¹⁾. Le papier est oxydé avec mise en liberté de brome.

L'acide bromique est un acide énergique qui rougit le tournesol avant de le décolorer. Il est monobasique et fournit, avec les bases, une seule série de sels, tels que le bromate de potassium $\text{BrO}^3 \text{K}$. La chaleur de neutralisation est, pour une molécule d'acide dilué saturée par une molécule de soude diluée, $+ 15\,780^{\text{cal}}$ (Thomsen) ⁽¹¹⁰²⁾.

Composition et caractères. — La composition de l'acide bromique résulte de celle des bromates. Le bromate d'argent, réduit par l'acide sulfureux, fournit du bromure : la différence entre les poids du bromure et du bromate est égale au poids de l'oxygène contenu dans le sel; quant aux poids de brome et de métal, ils résultent de la composition connue du bromure.

Les bromates sont des sels généralement peu solubles dans l'eau froide : le bromate d'argent blanc, très peu soluble, se précipite quand on ajoute du nitrate d'argent aux solutions, pas trop étendues, de bromates ou d'acide bromique libre.

Les solutions de bromates, acidulées d'acide sulfurique, traitées par quelques copeaux de zinc, dégagent des vapeurs de brome.

Les bromates donnent, avec le sulfate d'aniline acide, une coloration bleue identique à celle des chlorates; mais, additionnés d'acide sulfurique

J. W. WALKER. Proc. Chem. Soc. **14**-64-1897-98. — ⁽¹¹⁰¹⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. **45**-205-1850.
 — ⁽¹¹⁰²⁾ THOMSEN. Thermo. Untersuch. **1**-242-1882. — ⁽¹¹⁰³⁾ J. OGIER. C. R. **86**-722-1878. —

concentré, puis de quelques gouttes de solution aqueuse de résorcine à 2 pour 100, ils ne donnent pas la réaction verte des chlorates (Denigès).

Combinaisons de l'oxygène et de l'iode

L'affinité de l'iode pour l'oxygène est faible, quoique supérieure à celle du chlore et du brome.

L'iode et l'ozone peuvent se combiner directement pour donner une succession de composés anhydres qui paraissent comprendre I^2O^3 , I^2O^4 , I^2O^5 , et même I^2O^7 . Ce résultat a été atteint par Ogier en soumettant à l'effluve un mélange d'oxygène et d'iode, enfermé dans un grand tube à effluve disposé verticalement, et chauffé par l'intermédiaire du liquide acide qui constituait l'une des électrodes. À la partie inférieure du tube, où la vapeur d'iode est en excès, il se dépose une couche jaune pâle d'oxyde I^2O^3 ; un peu au-dessus, se forme le corps jaune I^2O^4 . Plus haut se dépose en couche blanche l'anhydride iodique I^2O^5 , et à la partie supérieure, dans l'espace annulaire étroit séparant les deux tubes concentriques, se forme une mince couche blanche qui semble formée par de l'anhydride periodique⁽¹¹⁰³⁾. Parmi ces composés, un seul est bien connu, c'est l'anhydride iodique I^2O^5 .

Les combinaisons mixtes d'iode, d'oxygène, d'hydrogène, comprennent deux acides bien définis : l'acide iodique IO^5H , et l'acide periodique $IO(OH)^5$. Il faut y joindre l'acide hypoiodoux très instable, dont l'existence a été longtemps considérée comme douteuse.

ACIDE HYPOIODEUX $IOH = 145,86$

1° Formation d'hypoiodites. — Quand on fait agir en solutions aqueuses de l'iode sur un alcali, on obtient un liquide jaune, d'odeur safranée spéciale, qui possède un pouvoir décolorant analogue à celui des hypobromites et des hypochlorites. Cette propriété disparaît peu à peu, l'hypoiodite formé se change en iode et iodate : la destruction est immédiate, si l'on chauffe (Schönbein)⁽¹¹⁰⁴⁾.

Berthelot, en dissolvant de l'iode dans une solution étendue de potasse, constata deux phénomènes thermiques successifs : d'abord pendant la première minute, un refroidissement notable, dû sans doute à la production d'hypoiodite, puis un réchauffement produit par la décomposition de l'hypoiodite très instable en iodate et iodure. Les deux effets se reproduisent à chaque addition d'iode⁽¹¹⁰⁵⁾.

D'après Lunge et Schoch, l'iode agit à froid sur l'hydrate de calcium $Ca(OH)^2$, pour donner un iodure de chaux, analogue au chlorure de chaux et assimilable à un mélange d'iodure et d'hypoiodite : il se produit en même temps beaucoup d'iodate⁽¹¹⁰⁶⁾.

⁽¹¹⁰⁴⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **84**-585-1861. — ⁽¹¹⁰⁵⁾ BERTHELOT. C. R. **84**-754-1877. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ LUNGE et SCHOCH. Ber. Chem. Gesell. **15**-1885-1882. — ⁽¹¹⁰⁷⁾ KÜSE. An. Ph. Chem. Pogg.

2° Formation d'acide hypoiodoux libre. — Köne et Lippmann avaient observé que, par l'action de l'oxyde mercurique fraîchement précipité sur une solution alcoolique d'iode, on obtient un liquide jaune clair qui, filtré rapidement sur de l'amiante, ne bleuit plus l'empois d'amidon; mais, après quelque temps, le bleuissement se produit, et on trouve qu'il reste seulement de l'iodure mercurique, de l'iodate mercurique et de l'iode libre. La réaction paraît avoir engendré de l'acide hypoiodoux très instable (¹¹⁰⁷⁻¹¹⁰⁸): la dose en serait extrêmement faible d'après Orton et Blackman (¹¹⁰⁹). Au contraire, Taylor a indiqué qu'on peut obtenir une proportion considérable d'acide hypoiodoux, si l'on se sert d'iode précipité, en agitant rapidement, de manière que l'opération, y compris la filtration, ne dure pas plus d'une minute: la liqueur filtrée contient 90 à 95 pour 100 d'iode à l'état d'acide hypoiodoux, 10 à 5 pour 100 seulement sous forme d'acide iodique. Il y a très peu de mercure en dissolution (¹¹¹⁰).

Propriétés. — Les dissolutions d'acide hypoiodoux sont très instables et se détruisent spontanément en donnant de l'acide iodique et de l'iode d'autant plus vite qu'elles sont moins diluées. D'après Berthelot, la réaction :



correspond à $-4500^{\text{cal}} \times 2$ (¹¹¹¹).

L'acide hypoiodoux paraît être, vis-à-vis des bases, un acide plus faible que l'acide hypochloreux (Förster et Gyr) (¹¹¹²).

Selivanoff considère les iodures d'azote $AzII^2$, AzI^2 , comme les dérivés amidés de l'acide hypoiodoux (¹¹¹³).

L'acétate d'iode, obtenu par Schützenberger par l'action de l'iode sur l'acétate de chlore, doit être envisagé comme l'anhydride mixte des acides acétique et hypochloreux, $CHI^2.CO.O.I$. Ce sont des aiguilles jaunes explosibles (¹¹¹⁴).

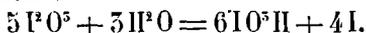
ANHYDRIDE IODEUX $I^2O^5 = 301,70$ (I : 84,09; O : 15,90.)

Préparation. — L'anhydride iodeux a été obtenu par Ogier en traitant, par un courant rapide d'oxygène ozonisé, de l'iode maintenu au fond d'un ballon à 40° ou 50°. Les particules solides sont condensées dans une série de tubes de verre étroits garnis de spirales de platine. On arrive en quelques heures à recueillir 5 à 6 centigrammes du produit (¹¹¹⁵).

Propriétés. — C'est une poudre légère jaune clair qui, exposée à

66-502-1845. — (¹¹⁰⁹) LIPPMANN. C. R. 63-968-1866. — (¹¹⁰⁹) K. J. ORTON et W. L. BLACKMAN. Proc. Chem. Soc. 16-103-1900. — (¹¹¹⁰) R. S. TAYLOR. Proc. Chem. Soc. 18-72-1902. — (¹¹¹¹) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-13-24-1878. — (¹¹¹²) F. FÖRSTER et K. GYR. Z. Elektr. 9-1. — (¹¹¹³) SELIVANOFF. Ber. Chem. Gesell. 27-1012-1894. — (¹¹¹⁴) P. SCHÜTZENBERGER. C. R. 52-137-1861; Zeit. Chem. 482 et 590-1868. — (¹¹¹⁵) J. OGIER. C. R. 85-957-1877. —

l'air humide, tombe en déliquescence sous un très petit volume : le liquide sirupeux ainsi obtenu est dédoublé par l'eau en iode et acide iodique selon la formule :



L'anhydride iodeux chauffé à 125° se détruit de suite en dégageant de l'iode et de l'oxygène, et laissant un léger résidu d'anhydride iodique, qui existait en petite proportion dans le composé.

Composition. — Ogier l'a établie en évaluant dans les produits de la destruction du corps par la chaleur à 150° le rapport des poids d'iode et d'oxygène dégagés. Les valeurs trouvées pour ce rapport ont été 5,27; 5,52; 5,25 (calculé pour I^2O^5 : 5,29).

ANHYDRIDE HYPOIODIQUE I^2O^4 ; ou IO^2 (?) (1 : 79,85; 0 : 20,14.)

Formation. — 1° Par réduction partielle de l'acide iodique. — α). L'acide sulfurique concentré, chauffé au voisinage de son point d'ébullition, peut dissoudre environ le cinquième de son poids d'acide iodique. Si l'on continue à chauffer dans un vase de platine la solution obtenue, il y a dégagement d'oxygène; la liqueur jaunit et dépose, par refroidissement, des lamelles jaunes qui, séchées sur une plaque poreuse à l'abri de l'humidité, ont une composition variable qui correspond au mélange de $\text{I}^2\text{O}^4 + \text{SO}^4\text{II}^2$, avec de l'anhydride iodique (4 à 2 molécules).

En continuant à chauffer la solution sulfurique, l'oxygène se dégage pendant 20 à 25 minutes; quand l'iode commence à s'échapper, la liqueur devient verte et abandonne le corps $\text{I}^2\text{O}^4 + 2 \text{SO}^4\text{II}^2$, qui, égoutté, puis laissé quelques jours à l'air humide, fournit de l'acide sulfurique dilué et de l'anhydride hypoiodique qui se détruit partiellement en iode et acide iodique. En lavant par l'eau et l'alcool, on arrive à l'anhydride hypoiodique à peu près pur (Millon) ⁽¹¹¹⁶⁾.

En continuant à chauffer la solution sulfurique d'acide iodique, de manière à volatiliser beaucoup d'iode, il se dépose une matière cristalline jaune orangé, que Millon représente par la formule $\text{I}^{10}\text{O}^{19} + 10 \text{SO}^4\text{II}^2$, et qui, essorée, puis exposée à l'air humide, laisse un résidu $\text{I}^{10}\text{O}^{19}$ que Millon considérait comme un oxyde défini *sous-hypoiodique*, et qui doit être regardé comme de l'anhydride hypoiodique mêlé avec un peu d'anhydride iodeux. Chauffé à 150°-150°, il perd lentement de l'iode et laisse de l'anhydride hypoiodique.

β). Par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'anhydride iodique, on obtient tout d'abord, avec élimination d'iode, un anhydride mixte iodique-sulfurique : en continuant l'action du gaz sulfureux, la matière devient visqueuse. Abandonnée à l'air humide, puis lavée à l'alcool et à l'eau, elle fournit une poudre brune de composition I^6O^{15} (Kämmerer) ⁽¹¹¹⁷⁾ qui est sans doute un mélange d'anhydride hypoiodique avec un peu d'anhydride iodique.

⁽¹¹¹⁶⁾ MILLON. An. Ch. Ph. (3)-12-556-1844. — ⁽¹¹¹⁷⁾ KÄMMERER, J. prakt. Chem. 83-81-1861.

2° **Oxydation ménagée de l'iode.** — L'acide nitrique monohydraté AzO^3H , additionné de 1 à 1,5 molécule d'eau, attaque l'iode à chaud en donnant de l'acide iodique. Mais, avec l'acide nitrique plus concentré, l'action se produit à froid. On opère sur 10 gr. d'iode finement pulvérisé, placé dans un mortier de verre, et on ajoute 100 gr. d'acide nitrique de densité au moins égale à 1,49 et aussi incolore que possible : par écrasement au pilon, l'iode se change en une poudre jaune volumineuse. Si tout l'iode n'a pas disparu, on décante et on ajoute une nouvelle quantité d'acide pour achever la réaction. Cette matière jaune serait, d'après Kämmerer ⁽¹¹¹⁸⁾, un dérivé nitrosé $I^2O^4(AzO)^2$: ce produit, abandonné sous une cloche, en présence de chaux vive, laisse un résidu jaune qui, lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché sur l'acide sulfurique, est l'anhydride hypoiodique (Millon) ⁽¹¹¹⁶⁾. Le rendement est très faible.

Propriétés. — L'anhydride hypoiodique est une poudre jaune amorphe, qui n'est pas hygrométrique et se conserve sans altération même à la lumière. Il se détruit vers 170° à 180°, en donnant de l'iode et de l'anhydride iodique. Il est insoluble dans l'eau froide, mais il est décomposé par l'eau bouillante en iode et acide iodique. L'acide nitrique n'a pas d'action à froid ; à chaud, il le transforme en iode et acide iodique.

Il se dissout dans l'acide sulfurique chaud : par refroidissement, on obtient des cristaux contenant $I^2O^4, 2SO^4H^2$. L'acide chlorhydrique concentré le détruit avec élimination de chlore et production de chlorure d'iode ICl . Les solutions alcalines aqueuses fournissent des iodates. Les solutions alcooliques d'alcalis le colorent en rouge, par formation d'un corps instable mal étudié.

Composition. — La composition a été établie par Millon en décomposant le corps par la chaleur au-dessus de 400°, en iode et oxygène : l'iode étant arrêté par de la chaux, il évaluait la quantité d'oxygène dégagée par un poids connu du composé. Il a ainsi trouvé pour la dose d'oxygène pour 100 des valeurs comprises entre 19,77 et 20,48. La quantité calculée est 20,14 ; la formule est donc IO^2 ou I^2O^4 .

ANHYDRIDE IODIQUE $I^2O^4 = 533,70$ (1 : 76,02 ; 0 : 23,97)

Historique. — L'anhydride iodique a été découvert à la fois par Gay-Lussac ⁽¹¹¹⁹⁾, et par Davy ⁽¹¹²⁰⁾ en 1813.

Préparation. — 1° L'anhydride iodique est préparé habituellement par déshydratation sèche de l'acide iodique IO^3H , entre 170° et 500°.

La déshydratation peut être pratiquée au moyen d'acide sulfurique concentré (Rammelsberg) ⁽¹¹²¹⁾.

2° Il se forme de l'anhydride iodique dans l'action de l'effluve sur un

— ⁽¹¹¹⁸⁾ KÄMMERER, J. prakt. Chem. **83**-65-1861. — ⁽¹¹¹⁹⁾ GAY-LUSSAC, An. Ch. **88**-519-1813.

— ⁽¹¹²⁰⁾ DAVY, J. Phys. Ch. nat. **77**-436. — ⁽¹¹²¹⁾ RAMMELSBURG, An. Ph. Ch. Pogg. **46**-

mélange d'iode et d'oxygène sec (Ogier)⁽¹¹⁰⁵⁾. L'oxygène et l'iode n'en fournissent pas par union directe, en présence de mousse de platine (Weh&arg)⁽¹¹²²⁾. D'après Salet, il s'en produit quand on volatilise de l'iode dans une flamme d'hydrogène⁽¹¹²⁵⁾.

5° L'anhydride hypochloreux gazeux, ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, donne de l'anhydride iodique au contact du trichlorure d'iode, en dégagant tout le chlore à l'état libre⁽¹¹²⁴⁾.

Propriétés physiques. — L'anhydride iodique est habituellement une poudre blanche amorphe. Préparé par l'acide sulfurique concentré, il se présente en petites écailles cristallines (Rammelsberg). Sa densité est $d_0 = 4,487$ (Ditte)⁽¹¹²⁵⁾, $d_0 = 4,7987$ (K&mmerner)⁽¹¹²⁶⁾.

Le coefficient de dilatation entre 0° et 51° est 0,000066 (Ditte).

Il est extrêmement soluble dans l'eau, avec laquelle il forme l'acide iodique IO⁵II. Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et les hydrocarbures.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation de l'anhydride iodique a été mesurée par Berthelot⁽¹¹¹¹⁾ et par Thomsen⁽¹¹²⁷⁾ :

I² solide + 0⁵ = I² O⁵ solide + 48 000^{cal} (Berthelot), + 45 020^{cal} (Thomsen).

Ces valeurs correspondent à un effet thermique positif important, et expliquent la stabilité relativement grande de l'anhydride iodique. Il se détruit seulement au-dessus de 500°, en iode et oxygène (Ditte).

L'hydrogène n'est pas oxydé au-dessous de 500°, par l'anhydride iodique, à la pression ordinaire; mais en présence de mousse de platine, ou sous la pression de 2 atmosphères d'hydrogène en tube scellé, il y a réaction à 250°, avec formation d'eau et d'acide iodhydrique.

L'anhydride iodique n'agit pas sur le brome, mais oxyde violemment le soufre, la poudre de charbon, les métaux oxydables pulvérulents, ainsi que les matières organiques divisées : il peut y avoir explosion quand on chauffe le mélange. Le soufre fournit les anhydrides sulfureux et sulfurique.

L'anhydride iodique n'a pas d'action sur les oxydes d'azote, mais l'hydrogène sulfuré est attaqué à froid, avec mise en liberté d'iode. L'acide chlorhydrique gazeux réagit énergiquement avec production d'eau et de trichlorure d'iode. Le gaz ammoniac n'agit pas à la température ordinaire, mais, en chauffant un peu, on détermine une vive réaction qui se poursuit en donnant de l'eau, de l'azote et de l'iode.

Le méthane ne subit aucune oxydation à 80°, mais l'acétylène est déjà oxydé à 55°; l'oxyde de carbone, même dilué de 50 000 fois son

159-1859; 62-449-1844. — ⁽¹¹²²⁾ WEH&ARG. Ber. Chem. Gesell. 17-2896-1884. — ⁽¹¹²³⁾ G. SALET. C. R. 80-884-1875. — ⁽¹¹²⁴⁾ BASSET et FIELDING. Chem. N. 53-205-1886. — ⁽¹¹²⁵⁾ A. DITTE. An. Ch. Ph. (4)-24-52-1870. — ⁽¹¹²⁶⁾ K&MMERNER. An. Ch. Ph. Pogg. 138-590-1869. — ⁽¹¹²⁷⁾ THOMSEN. Thermochem. Untersuch. 2-164-1882. — ⁽¹¹²⁸⁾ A. GAUTIER. C. R. 126-951-

volume d'air, est complètement oxydé par l'anhydride iodique à 65°-70°, et cette propriété permet de doser ce gaz dans l'air (A. Gautier, Nicloux⁽¹¹²⁸⁻¹¹²⁹⁾).

L'anhydride sulfureux est sans action à froid; mais, à chaud, il fournit de l'anhydride sulfurique avec mise en liberté d'iode. L'anhydride sulfurique peut se combiner avec l'anhydride iodique, en donnant un composé cristallisé qui serait $\text{I}^2\text{O}^5, 5\text{SO}^5$ (Weber)⁽¹¹³⁰⁾. Un autre composé de formule $5\text{I}^2\text{O}^5, \text{SO}^5$, décrit par Kämmerer⁽¹¹¹⁸⁾, ne paraît pas exister réellement à l'état d'espèce définie (Ditte)^(1130 bis).

ACIDE IODIQUE $\text{IO}^5\text{H} = 175,86$ (I: 72,15; O: 27,29; H: 0,58)

Historique. — L'acide iodique a été découvert en 1815, à la fois par Gay-Lussac et par Davy⁽¹¹¹⁰⁻¹¹²⁰⁾. C'est Connell qui l'a obtenu le premier par l'oxydation directe d'iode au moyen d'acide nitrique⁽¹¹⁵¹⁾.

État naturel. — Les nitrates du Chili contiennent une proportion assez importante d'iodate (Jacquelain, Guyard)^(1152 à 1153). L'eau de mer paraît renfermer une certaine dose d'iodate de calcium (Sonstadt)⁽¹¹⁵⁵⁾.

Préparation. — 1° Par oxydation directe de l'iode. — *α).* Au moyen d'acide nitrique. — L'acide nitrique dilué n'attaque pas l'iode, qui s'y dissout seulement un peu à chaud et se dépose par refroidissement. L'acide monohydraté AzO^3H , de densité 1,52, attaque l'iode à froid, plus rapidement à une douce chaleur. On opère en ajoutant à l'iode, finement pulvérisé, placé dans une cornue, 5 à 10 fois son poids d'acide de densité 1,52 à 1,50, et chauffant modérément le mélange: il se dégage des vapeurs nitreuses en même temps qu'un peu d'iode volatilisé. Quand la réaction se ralentit, par suite de la diminution de concentration de l'acide, on décante celui-ci, et on le remplace par une nouvelle proportion d'acide neuf; et ainsi de suite tant qu'il reste de l'iode dans la cornue. Quand l'iode a été transformé entièrement en une poudre cristalline blanche ou à peine rougeâtre, on verse toute la matière dans une capsule, on décante la majeure partie du liquide, et on évapore à siccité: l'acide iodique reste sous forme d'une poudre blanche qui retient encore un peu d'acide azotique. Cette matière est reprise par l'eau, et la liqueur, évaporée de nouveau entre 100° et 150°, fournit un résidu contenant moins d'acide azotique: plusieurs traitements analogues conduisent à de l'acide iodique pur^(1118, 1151, 1156 à 1160).

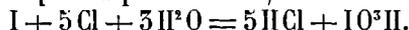
β). Au moyen d'acide chromique. — L'oxydation de l'iode peut être

1898. — ⁽¹¹²⁸⁾ M. NICLOUX. C. R. **126**-746-1898. — ⁽¹¹³⁰⁾ WEBER. Ber. Chem. Gesell. **20**-86-1887. — ^(1130 bis) A. DITTE. C. R. **70**-621-1870. — ⁽¹¹⁵¹⁾ CONNELL. N. Ed. Phil. J. **10**-95; **13**-285-1852. — ⁽¹¹³²⁾ JACQUELAIN. B. Soc. Enc. **54**-652-1855. — ⁽¹¹⁵³⁾ GUYARD. B. Soc. Chim. (2)-**22**-60-1874. — ⁽¹¹³⁴⁾ FAIVRE. Chem. Gaz. Francis **13**-189-1855. — ⁽¹¹⁵⁵⁾ SONSTADT. Chem. N. **25**-196-251-241-1872. — ⁽¹¹⁵⁶⁾ MILLON. An. Ch. Ph. **12**-551-1844. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ BOURSON. J. prakt. Chem. **25**-398-1842. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (3)-**30**-552-1850. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ BOUTIN. J. Pharm. Chim. **19**-222-1851. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ STAS. Mém. Acad. Belg. **35**-116-1865. — ⁽¹¹⁶¹⁾ WALZ.

[P. SABATIER.]

réalisée avec un mélange d'acides chromique et sulfurique. L'acide chromique seul donnerait un iodate basique de chrome (Walz)⁽¹¹⁴¹⁾.

γ). *Par le chlore en présence d'eau.* — L'action du chlore sur l'iode en suspension dans l'eau permet de préparer de l'acide iodique; la réaction est à peu près totale si l'on opère en présence de beaucoup d'eau (au moins 10 parties pour 1 partie d'iode) :



L'acide chlorhydrique contenu dans la liqueur peut être éliminé par l'addition de la dose théorique d'oxyde d'argent.

Si l'eau est employée en quantité insuffisante, l'acide chlorhydrique, devenu assez concentré, réagit sur l'acide iodique formé pour donner du chlorhydrate de chlorure d'iode stable, ICl, HCl, dont la formation conduit à un équilibre^(1142 à 1148).

2° **Formation à partir d'un iodate.** — 1° **PRÉPARATION DES IODATES.** —

α). L'iode réagit facilement sur les solutions des bases alcalines ou alcalino-terreuses, pour donner un mélange d'iodure et d'iodate,



Gay-Lussac versait sur l'iode la solution de potasse jusqu'à ce que la liqueur devînt incolore; puis il évaporait à siccité et traitait par l'alcool, qui dissout l'iodure et laisse l'iodate: celui-ci, repris par l'eau, neutralisé par l'acide acétique, était évaporé de nouveau à sec. Le résidu était lavé à l'alcool, qui enlève l'acétate et laisse l'iodate de potassium sensiblement pur.

En traitant par l'iode des solutions chaudes de baryte, on obtient une précipitation d'iodate de baryum peu soluble^(1118 et 1149). L'oxyde d'argent donne avec une solution alcoolique d'iode de l'iodure et de l'iodate d'argent (Serullas)⁽¹¹⁴²⁾.

Mais, dans ces formations, 1/6 seulement de l'iode fournit de l'iodate.

β). L'action de l'iode sur le chlorate de potassium fournit de l'iodate de potassium (Millon)⁽¹¹⁵⁰⁾; la réaction s'effectue pratiquement en chauffant ensemble, dans un ballon, 80 parties d'iode, 75 parties de chlorate de potassium, 400 parties d'eau, auxquelles on ajoute, pour amorcer la réaction, 1 partie d'acide azotique: ce dernier déplace de l'acide chlorique, qui oxyde l'iode avec mise en liberté de chlore. L'acide iodique produit déplace à son tour de l'acide chlorique, et la réaction se poursuit jusqu'à utilisation complète du chlorate, selon la formule théorique :



Mais il y a toujours formation de chlorures d'iode, et, d'après Bassett, il

Chem. N. 26-245-1872. — ⁽¹¹⁴²⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2) 43-115-1850; 45-204-270-1850. — ⁽¹¹⁴³⁾ MAGNUS et AMMERMÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 23-514-1838. — ⁽¹¹⁴⁴⁾ THOMSON. Polyt. J. Dingler. 65-385-1857. — ⁽¹¹⁴⁵⁾ HENRY. Ber. Chem. Gesell. 3-892-1870. — ⁽¹¹⁴⁶⁾ DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 16-556. — ⁽¹¹⁴⁷⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 84-660-1877. — ⁽¹¹⁴⁸⁾ FITTIG. Ber. Chem. Gesell. 9-121-1876. — ⁽¹¹⁴⁹⁾ STEVENSON. Chem. N. 36-201-1877. — ⁽¹¹⁵⁰⁾ MILLON. An.

ne se dégage jamais de chlore, mais seulement du chlorure d'iode ICl (¹¹⁸¹⁻¹¹⁸² et ¹¹¹⁸).

γ). Les iodates peuvent être préparés en fondant ensemble un iodure alcalin ou alcalino-terreux avec du chlorate de potassium (molécules égales). En opérant au bain de sable à la température où le chlorate de potassium fournit un dégagement régulier d'oxygène, on peut arriver à transformer ainsi intégralement l'iodure de potassium en iodate, sans dégagement d'oxygène (Stas) (¹¹⁴⁰). La masse pulvérisée est lessivée à l'eau froide qui enlève le chlorure de potassium et laisse l'iodate que l'on purifie par cristallisation en liqueurs chaudes. L'iodate de baryum peut être obtenu par cette méthode.

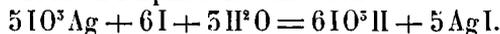
δ). Par double décomposition, l'iodate de potassium fournit aisément l'iodate de baryum, peu soluble à froid.

ε). L'iodate de baryum peut être préparé en faisant passer du chlore dans une solution de chlorure de baryum tenant en suspension de l'iode (Grosourdy). Voir aussi Liebig (¹¹⁵⁵⁻¹¹⁵⁶).

η). Reichardt prépare l'iodate de calcium par l'action d'une solution de chlorure de chaux sur l'iode ou sur un iodure alcalin (¹¹³⁵).

2° PRÉPARATION DE L'ACIDE À PARTIR DES IODATES. — α). L'iodate de baryum est le plus fréquemment employé. 100 gr. du sel sont traités à l'ébullition par un peu plus de 20 gr. d'acide sulfurique additionnés de 75 gr. d'eau. La réaction est complète après une demi-heure. On filtre pour séparer le sulfate de baryum, on évapore à consistance sirupeuse; le liquide, laissé pendant plusieurs jours à la température ordinaire, abandonne l'acide iodique en beaux cristaux qui sont toujours souillés d'une certaine quantité d'acide sulfurique. Pour les purifier, on les redissout dans l'eau, on ajoute un peu d'iodate de baryum, on fait bouillir, on filtre et l'on évapore la liqueur, qui cristallise de nouveau. Après plusieurs opérations analogues, on arrive à de l'acide iodique à peu près pur, mais qui, d'après Stas (¹¹⁴⁰), retient toujours des traces d'acide sulfurique ou de baryum.

β). Kämmerer conseille de transformer l'iodate de baryum en iodate d'ammonium par l'action du carbonate d'ammonium. L'iodate d'ammonium, traité par le nitrate d'argent, fournit de l'iodate d'argent, qui est décomposé par l'iode en suspension dans l'eau :



La liqueur, décantée et évaporée, fournit de l'acide iodique pur.

γ). On peut obtenir des solutions d'acide iodique en précipitant l'iodate de potassium par l'acide hydrofluosilicique (Serullas).

Propriétés physiques. — L'acide iodique $\text{IO}^3 \text{H}$ cristallise de ses dissolutions par évaporation lente vers 40^0 , en cristaux volumi-

Ch. Ph. (3)-9-401-1843. — (¹¹⁸⁴) H. BASSETT. J. Chem. Soc. 57-760. — (¹¹⁸²) I. E. THORPE et C. H. PERRY. J. Chem. Soc. 61-925-2892. — (¹¹⁸³) GROSOURDY. J. Chim. Méd. 9-428-1853. — (¹¹⁸⁴) LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 24-362-1852. — (¹¹⁸⁵) REICHARDT. Ar. Pharm. (3)-5-109-

neux, incolores, orthorhombiques, appartenant à deux formes différentes.

Rammelsberg a décrit des cristaux prismatiques selon p et a' , généralement aplatis parallèlement à p , et présentant en outre les faces m , e^2 , e^4 . Rapport des axes : $a : b : c = 0,589 : 1 : 1,1905$.

Angles mesurés $m : m = 119^{\circ} 0'$; $a' : a' = 80^{\circ}, 7'$; $e^4 : p = 150^{\circ}, 2'$ ⁽¹¹⁸⁶⁾. Les cristaux décrits par Marignac se présentaient en feuillets nacrés, hexagonaux, aplatis selon p , et de forme primitive assez voisine ⁽¹¹⁸⁷⁾. Schabus a décrit des cristaux différents, constitués par un prisme fondamental m , surmonté de pointements, que forment les faces a^4 , a^2 , e^4 , ainsi que des faces tétraédriques ⁽¹¹⁸⁸⁾.

Rapport des axes : $a : b : c = 0,9588 : 1 : 1,3181$.

Angles mesurés : $m : m = 95^{\circ}, 57'$; $e^4 : e^4 = 70^{\circ}, 55'$.

Le dimorphisme de l'acide iodique n'est pourtant pas établi avec certitude, non plus que la nature hémicédrique des cristaux observés par Schabus (Rammelsberg) ⁽¹¹⁸⁹⁾.

Pour les propriétés optiques des cristaux de Schabus, voir Lang ⁽¹¹⁶⁰⁾.

Les solutions concentrées d'acide iodique, soumises à un refroidissement rapide, l'abandonnent en une masse pâteuse blanche non cristallisée. La cristallisation est d'ailleurs plus aisée en présence d'acide nitrique ou sulfurique.

D'après Lescœur ⁽¹¹⁶¹⁾, les solutions dans l'acide nitrique dilué donneraient des cristaux hexagonaux de l'hydrate $10^5\text{H}, 11^2\text{O}$, tandis que les solutions dans l'acide nitrique concentré abandonnent des cristaux trapézoïdaux de l'acide 10^5H . Selon Kämmerer, le refroidissement à -17° de la solution saturée fournit des cristaux hexagonaux de l'hydrate :



fusibles à -15° ⁽¹¹¹⁷⁾.

L'acide iodique 10^5H , chauffé à 150° ou laissé dans le vide sec à 55° , perd, d'après Millon, seulement $2/3$ 11^2O ⁽¹¹²⁵⁾; le produit obtenu, $51^2\text{O}^5, 11^2\text{O}$, ne serait pourtant, d'après Ditte ⁽¹¹²⁵⁾, qu'un simple mélange d'anhydride 1^2O^5 et d'acide, parce que la tension de la vapeur d'eau dégagée par cette matière est identique à celle de l'acide 10^5H aux mêmes températures. Pourtant Millon a observé que l'acide 10^5H , et aussi l'anhydride 1^2O^5 sont assez solubles dans l'alcool à 55° Baumé, tandis que la matière $51^2\text{O}^5, 11^2\text{O}$ y est presque insoluble.

À 170° , la déshydratation est complète et fournit l'anhydride iodique.

La densité de l'acide iodique solide 10^5H est $d_0 = 4,869$, $d_{50^{\circ}, 8} = 4,816$. Le coefficient de dilatation entre 0° et $50^{\circ}, 8$ est $0,0002242$ (Ditte). Sa chaleur spécifique est $0,1625$ (Ditte).

L'acide iodique est extrêmement soluble dans l'eau. La chaleur de

1874. — ⁽¹¹⁸⁶⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **90**-12-1853. — ⁽¹¹⁸⁷⁾ MARIIGNAC. An. Min. (5) **12**-88-1857. — ⁽¹¹⁸⁸⁾ SCHABUS. Krystalgestalten. Wien. **44**-1854; Jahresh. **510**-1854. — ⁽¹¹⁸⁹⁾ RAMMELSBURG. Handb. der Kryst. Chem. **1**-44-1881. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ LANG. Sitz. Akad. Wien. **31**-1858. — ⁽¹¹⁶¹⁾ LESCŒUR. B. Soc. Chim. (3) **1**-565-1880. — ⁽¹¹⁶²⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell.

dissolution dans l'eau est pour $\text{IO}^3\text{II} = 175^{\text{gr}},0$, de -2670^{cal} (Berthelot) ⁽¹¹¹¹⁾, de -2166^{cal} (Thomsen) ⁽¹¹²⁷⁾, de $-2240^{\text{cal}},5$ (Ditte) ⁽¹¹²⁷⁾.

La solution saturée à $12^{\circ},5$ possède une densité 2,842 : elle bout à 104° (Ditte). D'après Kämmerer, la dissolution saturée à 15° renferme pour 1 partie d'eau, $1^{\text{v}},874$ d'acide. Pour les densités des solutions diversement concentrées à 14° , voyez Kämmerer ⁽¹¹⁵⁵⁾. Thomsen a mesuré les densités à 17° des solutions aqueuses d'acide iodique à diverses concentrations. Le volume moléculaire pour une dissolution $\text{IO}^3\text{II} + n\text{H}^2\text{O}$ est représenté à 17° par la formule empirique : $V_n = 18n + 59,1 - \frac{n}{18+n} 15,1$ ⁽¹¹⁶²⁾.

La tension maxima de la solution saturée d'acide iodique à 20° est $11^{\text{mm}},6$ (Lescœur) ⁽¹¹⁶⁵⁾.

Ostwald a indiqué les conductibilités moléculaires des solutions d'acide iodique, de dilution croissante (2 l. à 4096 l. par molécule) : il en résulte que l'ionisation de l'acide iodique est notablement plus faible que celle de l'acide iodhydrique; l'acide iodique se différencie nettement des acides azotique, chlorique, perchlorique ⁽¹¹⁶⁴⁾.

L'acide IO^3II est très peu soluble dans l'alcool absolu : l'alcool aqueux le dissout d'autant mieux qu'il est plus riche en eau : les solutions alcooliques ne se conservent pas, parce que l'alcool est oxydé par l'acide iodique. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les hydrocarbures, l'acide acétique ne dissolvent pas l'acide iodique.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation de l'acide iodique solide IO^3II , à partir des éléments l sol., O^3 , II, est $+60\,400$ cal. (Berthelot) ⁽¹¹¹¹⁾, $+57\,965$ cal. (Thomsen) ⁽¹¹²⁷⁾.

La chaleur de formation à partir de l'anhydride est donnée par l'équation $\text{I}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O sol.} = 2\text{IO}^3\text{II sol.} + 2180$ cal. (Berthelot).

L'acide iodique est un oxydant énergique, qui cède facilement son oxygène avec mise en liberté d'iode. Le soufre n'est pas altéré à froid, mais, à 150° en tube scellé, il est transformé en acide sulfurique. Le sélénium est oxydé à 200° en tube scellé, avec production d'acide sélénieux. Le phosphore blanc et même le phosphore rouge sont immédiatement attaqués par les solutions d'acide iodique avec formation d'acide phosphorique et mise en liberté d'iode (Ditte) ⁽¹¹²³⁾, (Polacci) ⁽¹¹⁶⁵⁾. De même l'arsenic en poudre se change en acide arsénique. Les diverses variétés de carbone sont converties en anhydride carbonique, sauf le diamant qui résiste encore à 260° . Le charbon de bois est attaqué dès 160° , le charbon de sucre vers 175° , le charbon de cornue, le coke, la houille à 180° , l'antracite à 210° , le graphite à 240° (Ditte). Le bore amorphe de Moissan est déjà oxydé à 15° . Le silicium cristallisé l'est seulement à 250° .

Les métaux alcalins ainsi que le magnésium sont attaqués à froid par

7-71-1874. — ⁽¹¹⁶⁵⁾ LESCOEUR. C. R. 103-1260-1886. — ⁽¹¹⁶⁴⁾ OSTWALD. J. prakt. Chem. (2)-31-435-1885. — ⁽¹¹⁶⁵⁾ POLACCI. Gazzet. Ch. Ital. 3-474-1875. — ⁽¹¹⁶⁶⁾ LANDOLT. Ber. Chem.

les solutions concentrées d'acide iodique; l'action est moins vive pour l'aluminium. Le zinc et le cadmium sont attaqués lentement à froid, rapidement à 100°, avec dégagement d'hydrogène et formation d'iodate; le fer se dissout facilement à chaud. Le bismuth est lentement transformé à chaud en iodate. Le cuivre se recouvre lentement à froid d'un dépôt d'iodate cuivreux. Le mercure donne, à chaud, un mélange d'iodate et d'iodure. L'argent n'agit que lentement, même à chaud, en donnant de l'iodate d'argent et de l'iode.

L'étain, le plomb, le palladium, l'or, le platine ne sont pas attaqués.

Avec l'acide chlorhydrique, l'acide iodique donne de suite de l'eau et du chlorure d'iode : avec l'acide iodhydrique, il y a aussi formation d'eau avec mise en liberté d'iode. L'acide iodique agit à température peu élevée sur le gaz ammoniac, en donnant de l'eau, de l'azote et de l'iode. L'acétylène est transformé à 220° en eau et anhydride carbonique; il se forme un peu d'acide acétique (Ditte). L'acide sulfhydrique agit à froid avec un grand dégagement de chaleur en donnant de l'eau, du soufre, de l'iode et de l'acide iodhydrique.

L'anhydride sulfureux fournit, avec l'acide iodique légèrement chauffé, de l'iode et de l'anhydride sulfurique. Les dissolutions d'acide sulfureux sont transformées à froid en acide sulfurique (Gay-Lussac). La vitesse de la réaction a été étudiée par Landolt⁽¹¹⁶⁶⁾. L'acide sulfurique concentré chaud dissout de l'acide iodique, et peut l'abandonner par refroidissement en cristaux, que Millon avait pris pour des combinaisons des deux acides, et que Ditte a montré être de l'acide iodique ordinaire. Lorsque l'on continue à chauffer la dissolution, il y a dégagement d'oxygène, et la liqueur, colorée en jaune, fournit par refroidissement divers composés mixtes, dérivés de l'anhydride hypiodique (Millon)⁽¹¹¹⁶⁾, et qui sont successivement, d'après Chrétien⁽¹¹⁶⁷⁾, des feuilletés jaunes $2\text{SO}^4\text{II}^2$, $5\text{I}^2\text{O}^4$, puis des aiguilles jaunes SO^4II^2 , I^2O^4 , $12\text{I}^2\text{O}^5$, et finalement, à la suite du départ de vapeurs d'iode, $2\text{SO}^4\text{II}^2$, $2\text{I}^2\text{O}^4$, I^2O^5 , etc.

Les oxydes d'azote, oxyde azotique, anhydride azoteux, peroxyde d'azote, sont transformés en acide azotique par les solutions concentrées d'acide iodique (Millon, Kämmerer, Gaultier de Claubry⁽¹¹⁶⁸⁾). L'oxyde de carbone est changé en anhydride carbonique. Le sulfure de carbone, chauffé en tube scellé avec de l'acide iodique, donne de l'iode et de l'acide iodhydrique (Schlagdenhauffen)⁽¹¹⁶⁹⁾.

Baucoup de substances organiques, essence de térébenthine, paraffine, alcool, sont oxydées par l'acide iodique.

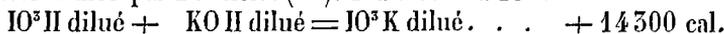
Davy avait indiqué que les solutions concentrées d'acide iodique mélangées avec divers acides, tels que les acides phosphorique, arsénique, fournissent des combinaisons mixtes cristallisées. Chrétien a décrit le composé prismatique $2\text{PO}^4\text{II}^3$, $18\text{I}^2\text{O}^5$, II^2O ⁽¹¹⁶⁷⁾, destructible par l'eau :

Gesell, 19-1517-1886; 20-745-1887. — ⁽¹¹⁶⁷⁾ P. CHRÉTIEN. An. Ch. Ph. (7)-15-358-1808. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ GAULTIER DE CLAUBRY. An. Ch. Ph. 46-221-1851. — ⁽¹¹⁶⁹⁾ SCHLAGDENHAUFFEN. J. Pharm.

il a obtenu aussi, avec l'acide molybdique, une combinaison cristallisée $2\text{IO}^3\text{II}$, 2MoO^5 , H^2O , soluble dans l'eau.

Les solutions aqueuses d'acide iodique, soumises à l'électrolyse, fournissent de l'oxygène au pôle positif, et de l'iode au pôle négatif ⁽¹¹⁷⁰⁻¹¹⁷²⁾.

L'acide iodique est un acide assez énergique, qui donne naissance à des sels bien définis. Les iodates normaux ont la formule IO^3M . La chaleur de neutralisation par la potasse en dissolutions aqueuses diluées a été déterminée par Berthelot ⁽¹¹¹¹⁾. Il a trouvé à 13° :



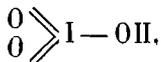
Ces résultats indiquent, dans l'acide iodique, une certaine tendance à fournir des sels basiques qui pourraient être considérés comme issus d'hydrates tels que $\text{I}(\text{OH})^5$. Ils indiquent aussi une légère tendance à la production de sels acides. On a décrit effectivement quelques sels acides de formule RII^2O^6 , ou $\text{RII}^2\text{I}^5\text{O}^9$.

Composition. — La composition de l'acide iodique résulte de celle de l'iodate de potassium, qui par calcination se dédouble en oxygène et iodure de potassium de composition connue. La teneur en hydrogène est facilement établie en évaluant la quantité d'eau abandonnée par l'acide iodique, transformé en anhydride par calcination à 200° : H^2O trouvée pour 100 : 5,87 à 5,17 (Millon), 5,35 (Rammelsberg); calculée : 5,13.

Constitution. — Considéré comme acide monobasique, l'acide iodique doit être représenté par une formule de constitution analogue à celle de l'acide chlorique (voy. page 298), savoir :



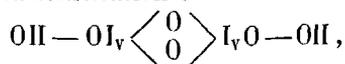
ou plutôt :



Mais plusieurs chimistes ont fait observer que l'acide iodique n'a pas d'analogie réelle avec l'acide chlorique ou avec l'acide bromique : les sels de ces derniers sont très solubles, tandis que les iodates sont peu ou point solubles. Les acides bromique et chlorique ne fournissent pas d'anhydride par déshydratation, et leur chaleur de formation, à partir des éléments, est beaucoup moindre (Thomsen) ⁽¹¹⁷³⁾. En doublant la formule, qui deviendrait $\text{I}^2\text{O}^6\text{II}^2$, l'acide iodique pourrait être regardé comme de l'acide periodique IO^6II^5 , dans lequel un atome trivalent d'iode remplacerait H^5 . Les deux solutions $\text{I}^2\text{O}^6\text{II}^2 + 80\text{H}^2\text{O}$ et $\text{IO}^6\text{II}^5 + 80\text{H}^2\text{O}$ occupent exactement le même volume moléculaire, 1499,9 et 1500,2 (Thomsen).

Ch. (3)-34-175-1858. — ⁽¹¹⁷⁰⁾ CONNELL, J. Chem. Ph. Schweig. 62-493-1831. — ⁽¹¹⁷¹⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-2571-1859. — ⁽¹¹⁷²⁾ MAGNUS, An. Ph. Chem. Pogg. 102-1-1857. — ⁽¹¹⁷³⁾ THOMSEN, Ber. Chem. Gesell. 7-412-1874. — ⁽¹¹⁷⁴⁾ BLOMSTRAND, J. prakt. Chem. 40-305-

Blomstrand avait proposé d'adopter aussi une molécule double pour l'acide iodique, avec la constitution :



analogue à celle de l'acide dimétaphosphorique ⁽¹¹⁷⁴⁾.

La formule double serait confirmée par l'isomorphisme de l'acide iodique avec les acides organiques bibasiques, succinique et itaconique (Thomsen).

Caractères. — L'acide iodique et les iodates sont extrêmement faciles à réduire. La chaleur en dégage aisément de l'oxygène libre. Additionnés d'un excès d'ammoniaque, d'azotate d'argent, et d'une lame de zinc, ils fournissent très vite, autour du zinc, un trouble blanc jaunâtre d'iodure d'argent. En liqueur acide, les réducteurs, hydrogène naissant fourni par les métaux, sulfites, acide sulfhydrique, sulfate ferreux, acide iodhydrique ou iodures alcalins et même le phosphore rouge, mettent en liberté de l'iode facile à caractériser.

Les iodates sont peu ou point solubles; ils précipitent en blanc les sels solubles d'argent et de baryum.

Le dosage de l'acide iodique peut être réalisé aisément par addition d'acide iodhydrique (ou d'iodure de potassium acidulé), qui produit de l'eau et de l'iode, dont on évalue la quantité. Chaque atome d'iode ainsi mis en liberté correspond à 1/6 de molécule d'acide iodique.

ACIDE PERIODIQUE $\text{IO}^6 \text{H}^5 = 227,90$ (I : 55,66; O : 42,12; H : 2,21)

Historique. — L'acide periodique a été découvert en 1855 par Magnus et Ammermüller ⁽¹¹⁷⁵⁾.

État naturel. — Guyard a signalé la présence de periodate de sodium dans les nitrates du Chili ⁽¹¹³³⁾.

Préparation. — L'acide periodique peut être obtenu, soit directement par une oxydation convenable de l'iode, soit à partir de periodates métalliques.

1° Par oxydation de l'iode. — α). D'après Kämmerer, on produit de l'acide periodique quand on oxyde directement de l'iode au moyen d'une solution aussi concentrée que possible d'acide perchlorique; il y a dégagement de chlore ⁽¹¹⁷⁶⁾ :

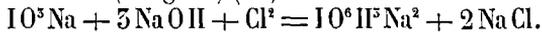


β). En faisant agir du trichlorure d'iode sur de l'oxyde d'argent en suspension dans l'eau bouillante, on obtient de l'acide periodique libre (Philipp) ⁽¹¹⁷⁷⁾.

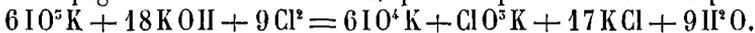
2° Par l'intermédiaire d'un periodate. — 1° PRÉPARATION DES PERIO-

1847. — ⁽¹¹⁷⁵⁾ MAGNUS et AMMERMÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. **28**-514-1855; An. Ch. Ph. (2)-**53**-02-1855. — ⁽¹¹⁷⁶⁾ KÄMMERER. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-406-1869. — ⁽¹¹⁷⁷⁾ PHILIPP.

DATES. — α) *Par oxydation des iodates.* — Le periodate de sodium est obtenu en soumettant, à l'action d'un courant de chlore, une solution concentrée d'iodate de sodium et de soude caustique (Magnus et Ammermüller) ⁽¹¹⁷⁵⁾. Dans une petite quantité d'eau, on dissout successivement l'hydrate de sodium, puis un poids égal d'iodate : la liqueur est filtrée et placée dans un ballon, qui est chauffé au bain d'eau bouillante. Le courant de chlore détermine rapidement un dépôt de periodate de sodium peu soluble $\text{IO}^6\text{H}^3\text{Na}^2$ (Langlois) ⁽¹¹⁷⁸⁾ :



La réaction ne peut pas être réalisée avec l'iodate de potassium mélangé de potasse, parce que la formation du periodate de potassium IO^4K est accompagnée de celle de chlorate, qui se dépose en même temps :



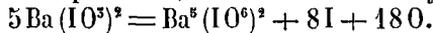
β) *Par oxydation des iodures.* — Les iodures alcalins, traités en solution alcaline par les hypochlorites, sont transformés en periodates : ainsi, en ajoutant à la dissolution de 50 gr. d'iodure de potassium et de 20 gr. d'hydrate de sodium un excès d'hypochlorite de sodium, on obtient lentement un précipité de periodate de sodium ⁽¹¹⁷⁹⁾.

En calcinant un mélange d'iodure de baryum et de bioxyde de baryum, on produit du periodate de baryum insoluble $\text{Ba}^5(\text{IO}^6)^2$, facile à séparer par l'eau de l'iodure et du bioxyde de baryum non transformés (Rammelsberg) ⁽¹¹⁸⁰⁾.

γ) *Par action de l'iode sur un peroxyde.* — Le bioxyde de baryum, calciné avec de l'iode, donne du periodate de baryum ⁽¹¹⁸⁰⁾.

Si dans un mélange d'iode et de bioxyde de sodium, on porte un point à l'incandescence, celle-ci s'étend à toute la masse, et donne le periodate $\text{IO}^6\text{H}^3\text{Na}^2$. Un lessivage à l'eau entraîne l'iodure et l'iodate formés en même temps : le rendement en periodate est de 65 pour 100 ⁽¹¹⁸¹⁾.

δ) *Par calcination des iodates.* — L'iodate de baryum, soumis à la calcination, fournit du periodate, de l'iode et de l'oxygène ⁽¹¹⁸⁰⁾ :



La réaction, qui se produit aussi avec les iodates de calcium et de strontium, est peu avantageuse à cause de la perte importante d'iode.

2° PRÉPARATION DE L'ACIDE A PARTIR DES PERIODATES. — α . Le periodate de baryum, traité par l'acide sulfurique, fournit immédiatement une solution d'acide periodique libre.

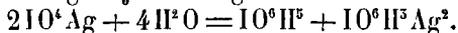
β . Le periodate de sodium $\text{IO}^6\text{H}^3\text{Na}^2$, très peu soluble dans l'eau pure, se dissout facilement dans l'eau acidulée d'acide nitrique pur. La solution, additionnée de nitrate d'argent, précipite le periodate jaune rougeâtre $\text{IO}^6\text{H}^3\text{Ag}^2$. La dissolution de ce dernier sel dans l'acide nitrique chaud, étant évaporée au bain-marie, abandonne des cristaux

Ber. Chem. Gesell. 3-4-1870. — ⁽¹¹⁷⁸⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-34-257-1852. — ⁽¹¹⁷⁹⁾ F. ROQUES et A. GERNGROFS. J. Pharm. Ch. (6)-16-120-1002. — ⁽¹¹⁸⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 137-305-1869. — ⁽¹¹⁸¹⁾ M. HEHNEL. Ar. Pharm. 232-222-1894. — ⁽¹¹⁸²⁾ BEN-

orangés de métaperiodate d'argent IO^4Ag , produits selon la réaction :



Les cristaux orangés, traités par l'eau, se dédoublent en acide periodique libre et periodate d'argent jaune rougeâtre insoluble :



Ce dernier pourra être repris de nouveau par l'acide nitrique.

Pour arriver du premier coup à tout l'acide periodique, Kämmerer conseille de traiter le sel orangé IO^4Ag par le chlore ou le brome ⁽¹¹⁵⁵⁾.

γ) Le periodate de sodium $\text{IO}^6\text{H}^3\text{Na}^2$, dissous dans l'eau acidulée d'acide nitrique, donne avec le nitrate de plomb du periodate insoluble, qui, traité encore humide par l'acide sulfurique, fournit de l'acide periodique (Bengieser) ⁽¹¹⁸²⁾ : l'acide obtenu ainsi contient de l'acide iodique (Langlois, Lautsch) ⁽¹¹⁸³⁾.

δ) Les solutions d'acide periodique peuvent être concentrées au bain-marie sans se détruire; mais il convient de terminer l'évaporation dans le vide sec : l'acide periodique se dépose en cristaux déliquescents IO^6H^3 .

Propriétés physiques. — L'acide periodique IO^6H^3 se présente en prismes mal formés et déliquescents qui paraissent clinorhombiques. Les cristaux, aplatis selon g^1 , présentent les faces m , g^1 , e^1 . Angles mesurés : $m : m = 150^\circ$ à 154° ; $m : g^1 = 100^\circ$ à 104° . $m : e^1 = 114^\circ$ à 115° (Rammelsberg) ⁽¹¹⁸⁹⁾.

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'éther. Les solutions alcooliques ou éthérées brunissent peu à peu en s'oxydant, et contiennent alors de l'acide iodique.

Les cristaux, inaltérés à froid dans le vide sec, ou à 100° dans l'air, fondent vers 180° en se décomposant partiellement. La destruction complète intervient dès 158° - 140° , avec dégagement d'oxygène, de vapeur d'eau et production d'acide iodique ⁽¹¹⁸⁴⁾. Lautsch et Bengieser ont donné, sur l'action de la chaleur, des résultats contradictoires ⁽¹¹⁸²⁻¹¹⁸³⁾.

D'après Lamb, en opérant sous pression réduite à 12 millimètres, l'acide periodique, maintenu à 100° , est ramené à l'état d'acide métaperiodique IO^4H ; à 158° , il se produit déjà beaucoup d'anhydride iodique, et l'on ne peut atteindre l'anhydride encore inconnu I^2O^7 ⁽¹¹⁸⁵⁾. Selon le même auteur, sous la pression ordinaire, la destruction commence déjà à 110° .

La cristallisation dans l'alcool absolu ne fournit pas d'hydrate inférieur (Rammelsberg) ⁽¹¹⁸⁶⁾.

La chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide periodique cristallisé est, par molécule, égale à -1380^{cal} (Thomsen) ⁽¹¹⁸⁷⁾.

Thomsen a mesuré les densités à 17° des solutions aqueuses d'acide periodique pour diverses concentrations. Le volume moléculaire occupé par $\text{IO}^6\text{H}^3 + n\text{H}^2\text{O}$ est représenté à 17° par : $V_n = 18n + 59,6$ ⁽¹¹⁸²⁾.

GIESER. An. Chem. Pharm. 17-254-1855. — ⁽¹¹⁸³⁾ LAUTSCH. J. prakt. Chem. 100-65-1867. — ⁽¹¹⁸⁴⁾ RAMMELSBURG. Monatsb. preuss. Akad. 691-1867. — ⁽¹¹⁸⁵⁾ A. B. LAMB. Am. Chem. J. 27-154-1902. — ⁽¹¹⁸⁶⁾ RAMMELSBURG. Monatsb. preuss. Akad. 207-1868. — ⁽¹¹⁸⁷⁾ THOMSEN

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation de l'acide periodique cristallisé solide IO^6II^5 à partir des éléments, I solide, O^6 et II^5 , est égale à + 185 780 cal. La formation de l'acide dissous à partir de $\text{I}^3 + \text{O}^7$ et de l'eau liquide dégagerait pour la double molécule + 27 000 cal. (Thomsen) ⁽¹¹²⁷⁾.

L'acide periodique est un oxydant énergique dont les propriétés ressemblent à celles de l'acide iodique. Il oxyde fortement le phosphore, le zinc, le fer, le cuivre, le mercure. Il transforme immédiatement l'acide sulfhydrique en acide sulfurique avec mise en liberté d'iode. Il y a aussi mise en liberté d'iode avec l'acide iodhydrique ou les iodures. L'acide sulfureux le réduit avec production d'acide sulfurique et, selon le cas, d'acide iodique ou d'acide iodhydrique et d'iode libre. En présence d'un excès d'acide periodique, il y a production d'acide iodique ^(1178, 1187-1188).

L'acide periodique se comporte vis-à-vis des bases comme un acide, et fournit un grand nombre de sels. La solution d'acide periodique IO^6II^5 vire à l'hélianthine, après addition d'une molécule de soude, et fournit le sel $\text{IO}^6\text{II}^4\text{Na}$: la liqueur est encore acide à la phtaléine ou au tournesol. Par addition d'une nouvelle molécule de soude, elle vire progressivement, et contient alors le sel $\text{IO}^6\text{II}^3\text{Na}^2$, identique à celui qui est obtenu à partir de l'iodate (p. 521). On voit que les réactifs colorés indiquent que l'acide est au moins bibasique ⁽¹¹⁸⁹⁾.

L'étude des chaleurs de neutralisation conduit à des résultats intéressants. En ajoutant à une molécule d'acide periodique dissous des quantités croissantes de potasse dissoute, Thomsen a observé les chaleurs suivantes :

IO^6II^5 diss.	+ KOH diss.	...	+ 5150 cal.
—	+ 1,5 KOH diss.	...	+ 16520 —
—	+ 2 KOH diss.	...	+ 26590 —
—	+ 2,5 KOH diss.	...	+ 28230 —
—	+ 3 KOH diss.	...	+ 29740 —
—	+ 5 KOH diss.	...	+ 52040 —

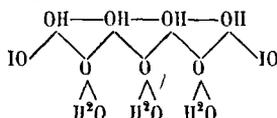
Le dégagement de chaleur augmente rapidement jusqu'à 2 molécules de potasse, puis croît lentement jusqu'à 5 molécules.

1 ^{re} molécule.	5150 cal.		3 ^e molécule.	5150 cal.
2 ^e molécule.	21140 —		4 ^e et 5 ^e ensemble.	2500 —

En réunissant les chaleurs fournies par les 2 premières molécules, on obtient 26 590 cal., soit $15\,295 \times 2$, c'est-à-dire à peu près le double de la chaleur de neutralisation moyenne des acides par 1 molécule de potasse. Thomsen en déduit que l'acide periodique IO^6II^5 possède deux basicités normales, et doit être écrit $\text{IO}^4\text{H}^5(\text{OH})^2$. Il propose d'ailleurs de doubler la formule qui devient alors $\text{I}^2\text{O}^8\text{II}^6(\text{OH})^4$, et en fait un acide tétrabasique, où les six autres atomes d'hydrogène ne sont que difficilement remplaçables par des métaux, mais peuvent être éliminés avec de l'oxygène

¹¹²⁷An. Ph. Chem. Pogg. 134-554-1868. — ⁽¹¹⁸⁸⁾ SELMANS. Ber. Chem. Gesell. 13-250-1880. — ⁽¹¹⁸⁹⁾ A. ASTRUC et H. MURCO. B. Soc. Chim. (3)-27-929-1900. — ⁽¹¹⁹⁰⁾ THOMSEN. Ther-

sous forme d'eau, par déshydratation directe. La formule de constitution qu'il adopte ⁽¹¹⁹⁰⁾ est :



Nous pensons qu'il est préférable de donner à l'acide periodique la formule $\text{IO}(\text{OH})^5$, d'après laquelle il dérive de l'heptavalence de l'iode, et qui l'indique comme un acide pentabasique, les basicités y étant inégales à la manière de celles de l'acide orthophosphorique $\text{PO}(\text{OH})^5$. Comme ce dernier, il utilise simultanément toutes ses basicités vis-à-vis des métaux alcalino-terreux, en donnant des sels fort stables, tels que $(\text{IO}^6)^2\text{Ca}^5$ qui ne se détruit pas au rouge. De l'acide normal $\text{IO}(\text{OH})^5$ peuvent dériver les acides anhydrides $\text{O} < \text{IO}(\text{OH})^4$, $\text{IO}^2(\text{OH})^5$, $\text{O} < \text{IO}^2(\text{OH})^2$, $\text{IO}^2(\text{OH})^2$, IO^3OH , ce dernier pouvant seul être isolé par déshydratation directe convenable : les divers periodates métalliques sont des sels issus de l'acide periodique normal ou de ces acides anhydrides.

L'étude de la conductibilité moléculaire des solutions d'acide periodique conduit à le considérer comme polybasique, à fonctions acides inférieures à celle de l'acide iodique (Ostwald) ⁽¹¹⁹¹⁾. Sur la polybasicité de l'acide periodique, voyez aussi Kämmerer, Ferlunds ^(1117, 1195-1194).

Composition. — La composition de l'acide periodique résulte de l'analyse de ses sels. Ainsi le métaperiodate de potassium IO^4K fournit, par calcination, de l'iodure de potassium avec dégagement d'oxygène, dont la proportion se trouve indiquée par la perte de poids. On peut également se servir de l'analyse du sel d'argent $\text{IO}^6\text{H}^5\text{Ag}^2$ fourni par l'action du nitrate d'argent sur le periodate disodique.

Caractères. — L'acide periodique et les periodates se comportent comme les iodates vis-à-vis des réducteurs. Mais l'acide periodique précipite la solution de tannin, ce que ne fait pas l'acide iodique : le précipité est soluble dans la potasse ou l'ammoniaque en une liqueur qui devient rouge foncé à l'air. L'iodate d'argent est un précipité blanc, tandis que les periodates d'argent sont colorés en jaune plus ou moins foncé.

Les periodates sont peu solubles dans l'eau. La plupart, et particulièrement les métaperiodates du type IO^4M , se détruisent au-dessous de 500° , avec production d'iodate et dégagement d'oxygène. Ceux du type IO^6M^5 sont plus stables ; les alcalins ou alcalino-terreux ne sont pas détruits au rouge, les autres au rouge donnent un mélange d'iodure et d'oxyde.

PAUL SABATIER,

Correspondant de l'Institut. Professeur à l'Université de Toulouse.

moch. Untersuch. I-246-1882. — ⁽¹¹⁹¹⁾ OSTWALD, J. prakt. Chem. (2)-32-500-1885. — ⁽¹¹⁹³⁾ BLOMSTRAND, J. prakt. Chem. 34-433-1845. — ⁽¹¹⁹⁴⁾ FERLUNDS, J. prakt. Chem. 100-99-1867. -

SOUFRE S = 32,06

État naturel. — Le soufre est très répandu dans la nature, soit à l'état libre, soit sous forme de combinaisons.

A l'état libre, on le trouve dans les terrains volcaniques, parfois en beaux cristaux, ou bien mélangé d'argile et surtout de gypse, de célestine, ou de sel gemme. Il provient alors de l'hydrogène sulfuré des fumerolles volcaniques, qui s'oxyde à l'air en présence de la vapeur d'eau et des ponces chaudes, et fournit du soufre et de l'acide sulfureux.

Ce dernier peut réagir, d'une part, sur l'hydrogène sulfuré et fournir à nouveau du soufre, et d'autre part, se combiner à l'oxygène et à l'eau en donnant de l'acide sulfurique qui, avec les roches calcaires, fournit du gypse. A l'état combiné, le soufre se trouve sous forme de sulfures et d'hydrogène sulfuré dans certaines eaux minérales : Barèges, Bagnères-de-Luchon, Eaux-Bonnes, Cauterets, Eaux-Chaudes, Gazost, Ax, Vernet, Amélie-les-Bains, etc. ; il est alors assez souvent accompagné d'oxysulfure de carbone.

Les sulfures métalliques sont très abondants dans la nature ; les principaux sont : les sulfures de fer (pyrite, marcassite), de cuivre (chalcopyrite), de plomb (galène), de zinc (blende), de mercure (cinabre), d'antimoine (stibine), d'arsenic (réalgar, orpiment).

On trouve aussi le soufre à l'état d'acide sulfurique soit libre, dans les cours d'eau qui prennent naissance au voisinage des volcans, soit à l'état combiné, sous forme de sulfate de chaux (gypse, anhydrite), de baryte (barytine), de strontiane (célestine), de magnésic (kieserite), de soude (thénardite, glauberite), etc. Beaucoup de combinaisons organiques contiennent cet élément ; les huiles de crucifères, les productions épidermiques, les albuminoïdes. Certaines bactéries (*beggiatoa*) et plusieurs algues telles que les *oscillaria* et les *ulothrix*⁽¹⁾ en renferment à l'état de liberté. Les matières grasses des marais de Franzenbad ou de l'Elster fournissent de 5 à 11,26 pour 100 de soufre libre et combiné provenant des bactéries sulfureuses^(2-2 a).

Historique. — Le soufre a été connu de toute antiquité. Il a été regardé comme un corps simple par Lavoisier à la suite de ses mémorables recherches sur la combustion.

Propriétés physiques. — Le soufre existe sous un nombre très grand de modifications, dont l'étude ne semble pas terminée.

(1) ÉTARD et OLIVIER, C. R. 95-846-1882. — (2) KRÄMER et SPILKER, Ber. Chem. Gesell. 32-2941-1899. — (2 a) MIYOSHI, Centralblatt für Bakter und Parasitenkunde (2)-3-526-1897. —

Nous étudierons d'abord les formes cristallisées, puis les modifications amorphes.

Soufre cristallisé. — Il existe sous six modifications, dont trois plus spécialement étudiées. Mitscherlich⁽⁵⁾ a, le premier, remarqué les deux formes les plus connues, rhombique et monoclinique. Muthmann⁽⁴⁾ a complété la classification, et distingue : 1° le soufre rhombique α ; 2° le soufre monosymétrique, β ($84^{\circ}, 14'$); 3° le soufre monosymétrique, β ($88^{\circ}, 13'$); 4° un soufre monosymétrique dont le rapport des axes n'est pas connu. On doit y ajouter : 5° le soufre triclinique; 6° le soufre monoclinique d'Engel.

1° SOUFRE RHOMBIQUE α ; on le nomme encore OCTAÉDRIQUE.

Ses formes cristallines ont été étudiées par Scacchi⁽⁶⁾, Schrauf⁽⁶⁾, Brezina⁽⁷⁾. Le soufre natif est toujours cristallisé dans cette forme. On l'obtient artificiellement par évaporation, à froid, des solutions de soufre. On obtient aussi de beaux cristaux par oxydation, à l'air, d'une solution d'hydrogène sulfuré dans la pyridine ou la picoline⁽⁸⁾.

La fleur de soufre contient une grande quantité de soufre octaédrique; enfin toutes les autres formes tendent vers celle-ci, qui représente la modification la plus stable à la température ordinaire. La densité du soufre naturel est 2,062 à 2,070; cristallisé d'une solution dans le sulfure de carbone elle est 2,05 à 2,065^(9 à 12). Il est probable que ce dernier contient un peu de la modification insoluble dans le solvant. Le soufre est cassant, facile à pulvériser; chauffé dans la main, il produit des craquements dus à la rupture des cristaux par suite de leur faible conductibilité.

Sa dureté est d'environ 2,5; sa couleur, orangée vers le point de fusion, est jaune à la température ordinaire, et disparaît au-dessous de -50° ⁽¹³⁾. Son odeur et sa saveur sont nulles; il s'électrise négativement par le frottement; mauvais conducteur de l'électricité, à la température ordinaire, il devient conducteur vers son point d'ébullition⁽¹⁴⁾. Sa chaleur spécifique moyenne de 0 à 100° est de 0,1712. Elle a été déterminée par Regnault, Bunsen⁽¹⁶⁾, Kopp⁽¹⁷⁾.

Le point de fusion du soufre α est de $115,5$ environ⁽¹⁵⁾. (Voyez aussi Dumas, etc.)^(19-20, 9, 22-25).

Son point de solidification varie beaucoup suivant la température à laquelle il a été chauffé, par suite probablement de formation de soufre

⁽³⁾ MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. **24**-264-1823. — ⁽⁴⁾ MUTHMANN. Z. Kryst. **17**-356-1890. —

⁽⁵⁾ SCACCHI. Z. deutsch. geolog. Gesell. **4**-167-1852-1853. — ⁽⁶⁾ SCHRAUF. Sitz. Akad. Wien. **41**-794-1860. — ⁽⁷⁾ BREZINA. Sitz. Akad. Wien. **60**-548-1869. — ⁽⁸⁾ AURENS. Ber. Chem. Gesell. **23**-2708-1890. — ⁽⁹⁾ MARCHAND et SCHEERER. J. prakt. Chem. **24**-129-1841. —

⁽¹⁰⁾ DEVILLE. C. R. **25**-857-1847. — ⁽¹¹⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. **93**-129-1855. — ⁽¹²⁾ PISATI. Ber. Chem. Gesell. **7**-361-1876. — ⁽¹³⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **55**-161-1832. — ⁽¹⁴⁾ GROSS. Verh. Physiol. Gesell. **3**-1882. — ⁽¹⁵⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **141**-1-1870. — ⁽¹⁶⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. **3**-291-1864. — ⁽¹⁷⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. **36**-85-1827. — ⁽¹⁸⁾ QUINCKE. Jahresh. **21**-1868. — ⁽¹⁹⁾ FRANKENHEIM. J. prakt. Chem. **16**-7-1859. — ⁽²⁰⁾ BRODIE. Proc. Roy. Soc. **7**-24-1856. — ⁽²¹⁾ MARCHAND. J. prakt.

amorphe. Marchand⁽²⁴⁾ a trouvé 113° et Regnault⁽²⁵⁾ 115°,6. Après chauffage préalable entre 121° et 200°, Gernez⁽²⁶⁾ trouve des nombres variant de 112°,2 à 117°,4. A l'état fondu sa densité est 1,8026; on peut le refroidir bien au-dessous de son point de fusion, mais le contact avec un cristal de soufre, ou le frottement, le fait cristalliser immédiatement⁽²⁷⁾. Son coefficient de dilatation a été déterminé de 20 à 100° par Spring⁽²⁸⁾ et de 110 à 200° par Moitessier⁽²⁹⁾. Voyez aussi Kopp⁽³⁰⁾, Pisati⁽³¹⁾.

Le soufre α est soluble dans le sulfure de carbone (Payen)⁽³²⁾.

Cossa⁽³³⁾ a déterminé sa solubilité de — 11° à + 55° :

100 parties de sulfure de carbone dissolvent :

à — 11°	16,54 parties de soufre.	
0°	24	—
+ 15°	37,15	—
22°	46,05	—
48°,5	146,21	—
55°	181,54	—

Cette dernière température est le point d'ébullition de la solution saturée.

Pfeiffer^(33a) a donné des tables fournissant le poids de soufre contenu dans 100 gr de solution sulfocarbonique.

100 parties de benzène à la temp. de	26°	dissolvent	0,965 parties de soufre,
—	71°	—	4,377
Toluène	25°	—	1,479
Éther	25°,5	—	0,972
Chloroforme	22°	—	1,250
Phénol	174°	—	16,350
Aniline	150°	—	85,270
Huile de lin	25°	—	0,650 ⁽³⁴⁾
—	160°	—	9,129
Glycérine	15°	—	0,10
Benzines lourdes (150°, 200°)	15°	—	2,6 ⁽³⁵⁾
—	100°	—	26,4
Huiles lourdes de goudron			
passant de 150° à 500°	15°	—	7,0
	100°	—	54,0
	>120°	—	∞

Le soufre α est assez soluble dans l'acide acétique bouillant⁽³⁶⁾, les alcools éthylique et méthylique bouillants⁽³⁷⁾. Une solution saturée froide, de soufre mélangé de sélénium, fournit des cristaux α , mixtes, contenant jusqu'à 55 pour 100 de sélénium, sans que pour cela ce dernier soit transformé en une nouvelle modification⁽⁴⁾.

2° SOUFRE β , MONOCLINIQUE OU PRISMATIQUE. — Cette variété, stable aux

Chem. 25-595-1842. — ⁽²⁵⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5) 46-257-1856. — ⁽²⁶⁾ GERNEZ. C. R. 82-1152-1876. — ⁽²⁷⁾ GERNEZ. C. R. 63-217-1866. — ⁽²⁸⁾ SPRING. B. Ac. Belg. 2-88-1855-1881. — ⁽²⁹⁾ MOITESSIER. Jahresb. 27-1866. — ⁽³⁰⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. 93-129-1855. — ⁽³¹⁾ PAYEN. C. R. 34-456 et 508-1852. — ⁽³²⁾ COSSA. Ber. Chem. Gesell. 1-138-1868. — ^(33a) PFEIFFER. Z. anorg. Chem. 15-194-1897. — ⁽³⁴⁾ POHL. Polyt. J. Dingler. 197-508-1870. — ⁽³⁵⁾ PELOUSE. C. R. 68-1179-1869; 79-56-1874. — ⁽³⁶⁾ LIEBERMANN. Ber. Chem. Gesell. 10-866-1877. — ⁽³⁷⁾ BLQXAM. Chem. N. 53-181-1886. —

environs du point de fusion, s'obtient facilement en laissant cristalliser par refroidissement le soufre fondu ⁽⁴¹⁻⁴²⁾. Pour les températures comprises entre 97°,6, et le point de fusion, il existe pour le soufre α un état d'équilibre instable, nommé par Gernez ⁽⁴³⁾ surfusion cristalline; il se transforme en soufre β aussitôt qu'on le touche avec un cristal de ce dernier. Par contre, le soufre β ramené à une température au-dessous de 97°,6 se trouve en état de surfusion cristalline ⁽⁴⁴⁾ et passe à l'état de soufre α , soit spontanément, soit sous l'influence de chocs, le contact avec le soufre α ou le sulfure de carbone, sans changer d'aspect extérieur, par simple pseudomorphose. Les cristaux deviennent troubles, friables, et sont composés d'octaèdres microscopiques ⁽³⁾. Il y a, pendant cette transformation, mise en liberté de 2,27 calories ⁽⁴⁶⁾, 6,4 calories ^(46 a). Le froid retarde ce phénomène ⁽⁴⁷⁾. La pression abaisse la température de transformation; elle est de 96°,2 sous 15 atmosphères ⁽⁴⁸⁾.

Du soufre fondu maintenu en surfusion vers 90° fournit spontanément la variété α ⁽⁴⁹⁾. Pour toutes les températures inférieures à 97°,6, le soufre dissous ou en surfusion, mis en contact avec des cristaux α et β , donne ces deux formes cristallines, la forme β devenant de plus en plus prépondérante ⁽⁵⁰⁻⁴³⁾.

Le soufre prismatique obtenu par refroidissement est en aiguilles jaune brunâtre; obtenu des solutions, il est à peu près incolore. Sa densité est de 1,957 d'après Marchand et Scheerer ⁽⁹⁾, de 1,958 d'après Deville ⁽¹⁰⁾, de 1,960 d'après Rathke ⁽⁵⁴⁾. La chaleur spécifique est plus forte que celle du soufre α , ses formes cristallines ont été étudiées par Mitscherlich ⁽³⁾, le prisme clinorhombique possède les angles : $mm = 89^{\circ},28'$; $pm = 85^{\circ},54'$; $c'e' = 90^{\circ},18'$.

³° SOUFRE β MONOCLINIQUE, MONOSYMETRIQUE. — Cette modification, la 5° de Muthmann, a été découverte par Gernez ⁽³⁵⁾ qui l'a nommée *soufre nacré*, et l'obtient en beaux cristaux en laissant diffuser l'une dans l'autre une solution d'hyposulfite de sodium et de bisulfate de potassium.

Sabatier ⁽⁵⁶⁾ le prépare en agitant du persulfure d'hydrogène avec de l'alcool, de l'éther, de l'acétate d'éthyle, etc.... Il est alors en assez gros cristaux rhombiques incolores. Maquenne ^(56 bis), qui a repris cette étude, considère le soufre nacré de Sabatier comme du soufre octaédrique ordinaire. Salomon ⁽⁵⁷⁾ l'obtient en faisant sublimer du soufre entre deux verres de montre; il se forme des cristaux tabulaires à 4, 5, 6 et 8 pans, environnés de gouttelettes qui peu à peu se vaporisent sur les cristaux et les augmentent. Cette modification est assez peu stable et se transforme

⁽⁴¹⁾ MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. 24-264-1825. — ⁽⁴²⁾ BRAUNS. Chem. Centr. Bl. 2-541-1900. — ⁽⁴³⁾ GERNEZ. C. R. 100-1545-1885. — ⁽⁴⁴⁾ MALLARD. J. Ph. Ch. Nat. 2-217. — ⁽⁴⁶⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 88-528-1855. — ^(46 a) PETERSEN. Z. ph. Chem. 8-601-1891. — ⁽⁴⁷⁾ RUIJS. Rec. Pays-Bas 3-1-1884. — ⁽⁴⁸⁾ REICHER. Z. Kryst. 8-593-1884. — ⁽⁴⁹⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 66-746-1868. — ⁽⁵⁰⁾ GERNEZ. C. R. 74-805-1872; 79-219-1874; 83-217-1876; 98-915-1884; 101-515-1885. — ⁽⁵⁴⁾ RATHKE. J. prakt. Chem. 108-255-1869. — ⁽⁵⁵⁾ GERNEZ. C. R. 98-144-1884; 100-1584-1885. — ⁽⁵⁶⁾ SABATIER. C. R. 100-1546-1885. — ^(56 bis) MAQUENNE. B. Soc. Ch. 41-258-1884; C. R. 100-1499-1885. — ⁽⁵⁷⁾ SALOMON. Z. Kryst. 30-605-

facilement en soufre α . Cependant Salomon a pu en conserver 8 mois des échantillons, sans altération. Il est jaunâtre, presque incolore, point de fusion $113^{\circ},5$. Il peut fournir avec le sélénium des cristaux mixtes contenant 35 à 66 pour 100 de ce dernier ⁽⁴⁾.

4° SOUFRE β , MONOCLINIQUE, MONOSYMMÉTRIQUE (4^e modification de *Mullmann*). — On l'obtient en même temps que la 3^e en additionnant de 4 volumes d'alcool une solution de sulfure d'ammonium saturée de soufre, et en laissant ce liquide à l'air, vers 5°. Cette modification, très instable, n'a été que peu étudiée.

5° SOUFRE TRICLINIQUE. — Cette variété a été obtenue par Friedel ⁽⁵⁰⁾, sous forme de sublimé, à la partie supérieure d'un bain de soufre servant à prendre les densités de vapeurs par la méthode de V. Meyer. Elle passe rapidement à la forme α .

6° SOUFRE MONOCLINIQUE DE ENGEL ⁽⁶⁰⁾. — On l'obtient en mélangeant une solution d'hyposulfite de sodium, saturée à la température ordinaire avec le double de son volume d'une solution d'acide chlorhydrique saturée à 25° et refroidie vers 15°. On filtre aussitôt que le chlorure de sodium s'est déposé, puis on enlève le soufre, en agitant la solution avec du chloroforme et laissant évaporer ce solvant. Friedel ⁽⁶¹⁾ a reconnu qu'il appartient au système monoclinique. Sa densité est 2,155. Il se transforme lentement en soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

Soufre amorphe. — On distingue les variétés solubles dans le sulfure de carbone, et les variétés insolubles γ .

1° SOUFRE SOLUBLE DANS LE SULFURE DE CARBONE. — On l'obtient rarement pur. Il est généralement accompagné de soufre γ . Il se dépose, en effet, mélangé de soufre γ , lorsqu'on décompose par les acides les polysulfures alcalins et alcalino-terreux et par oxydation à l'air de la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré. Il se dépose au pôle positif dans l'électrolyse des solutions de sulfures, et forme la partie externe des utricules récents de fleur de soufre ⁽⁶²⁾. Le soufre γ laissé en contact avec une solution d'hydrogène sulfuré se transforme en soufre amorphe soluble ⁽⁶³⁾.

2° SOUFRE SOLUBLE DANS LE SULFURE DE CARBONE ET DEVENANT INSOLUBLE APRÈS ÉVAPORATION DU SOLVANT. — L'existence de cette modification est douteuse; il est probable que les chimistes qui l'ont étudiée ont eu à faire à un mélange de la variété précédente et de soufre γ . Voyez Magnus ⁽⁶⁴⁾, Weber ⁽⁶⁵⁾, Selmi et Missaghi ⁽⁶⁶⁾, Deville ⁽⁶⁷⁾, Berthelot ⁽⁶⁸⁾.

3° SOUFRE γ INSOLUBLE DANS LE SULFURE DE CARBONE. — Nous citerons ici les modes de formation les plus importants; mais, par toutes les méthodes indiquées, on obtient à la fois du soufre amorphe soluble et de l'insoluble, qu'on sépare par le sulfure de carbone.

1899. — ⁽⁵⁰⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. **32**-14-1879. — ⁽⁶⁰⁾ ENGEL. C. R. **112**-866-1891. — ⁽⁶¹⁾ FRIEDEL. C. R. **112**-834-1891. — ⁽⁶²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**49**-450-1857. — ⁽⁶³⁾ BERTHELOT. C. R. **70**-941-1870. — ⁽⁶⁴⁾ MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-145-1856. — ⁽⁶⁵⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **141**-452-1870. — ⁽⁶⁶⁾ SELMI et MISSAGHI. Nuovo Cimento **2**-381-1855. — ⁽⁶⁷⁾ DEVILLE. Pharm. Centralhall. 200-1848. — ⁽⁶⁸⁾ BERTHELOT. C. R. **44**-565-

Les travaux poursuivis sur le soufre mou préparé en chauffant le soufre ordinaire sont extrêmement nombreux et le plus souvent contradictoires : voyez Deville ⁽⁶⁹⁾, Brodie ⁽⁷⁰⁾, Knapp ⁽⁷¹⁾, Gross ⁽⁷²⁾, Chapman Jones ⁽⁷³⁾, Küster ⁽⁷⁴⁾, Brunhes et Dussy ⁽⁷⁵⁾, Dussy ⁽⁷⁶⁾, Malus ⁽⁷⁷⁻⁷⁸⁾. Un travail récent de Smith et Holmes ⁽⁷⁹⁾ explique ces résultats. Le soufre chauffé vers son point d'ébullition, lorsqu'il est d'une absolue pureté, ne donne pas de soufre amorphe par refroidissement brusque. Par contre, s'il contient certains gaz, il peut fournir jusqu'à 58 pour 100 de soufre γ . Ainsi, chauffé vers 448°, pendant 2 heures, le soufre fournit 51 pour 100 de la variété γ , mais, après 8 heures de chauffe, il n'en fournit plus que 2,6 pour 100. Cela provient du départ du gaz sulfureux qu'il contenait à l'origine. Le gaz chlorhydrique introduit dans le soufre fondu donne 58,4 pour 100 de soufre γ , l'air 34,5 pour 100, l'azote 4,7 pour 100, l'acide carbonique 4,5 pour 100, l'hydrogène sulfuré 0,8 pour 100, l'ammoniacque 0 pour 100. Quelle que soit la teneur du produit en soufre amorphe, l'introduction de ces gaz élève ou diminue cette quantité jusqu'à la teneur caractéristique indiquée plus haut.

Voyez aussi Küster ^(79 a), Duhem ^(79 b), sur les changements durables du soufre et Gernez ^(79 c) sur le soufre surfondu. Le soufre, chauffé vers 400°, puis refroidi brusquement, fournit une masse plastique jaune clair, mais qui peut rester colorée en brun rouge et même en noir, si le soufre contenait quelques impuretés organiques ⁽⁸⁰⁾; Mitscherlich ⁽⁸¹⁾ a constaté qu'il suffisait de 0,05 pour 100 de matière grasse pour produire cette coloration, Dietzenbacher ⁽⁸²⁾ a observé cette coloration avec un très grand nombre de corps.

On obtient aussi le soufre γ en soumettant le soufre fondu, ou une solution sulfocarbonique de soufre α , à l'action de la lumière solaire ⁽⁸³⁾ ou de l'étincelle électrique ⁽⁸³⁾. Les principales réactions chimiques qui fournissent cette modification sont : la décomposition des chlorure, bromure ou iodure de soufre par l'action de l'eau ⁽⁸⁵⁾, l'oxydation incomplète de composés du soufre, surtout en solutions acides, la décomposition des hyposulfites par les acides ⁽⁸⁶⁻⁸⁷⁾, l'action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré : $\text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{S} \rightleftharpoons 5\text{S} + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾, l'électrolyse de l'acide sulfurique, l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfurique concentré ⁽⁸⁷⁾, la combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure de carbone ⁽⁸⁷⁾,

1857. — ⁽⁶⁹⁾ DEVILLE. C. R. **26**-117-1848. — ⁽⁷⁰⁾ BRODIE. Proc. Roy. Soc. **7**-24-1856. — ⁽⁷¹⁾ KNAPP. J. prakt. Chem. (2) **43**-505-1848. — ⁽⁷²⁾ GROSS. Pharm. Post. **22**-825-1889. — ⁽⁷³⁾ CHAPMAN JONES. Chem. N. **41**-244-1880. — ⁽⁷⁴⁾ KÜSTER. Z. anorg. Chem. **18**-565-1898. — ⁽⁷⁵⁾ BRUNHES et DUSSY. C. R. **118**-1045-1894. — ⁽⁷⁶⁾ DUSSY. C. R. **123**-505-1896. — ⁽⁷⁷⁾ MALUS. C. R. **130**-1708-1900. — ⁽⁷⁸⁾ MALUS. An. Ch. Ph. (7) **24**-491-1891. — ⁽⁷⁹⁾ SMITH et HOLMES. Ber. Chem. Gesell. **35**-2992-1902. — ^(79 a) KÜSTER. Z. anorg. Chem. **18**-565-1898. — ^(79 b) DUHEM. Z. ph. Chem. **22**-545-1898; **23**-195-1897. — ^(79 c) GERNEZ. C. R. **97**-1298-1566-1453-1477-1885. — ⁽⁸⁰⁾ MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-308-1854. — ⁽⁸¹⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. **67**-569-1856. — ⁽⁸²⁾ DIETZENBACHER. An. Ph. Chem. Pogg. **124**-644-1865. — ⁽⁸³⁾ LALLEMAND. C. R. **70**-182-1870. — ⁽⁸⁴⁾ CLOEZ. C. R. **46**-485-1858; **47**-819-1858. — ⁽⁸⁶⁾ FORDOS et GÉLIS. An. Ch. Ph. (5) **32**-585-1854. — ⁽⁸⁷⁾ BERTHELOT. C. R. **44**-518-1857. — ⁽⁸⁸⁾ SOBRERO et SELMI. An. Ch. Ph. (3) **28**-210-1850. — ⁽⁸⁹⁾ DE LUCA et UBALDINI. C. R. **64**-

l'oxydation de l'hydrogène sulfuré ⁽⁹⁵⁾ ou des sulfures métalliques ⁽⁸⁷⁾ par l'acide azotique, ou l'eau régale.

Le soufre γ est une poudre jaune clair de densité 2,046 ⁽⁹⁵⁾ dont les propriétés varient légèrement suivant le mode de formation. Il se transforme très lentement, après plusieurs années, en soufre α ; la transformation en modification soluble est très rapide, par ébullition prolongée avec de l'alcool ⁽⁸⁷⁾, immédiate par fusion. Elle est accompagnée d'un dégagement de 9,1 calories ⁽⁹⁷⁾. La solution d'hydrogène sulfuré le rend rapidement soluble ⁽⁸⁷⁾. Le soufre γ obtenu par décomposition des chlorure, bromure et iodure de soufre au moyen de l'eau est cependant beaucoup plus stable que celui qui est obtenu par les autres procédés ⁽⁸⁷⁾. Nous parlerons encore de deux autres modifications du soufre dont l'étude est encore peu avancée. Ce sont : le soufre colloïdal et le soufre bleu.

SOUFRE COLLOÏDAL. — Debus ⁽¹⁰⁰⁾ a obtenu, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide sulfureux, une masse jaune, semi-liquide, en partie soluble dans l'eau. Il a nommé ce soufre soluble δ S. On l'obtient aussi, sous forme de poudre insoluble dans le chloroforme, lorsqu'on prépare le soufre monoclinique d'Engel ⁽⁹⁰⁾. Il est soluble dans l'eau pure, avec une coloration jaune, mais laisse rapidement déposer du soufre mou. Lobry de Bruyn ⁽¹⁰²⁾ obtient une solution claire jaune, en mélangeant des solutions équimoléculaires, très diluées (demi-normales, environ), d'hyposulfite de sodium et d'acide chlorhydrique, dans la gélatine à 20 pour 100. La solution reste claire environ un quart d'heure, puis peu à peu le soufre se dépose.

SOUFRE BLEU. — Si l'on mélange rapidement une solution de sel ferrique avec 50 à 100 volumes de solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, on observe, pendant un temps très court, la formation d'un trouble bleu; mais on ne peut recueillir que du soufre insoluble, le soufre bleu formé étant très instable ⁽¹⁰³⁾. Orloff ⁽¹⁰⁴⁾ a obtenu des résultats plus nets en faisant réagir le chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone, le benzène ou le toluène, sur les sulfures d'argent, de platine, de bisnuth, de zinc, de cadmium ou l'oxysulfure d'uranium UO^2S . Il obtient ainsi un soufre coloré en vert, qu'il considère comme un mélange de soufre ordinaire et de soufre bleu. Mais il faut ajouter que ce soufre donne à l'analyse 5 pour 100 de cendres environ.

SOUFRE FONDU. — Le soufre, chauffé au-dessus de son point de fusion, commence vers 160° à s'épaissir et fournit vers 180°-250° une masse rouge-brun très visqueuse: de 250° jusqu'au point d'ébullition, la couleur persiste, mais la viscosité diminue beaucoup, sans toutefois que le liquide redeviennent aussi fluide qu'aux environs de 120°.

SOUFRE EN VAPEUR. — Son point d'ébullition est, sous 760^{mm}, 444° 55

1200-1867. — ⁽⁹⁵⁾ SELMI. J. Pharm. Chem. (5)-21-418-1852. — ⁽⁹⁸⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 69-48-1869. — ⁽⁹⁷⁾ PETERSEN. Z. ph. Chem. 8-601-1891. — ⁽¹⁰⁰⁾ DEBUS. Chem. N. 57-87-1888. — ⁽¹⁰²⁾ LOBRY DE BRUYN. Rec. Pays-Bas 19-256-1900. — ⁽¹⁰⁵⁾ WÜHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 86-575-1853. — ⁽¹⁰⁴⁾ ORLOFF. J. Soc. Chim. russe 33-597-1901; 34-52-1902. — ⁽¹⁰⁶⁾ CALLENDAR

d'après Griffiths et Callendar ⁽¹⁰⁶⁾. Les anciennes déterminations du point d'ébullition ont été faites par Regnault ⁽¹⁰⁷⁾, Hittorf ⁽¹⁰⁸⁾, Deville et Troost ⁽¹⁰⁹⁾, Dumas ⁽¹¹⁰⁾. Sa température d'ébullition est fortement abaissée par la diminution de pression; avec un bon vide, il se sublime déjà nettement à 100° ⁽¹¹¹⁾. Dewar l'a même sublimé à la température ordinaire, en refroidissant dans l'air liquide une partie de l'appareil distillatoire soigneusement vidée d'air ⁽¹¹²⁾.

La vapeur de soufre possède à 448° la couleur rouge du bichromate de potassium; on l'a souvent décrite avec une couleur brune, par suite de la couche de soufre fondu condensée sur les parois des vases, qui la fait paraître beaucoup plus foncée; la couleur devient, vers 500°, d'un rouge rappelant le sulfocyanure de fer; au-dessus de cette température, elle s'éclaircit ⁽¹¹³⁾.

Le soufre fournit, en vapeur, un spectre primaire ou secondaire, suivant l'intensité de la décharge électrique. Le spectre primaire s'observe bien par la méthode de Salet ⁽¹¹⁴⁾ en écrasant contre une paroi de verre refroidie par une nappe d'eau le dard d'une flamme d'hydrogène dans laquelle on introduit un composé sulfuré. En variant les conditions, on peut obtenir aussi un spectre de dissociation ⁽¹¹⁵⁾, un spectre de séries ⁽¹¹⁶⁾. Enfin Hartley ⁽¹¹⁷⁾, puis, récemment, Rancken ⁽¹¹⁸⁾ ont donné des tables détaillées de ces spectres. Eder et Valenta ⁽¹¹⁹⁾ en ont fait de grandes tables photographiques. Le spectre d'absorption a été décrit par Salet ⁽¹²⁰⁾ et par Gernez ⁽¹²¹⁾.

Propriétés chimiques. — Le soufre est électro-positif vis-à-vis de l'oxygène, du fluor, du chlore, du brome et de l'iode. Il se combine directement avec presque tous les éléments; il faut en excepter l'azote, l'or, le platine, l'iridium et le glucinium. Sa température d'inflammation ⁽¹²²⁻¹²³⁾ est, dans l'oxygène, 282°; dans l'air 565° (Moissan) ^(123 a). Il se combine, déjà, à la température ordinaire, avec l'oxygène pour donner de l'anhydride sulfureux (Moissan). Il est phosphorescent dans l'air et l'oxygène, sous pression réduite, au-dessus de 200° ^(123 b à 123 d). Les oxydants font passer le soufre à l'état d'acide sulfureux, en présence de l'eau. Il est à noter que le soufre insoluble S₇ est attaqué plus facilement, surtout par l'acide azotique ^(123 e). L'acide carbonique réagit à haute

et GRIFFITHS. Chem. N. 63-1-1891. — ⁽¹⁰⁷⁾ REGNAULT. Mém. Ac. Sc. 26-526-1862. — ⁽¹⁰⁸⁾ HITTORF. An. Ph. Chem. Pogg. 126-196-1865. — ⁽¹⁰⁹⁾ DEVILLE et TROOST. C. R. 85-821-1877. — ⁽¹¹⁰⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. 50-175-1852. — ⁽¹¹¹⁾ PORTER. Proc. chem. Soc. 14-65-1898. — ⁽¹¹²⁾ DEWAR. Proc. Roy. Soc. 14-7-1865. — ⁽¹¹³⁾ HOWE et HAMMER. J. am. chem. Soc. 20-757-1898. — ⁽¹¹⁴⁾ SALET. C. R. 68-404-1869. — ⁽¹¹⁵⁾ DE GRAMONT. B. Soc. Ch. (3)-19-54-1898. — ⁽¹¹⁶⁾ RUNGB et PASCHER. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-61-641-1897. — ⁽¹¹⁷⁾ HARTLEY. Chem. N. 67-279-1895. — ⁽¹¹⁸⁾ RANCKEN. Z. anorg. Chem. 18-86-1898. — ⁽¹¹⁹⁾ EDER et VALENTA. Sitz. Akad. Wien. 67-97-1875. — ⁽¹²⁰⁾ SALET. C. R. 74-865-1872. — ⁽¹²¹⁾ GERNEZ. C. R. 74-803-1872. — ⁽¹²²⁾ RUTHERFORD HILL. Chem. N. 61-125-1890. — ⁽¹²³⁾ BLOUNT. Chem. N. 61-155-1890. — ^(123 a) MOISSAN. C. R. 137-547-1905. — ^(123 b) JOUBERT. C. R. 78-1855-1874. — ^(123 c) K. HEUMANN. Ber. Chem. Gesell. 16-159-1885. — ^(123 d) O. JACOBSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-478-1885. — ^(123 e) PÉAN DE SAINT-GILLES. An. Ch. Ph. (3)-54-50-1858. — ^(123 f) COSSA. Ber. Chem. Gesell. 1-117-

température sur le soufre et fournit de l'anhydride sulfureux et de l'oxy-sulfure de carbone :



L'acide iodhydrique en solution concentrée et l'hydrogène naissant le transforment en hydrogène sulfuré. Le soufre, chauffé avec les matières organiques fournit une abondante quantité d'hydrogène sulfuré (¹²⁴) mélangé souvent de sulfure de carbone.

Propriétés physiologiques. — Le soufre agit comme poison sur beaucoup d'organismes inférieurs. On s'en sert pour préserver la vigne de l'oïdium; il est fort employé à l'extérieur ou à l'intérieur pour le traitement des maladies cutanées.

Caractères et analyse. — Le soufre libre se reconnaît facilement à son aspect physique, et par le dégagement d'anhydride sulfureux qu'il produit en brûlant à l'air. On pourra doser le soufre dans un mélange en épuisant celui-ci par le sulfure de carbone qui dissout le soufre α et β . Pour avoir aussi le soufre insoluble il sera nécessaire de chauffer au préalable le produit vers 115°, ce qui ramènera le soufre γ à l'état de soufre soluble. Une réaction qualitative très sensible est fournie par la fusion du soufre avec un carbonate alcalin; il se forme un polysulfure qui, en contact avec une goutte d'eau, sur une lame d'argent, produit une tache noire de sulfure d'argent. De plus, la solution de ce sulfure alcalin additionnée de nitroprussiate de sodium fournit une belle coloration violette.

Le dosage quantitatif du soufre et de ses composés se fait à peu près exclusivement en les transformant d'abord en acide sulfurique : au moyen d'oxydants tels que le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, ou le brome et l'eau. On précipite ensuite l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum, et l'on pèse le sulfate de baryte.

Poids atomique et poids moléculaire. — La première de ces déterminations a été faite par Berzelius en 1817 par l'analyse du sulfate de plomb. Il trouva 16,08, Erdmann et Marchand obtinrent de 15,98 à 16,01 en décomposant le cinabre par le cuivre et pesant le mercure distillé. Dumas a obtenu 16,0098 en transformant un poids connu d'argent en sulfure. Stas, par la même méthode, a donné le chiffre 16,0571.

Meyer et Seubert (¹²⁵) se basant sur les travaux de Stas ont ramené par le calcul le poids atomique à 31,98. Thomsen (¹²⁶) a indiqué 32,0606 en posant $\text{O} = 16$. C'est le chiffre qui a été adopté dans cet ouvrage.

Les travaux relatifs au poids moléculaire du soufre sont extrêmement nombreux : ils ont abouti à considérer le soufre, solide, liquide ou en vapeur, à basse température, comme possédant la formule moléculaire S^8 .

Les méthodes cryoscopiques ont été employées par Hertz (¹²⁷) en

1868. — (¹²⁵ g) MIERS. B. Soc. Ch. 13-498-1870. — (¹²⁴) MERZ et WEITH. Z. Ph. Math. 5-605-1869. — (¹²⁵) MEYER et SEUBERT. Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1885. — (¹²⁶) THOMSEN. Z. ph. Chem. 13-726-1894. — (¹²⁷) HERTZ. Z. ph. Chem. 6-558-1890. — (¹²⁸) ORNDORFF et TERRASSE.

prenant la naphthaline comme solvant. A. Smith et Holmes⁽⁷⁰⁾ ont fait la cryoscopie du soufre amorphe dans le soufre cristallisé dont l'abaissement moléculaire est $42^{\circ},5$, et trouvé pour le soufre γ , le poids moléculaire S^8 . Barnes⁽¹⁵¹⁾, Biltz⁽¹⁵²⁾ ont calculé aussi S^8 par cryoscopie. Gloss⁽¹⁵³⁾ a opéré avec la naphthaline et avec le phosphore blanc, comme solvants. Les soufres α , β et le soufre plastique ont fourni S^8 . Les recherches ébullioscopiques ont été exécutées par : Beckmann⁽¹⁵⁴⁾, Paterno et Nasini⁽¹⁵⁵⁾, Guglielmo⁽¹⁵⁶⁾. Orndorff et Terrasse⁽¹⁵⁸⁾ ont pris comme solvant le sulfure de carbone, le toluène, le protochlorure de soufre. Leurs résultats ont été contestés par Aronstein et Meihuizen⁽¹⁵⁸⁾. Les méthodes par détermination de la densité de vapeur ont été employées par Dumas, Mitscherlich, Troost⁽¹⁵⁹⁾, Biltz^(152, 140, 142).

Ce dernier admet que déjà à son point d'ébullition la molécule S^8 commence à se dissocier et fournit S^2 à 900° , sans qu'on puisse observer de points singuliers dans la courbe de dissociation. Par contre Bleier et Kohn⁽¹⁴⁵⁻¹⁴⁴⁾ en opérant sous pression réduite à des températures variant de 192° à 510° , ont trouvé la densité $7,44$ à $7,85$ et la courbe obtenue avec les valeurs fournies par l'expérience devient asymptotique avec S^8 . Cette question a été reprise par Biltz, puis par Schall⁽¹⁴⁵⁻¹⁴⁶⁾ qui admettent un poids moléculaire inférieur et critiquent la méthode Bleier-Kohn, dans laquelle on fait usage de pressions très réduites.

Enfin aux températures dépassant 900° la densité de vapeur du soufre correspond à S^2 . On a poussé les recherches jusqu'à 1700° ⁽¹⁴⁷⁻¹⁴⁸⁻¹⁴⁹⁾.

Le volume atomique du soufre $\alpha = 15,9$, du soufre $\beta = 16,4$ et du soufre $\gamma = 17,1$ ⁽¹⁵⁰⁾. Son volume moléculaire est $43,20$ ⁽¹⁵¹⁾.

Gross⁽¹⁵²⁻¹⁵⁵⁾, en électrolysant du sulfate ou du sulfure d'argent mélangé de chlorure de ce métal, a cru obtenir une transmutation du soufre en un nouvel élément qu'il a nommé Bythium. Ses recherches ont été contredites par celles d'Alexander⁽¹⁵⁴⁾.

Industrie du soufre. — Le soufre est généralement retiré, par fusion ou distillation, de son minerai où il existe à l'état natif. On en obtient encore d'assez fortes quantités en l'extrayant des charrées de soude, par la méthode Chance-Claus; enfin on en prépare quelque peu

Am. Chem. J. **18**-173-1896. — ⁽¹⁵¹⁾ BARNES. J. of phys. Chem. **3**-156. — ⁽¹⁵²⁾ BILTZ. Z. ph. Chem. **19**-425-1897. — ⁽¹⁵³⁾ GLOSS. J. of phys. Chem. **2**-421. — ⁽¹⁵⁴⁾ BECKMANN. Z. ph. Chem. **5**-76-1890. — ⁽¹⁵⁵⁾ PATERNO et NASINI. Rendic. Ac. Lincei [4]-1-782-1885. — ⁽¹⁵⁶⁾ GUGLIELMO. Rendic. Ac. Lincei [5]-1-210-1892. — ⁽¹⁵⁸⁾ ARONSTEIN et MEIHUIZEN. Verhand. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, juillet 1898. — ⁽¹⁵⁹⁾ TROOST. C. R. **86**-1294-1878. — ⁽¹⁴⁰⁾ BILTZ. Ber. Chem. Gesell. **21**-2015-1888. — ⁽¹⁴²⁾ BILTZ. Monatsb. Chem. **22**-627-1901; Ber. Chem. Gesell. **34**-2490-1901. — ⁽¹⁴⁵⁾ BLEIER et KOHN. Monats. Chem. **21**-575-1900. — ⁽¹⁴⁴⁾ BLEIER et KOHN. Ber. Chem. Gesell. **33**-50-1900. — ⁽¹⁴⁸⁾ SCHALL. Ber. Chem. Gesell. **23**-1704-1890. — ⁽¹⁴⁶⁾ SCHALL. Ber. Chem. Gesell. **33**-484-1900. — ⁽¹⁴⁷⁾ BINEAU. C. R. **49**-799-1859. — ⁽¹⁴⁸⁾ DEVILLE et TROOST. C. R. **56**-891-1863. — ⁽¹⁴⁹⁾ V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **12**-1112-1879. — ⁽¹⁵⁰⁾ PETERSEN. Z. ph. Chem. **8**-601-1891. — ⁽¹⁵¹⁾ DRUGMAN et RAMSAY. J. Chem. Soc. **77**-1228-1900. — ⁽¹⁵²⁾ GROSS. An. Ph. Chem. Wiedem. (2)-**46**-171-1895. — ⁽¹⁵³⁾ GROSS. Z. Elektr. **4**-1 et 112-1898; **5**-48-1899. — ⁽¹⁵⁴⁾ ALEXANDER. Z. Elektr. **5**-95-1893. — ^(154 a) La Nature

par distillation des pyrites de fer dans des appareils en forme de haut-fourneaux.

C'est la Sicile qui fournit actuellement les 9/10, au moins, de la production mondiale du soufre. On l'exploite surtout dans la province de Caltanissetta; le minerai est mélangé de tuf calcaire, de gypse et d'argile. On en exploite aussi en Italie dans les Romagnes, la Marche, la Toscane et à Avellino, près du Vésuve.

L'Espagne en produit à Ternel, Valencia, Laorca, Gador, Arcos. La Grèce à Corfou, Mylos, Nissynos. Les États-Unis en exploitent un riche gisement dans la Louisiane, à Lake Charles City (^{134a-134b}).

Extraction. — Nous ne parlerons ici que des procédés actuellement employés en Sicile, et de beaucoup les plus importants : on peut les diviser en deux classes : 1° Procédés des calcaroni dans lesquels le soufre sert de combustible; 2° Procédés de fusion du soufre, par chauffage à la vapeur. Disons tout de suite que le procédé des calcarelli (employé jusqu'en 1850), celui d'extraction au sulfure de carbone, et celui de la Tour du Breuil, par fusion en présence d'une dissolution de chlorure de calcium à 66 pour 100, sont abandonnés.

I. MÉTHODE DES CALCARONI. — On peut traiter par ce procédé des minerais contenant de 15 à 40 pour 100 de soufre. On considère comme exceptionnels les échantillons à 70 pour 100, riches de 40 à 50 pour 100, bons de 30 à 25 pour 100, moyens de 25 à 20 pour 100. Au-dessous de 8 pour 100 on les considère comme inutilisables. On sait que cette méthode d'extraction consiste à former une meule avec des fragments de minerai, à l'allumer et à régler la combustion de façon à provoquer la fusion du soufre, par la chaleur produite dans la combustion d'une partie du minerai. Ces meules sont généralement adossées à une colline et à demi enfoncées dans la terre. La sole est très inclinée pour faciliter l'écoulement du soufre fondu. Leur contenance varie de 250 à 700 mètres cubes et la combustion dure de 50 à 60 jours. Avec un minerai à 25 pour 100 on n'obtient guère comme rendement que 60 pour 100 du soufre qui y est contenu. Ces pertes proviennent d'abord de la combustion du soufre, puis aussi de la formation de gaz sulfureux par réduction du gypse contenu souvent dans le minerai, suivant l'équation :



Procédé Gill. — Ce procédé consiste dans l'emploi de quatre à six chambres cylindriques en maçonnerie, à sole très inclinée, disposées en couronne et communiquant les unes avec les autres. Elles fonctionnent comme autant de calcaroni, avec cet avantage que les gaz de combustion passent de haut en bas dans chaque chambre, ce qui diminue de beaucoup la dépense du minerai comme combustible. Lorsque le contenu d'une chambre est épuisé, on isole celle-ci des autres et on la recharge à nou-

95-1876. — (^{134 b}) R. ROTHWELL. The min. Indust. N.-York. 125-1895. — (^{134 c}) JUNGFLEISCH. J.

veau. Chaque four est muni d'une cheminée haute de 2 à 5 mètres, et les gaz de la combustion s'échappent par la cheminée du four qui fonctionne en fin de série. Ces deux méthodes introduisent dans l'air une énorme quantité de gaz sulfureux nuisible aux récoltes et l'usage en est interdit à certaines époques de l'année.

II. FUSION A LA VAPEUR. — Le principe de cette méthode consiste à chauffer le minerai vers 130° avec de la vapeur sous une pression de 4 atmosphères environ. Le soufre fondu coule et on le recueille à la partie inférieure des appareils. On emploie l'appareil J. Gill formé d'un réservoir tronconique perforé contenant le minerai, au-dessous duquel se trouve une cuve mobile destinée à recueillir le soufre. Le tout est renfermé dans une enveloppe de tôle forte dans laquelle on introduit la vapeur.

L'appareil contient environ 5500 kilogrammes de minerai et permet de faire 7 à 8 fusions par 24 heures.

L'appareil Gritti, de la Société Lombarde, est formé d'un cylindre de 4 mètres cubes de capacité, mobile sur deux tourillons; l'extrémité inférieure est fermée et porte une petite tubulure conique obturée par un tampon de bois mobile vers l'intérieur. L'extrémité supérieure sert à recevoir le minerai; amené par wagonnets au-dessus de l'ouverture elle est munie d'une garniture à obturateur. Enfin le long d'une génératrice, on isole au moyen d'une tôle perforée un espace de 1/2 mètre cube environ, pour permettre au soufre de s'y rassembler.

L'appareil est chargé de minerai en position verticale, puis très incliné de façon à mettre l'espace libre en bas; après introduction de la vapeur sous pression, on repousse, avec une baguette, le tampon de bois vers l'intérieur du cylindre, et le soufre fondu jaillit au dehors. On le reçoit dans des moules de 60 kilogrammes environ.

L'appareil Orlando est formé d'un cylindre horizontal fixe, de même dimension que le précédent, et dans lequel peuvent pénétrer sur rails quatre wagonnets de tôle perforée.

L'opération est conduite de la même façon.

Le procédé à la vapeur donne de bons rendements avec les minerais riches; mais avec ceux qui sont pauvres, ou pulvérulents, il y a trop de soufre retenu dans la gangue, pour qu'on puisse l'appliquer. Comme il n'y a pas de dégagement de gaz sulfureux, on peut l'utiliser en toute saison. Le prix du combustible, qui est fort élevé à cause du mauvais état des voies de communication (¹⁸⁴ c), empêche de généraliser l'emploi de ces appareils.

Raffinage du soufre. — Le soufre brut possède le plus souvent une teneur de 88 à 96 pour 100 de soufre soluble dans le sulfure de carbone. Le plus pur est celui qui est fourni par la méthode de fusion à la vapeur. On le raffine par distillation dans de grandes cornues de fonte. L'appareil distillatoire de Déjardin, employé à Marseille, consiste en une lentille de fonte de 1^m,66 de diamètre et 0^m,46 de hauteur. On y fait couler

par un tube, le soufre brut, amené à l'état de fusion, dans une chaudière placée plus haut; les vapeurs de soufre se dégagent par un large tuyau de fonte adapté à la lentille et débouchent dans une chambre en maçonnerie destinée à condenser les vapeurs.

En face le col de la lentille se trouve un tuyau de 0^m,18 de haut sur 0^m,24 de large, servant à la vidange des matières terreuses qui s'accumulent dans l'appareil. Deux cornues alimentent une chambre de 300 mètres cubes et fournissent, par 24 heures, 4800 kilogrammes de soufre distillé. Si l'on veut obtenir de la fleur de soufre, il faut employer une chambre de 600 mètres cubes et n'y distiller que 2400 kilogrammes de soufre par 24 heures, avec une seule cornue.

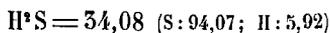
Production.

Année.	Production totale.	Production en Sicile.	Prix.
1880	157,000 t.	150,000 t.	120 fr.
1875	207,400	175,400	142
1880	359,600	312,900	100
1898	488,000	447,000	92

Usages. — Le soufre est employé dans les industries suivantes : fabrication de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, des thiosulfates, du sulfure de carbone, de l'outremer, de la poudre à tirer, des allumettes et de la vulcanisation du caoutchouc.

On l'emploie aussi en grandes quantités, à l'état de fleur de soufre, pour débarrasser la vigne de l'oïdium. On le brûle pour décolorer la laine, la soie, désinfecter les tonneaux, conserver le vin et le houblon.

HYDROGÈNE SULFURÉ (*Sulfure d'hydrogène. Acide sulfhydrique*)



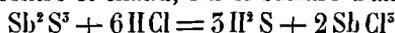
État naturel. — On trouve l'hydrogène sulfuré dans quelques émanations volcaniques et dans les eaux sulfureuses. Par suite de fermentations, sous l'influence de certains micro-organismes, il prend naissance dans la décomposition des albuminoïdes, et par réduction des sulfates.

Historique. — Ce gaz a été déjà observé par Libavius et par Lemery; Rouelle, en 1754, puis Meyer, en 1764, l'ont examiné de plus près, mais l'étude scientifique en a été faite par Scheele, en 1777; Berthollet, en 1796, reconnut que c'était un acide non-oxygéné et étudia quelques sulfures; Davy, puis Berzélius en ont complété l'étude. L'historique détaillé en a été fait par Kopp⁽¹⁵⁵⁾.

Préparation. — La réaction, la plus employée dans les laboratoires, repose sur l'action de l'acide chlorhydrique commercial sur le sulfure

Pharm. Ch. (6)-13-497-1901. — ⁽¹⁵⁵⁾ Kopp. *Geschichte der Chemie* 3-317. — ⁽¹⁵⁶⁾ CASAMAJOR.

de fer FeS, obtenu par fusion du fer et du soufre. On emploie d'habitude l'appareil bien connu de Deville ou celui de Kipp. Nous ne décrivons pas tous les appareils à dégagement d'hydrogène sulfuré, imaginés jusqu'à ce jour; il y en a plus d'une centaine. Parmi les autres procédés pratiques pour préparer ce gaz, nous citerons : l'action de l'acide chlorhydrique très concentré et chaud, sur le sulfure d'antimoine.



l'action de l'acide sulfurique ou chlorhydrique sur le sulfure de plomb (galène pulvérisée) en présence de zinc (¹⁵⁶⁻¹⁵⁷) ou de sel marin (¹⁵⁸). Habermann (¹⁵⁹) fait réagir à chaud le chlorure de magnésium sur le sulfure de calcium. Le soufre agit, à chaud, sur les substances organiques en produisant de l'hydrogène sulfuré. On peut employer, dans ce but, un mélange de soufre et de suif ou de paraffine (^{161-161a}) ou faire couler lentement des oléonaphtes à point d'ébullition élevé dans du soufre chauffé à 550° (¹⁶²). On peut aussi employer l'acide chlorhydrique et le sulfure de zinc précipité (¹⁶³) ou le sulfure de calcium mélangé de plâtre et coulé en cubes, permettant l'emploi de l'appareil de Kipp (¹⁶⁴). Winkler (¹⁶⁵) préfère le sulfure de baryum. Divers et Shimidzu (¹⁶⁶) recommandent de chauffer le sulfhydrate de magnésium Mg(SH)² vers 65°. Kosmann le prépare, en faisant passer un courant de gaz carbonique dans le sulfhydrate de calcium Ca(SH)² ou de baryum Ba(SH)², obtenus en saturant ces bases par l'hydrogène sulfuré brut. On arrête le courant de gaz carbonique au moment où la coloration verte de la solution tend à disparaître. Michler (^{166a}) emploie une solution de sulfhydrate de calcium à 20° Baumé.

Lorsque les matériaux employés sont arsenicaux, il faut purifier le gaz; Lenz (¹⁶⁷) le lave dans une série de flacons chauffés à 70° et contenant de l'acide chlorhydrique dilué. Hager (¹⁶⁸) trouve cette purification insuffisante. Pfordten dirige le gaz à purifier sur des morceaux de polysulfure de potassium chauffé à 550° (¹⁶⁹). Jacobsen (¹⁷⁰) purifie l'hydrogène sulfuré en le faisant passer sur de l'iode qui transforme l'hydrogène arsenié en iodure d'arsenic. Moissan a indiqué une méthode très élégante qui permet d'obtenir facilement les gaz à l'état pur (^{170a}). Nous donnons ici la description des appareils employés et son application à l'hydrogène sulfuré.

1° *Dessiccation des gaz.* — L'appareil (fig. 1 et 2) se compose d'un petit tube cylindrique *a* de 50 centimètres cubes environ, fermé à ses deux extrémités et portant, à la partie supérieure, deux tubes soudés, l'un

Chem. N. 44-44-1881. — (¹⁵⁷) SEVEY. Polyt. Cent. Bl. 27-595-1861. — (¹⁵⁸) STOLBA. Chem. Centr. Bl. 1217-1887. — (¹⁵⁹) HABERMANN. Chem. Zeit. 13-514-1898. — (¹⁶¹) GALLETLY. Chem. N. 24-107-1871. — (^{161a}) PROTHÈRE. Union pharmaceutique 12-1902. — (¹⁶²) LIDOW. Ber. Chem. Gesell. 14-1712-1881. — (¹⁶³) HAGER. Pharm. Central Halle 25-213-1884. — (¹⁶⁴) PRÉSÉNIUS. Z. anal. Chem. 26-539-1887. — (¹⁶⁵) WINKLER. Z. anal. Chem. 27-26-1888. — (¹⁶⁶) DIVERS et SHIMIDZU. Chem. N. 50-255-1884. — (^{166a}) MICHLER. Chem. Zeit. 21-6.9-1897. — (¹⁶⁷) LENZ. Z. anal. Chem. 22-595-1885. — (¹⁶⁹) PFORUTER. Ber. Chem. Gesell. 17-2897-1884. — (¹⁷⁰) JACOBSEN. Ber. Chem. Gesell. 20-1999-1887. — (^{170a}) MOISSAN. C. R. 137-505-1905. — (¹⁷¹) COÛSA. Ber.

plongeant au fond de l'appareil, l'autre débouchant dans l'espace annulaire; ce tube est suivi de deux tubes en U *b b* dont une des branches porte quatre boules, et l'autre deux. Leur contenance est d'environ 15 centimètres cubes. Ces appareils sont placés dans des vases de Dewar remplis de liquides réfrigérants à des températures qui varient de -30° à -200° . On a constaté qu'à -50° et avec une vitesse de circulation

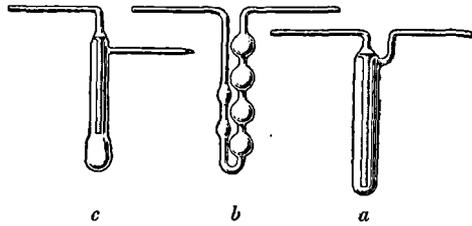


Fig. 1.

de 1 litre en 10 minutes, les gaz sont totalement privés de vapeur d'eau ou du moins sortent de l'appareil plus secs qu'avec l'emploi des substances desséchantes habituelles. Si l'on désire avoir un appareil de plus grand débit gazeux, il sera avantageux de donner aux tubes réfrigé-

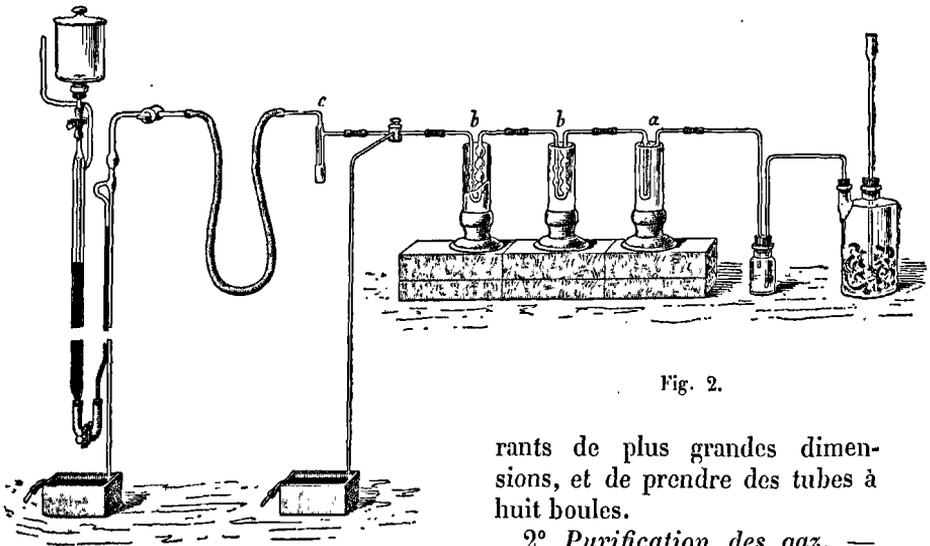


Fig. 2.

rants de plus grandes dimensions, et de prendre des tubes à huit boules.

2° *Purification des gaz.* —

Les gaz peuvent contenir, soit de l'air, incomplètement chassé des appareils, soit encore d'autres gaz dégagés accessoirement dans la réaction qui leur donne naissance. On peut se débarrasser, de toutes ces impuretés, par purification du gaz au moyen d'une réfrigération systématique. On l'amène d'abord à l'état solide, pour enlever tout l'air au moyen de la trompe à vide, puis, on procède à la distillation du corps condensé en recueillant le gaz qui se dégage à point d'ébullition constant.

Description de l'appareil. — Il se compose d'un petit tube cylindrique *c* (fig. 2) en verre, de 16 centimètres cubes, fermé à l'extrémité inférieure, et laissant passer à la partie supérieure deux tubes, l'un qui plonge dans l'appareil, et l'autre qui est soudé à la partie supérieure de l'espace annulaire. Cet appareil, tout en verre, est d'environ 8 à 10 centimètres cubes. Pour obtenir un gaz pur, par cette nouvelle méthode, on dispose l'appareil producteur de gaz comme pour une préparation ordinaire, puis on le fait suivre du système dessiccateur, on dispose ensuite un robinet à trois voies permettant d'envoyer le gaz, soit dans le condensateur, soit au dehors, sur une cuve à mercure, au moyen d'un tube long de 0^m,80 environ. Le condensateur est relié, d'autre part, à une trompe à mercure, au moyen d'un tube de caoutchouc épais ou d'un tube de plomb. On peut, lorsque la quantité de gaz condensé est assez forte, se dispenser de l'emploi de la trompe à vide et perdre les 500 premiers centimètres cubes de gaz, car le condensateur étant d'un très faible volume, l'air qu'il contient est rapidement déplacé. Dans le cas de recherches très exactes, on fera le vide complet dans le condensateur refroidi, puis on le détachera de la trompe en étirant et fermant au chalumeau le tube de verre qui le réunit à celle-ci.

Il est bon aussi, pendant qu'on fait le vide, de chauffer légèrement le tube de 0^m,80 pour enlever la vapeur d'eau retenue à la surface du verre.

Application à l'hydrogène sulfuré. — Ce gaz, préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le sulfure de fer, a été desséché à -70° et condensé à -100° ; pendant toute la durée de l'opération, l'hydrogène se dégage. Après avoir séparé le condensateur de l'appareil producteur, et fait le vide dans le condensateur, on obtient par réchauffement, un gaz totalement absorbable par les solutions alcalines.

Formation. — L'hydrogène s'unit directement au soufre pour fournir l'hydrogène sulfuré, sous l'influence de la chaleur (Scheele, Davy), Cossa⁽¹⁷¹⁾, Merz et Weith⁽¹⁷²⁾, Correnwinder⁽¹⁷³⁾, Januario⁽¹⁷⁴⁾. Pélabon⁽¹⁷⁵⁾ qui a étudié cette réaction entre 215° et 350° admet une limite à l'union des composants; par contre, Konowaloff⁽¹⁷⁶⁾ a constaté qu'à 310°, l'union était totale; Bodenstein⁽¹⁷⁷⁾, en opérant avec une quantité limitée d'hydrogène, a reconnu que la vitesse de réaction est proportionnelle, à tout instant, à la pression de l'hydrogène. Si l'on fait varier la pression de la vapeur de soufre, la vitesse de réaction est proportionnelle à la racine carrée de la pression de cette vapeur. On doit en conclure que la vitesse de transformation $S^8 \rightarrow 4S^2$ est très lente, $S^2 \rightarrow 2S$ est très rapide et $H^2 + S \rightarrow H^2S$ est une grandeur facilement mesurable. Il est, de plus,

Chem. Gesell. 1-117-1868. — (172) MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. 2-341-1869. — (173) CORRENWINDER. An. Ch. Ph. (5)-34-77-1852. — (174) JANUARIO. Gazzet. ch. Ital. 10-46-1880. — (175) PÉLABON. C. R. 124-686-1897. — (176) KONOWALOFF. Journ. Soc. Chim. Russe. 30-371-1898. — (177) BODENSTEIN. Z. phys. Chem. 29-315-1899. — (177 bis) TAYLOR. Chem. N. 47-145-

probable que la transformation totale $S^8 \rightarrow S$ ne suit pas la même loi que la réaction $H^2 + S \rightarrow H^2S$, car la vitesse de formation de H^2S qui, de 250° à 260° croît de 1,59, augmente de 1,77 entre 550° et 560° . Taylor ^(177 a) obtient une forte quantité d'hydrogène sulfuré en faisant passer un courant de gaz de l'éclairage sur du soufre bouillant. L'étincelle d'induction agit comme la chaleur ⁽¹⁷⁸⁾. Le soufre se combine à l'hydrogène placé dans une éprouvette, dans laquelle arrivent les deux électrodes d'une pile, entourées de fleur de soufre ⁽¹⁷⁹⁾. L'hydrogène naissant, en présence du soufre, surtout lorsque celui-ci est en solution, fournit de petites quantités d'hydrogène sulfuré (Cloëz). Voyez aussi Trautmann ⁽¹⁸¹⁾.

L'acide iodhydrique gazeux, ou en solution très concentrée, fournit avec le soufre, de l'iode et de l'hydrogène sulfuré, à chaud. Cette transformation est reversible, et à froid, la solution iodhydrique iodée, saturée d'hydrogène sulfuré, laisse déposer des cristaux de soufre ^(181 a).

La réduction des acides oxygénés du soufre fournit facilement de l'hydrogène sulfuré; l'anhydride sulfureux, par exemple, est réduit vers 400° par l'hydrogène; ce dernier agit même à la température ordinaire, s'il est à l'état naissant.

Cloëz, en attaquant des métaux par l'acide chlorhydrique en présence de soufre, a observé que l'aluminium dégageait de l'hydrogène sulfuré en grande quantité; viennent ensuite le fer et le zinc. Gélis ^(184 a) a constaté que la fleur de soufre, bien lavée, fournissait, par ébullition avec de l'eau, une faible quantité d'hydrogène sulfuré. La vapeur d'eau donne avec le soufre bouillant de l'hydrogène sulfuré et de l'acide pentathionique provenant d'une action secondaire. La fermentation sulfhydrique, étudiée surtout par Miquel ⁽¹⁸⁵⁾, produit ce gaz avec tous les corps sulfurés fermentescibles.

Boehm ^(188 a) a observé la formation d'hydrogène sulfuré en mettant en contact de la fleur de soufre avec de l'eau de source, en l'absence d'air. Cette réaction est due sans doute à des bactéries anaérobies, car l'aération, l'addition de phénol ou d'acide sulfurique arrête la formation du gaz sulfhydrique. On admet que les eaux sulfureuses proviennent de la réduction des sulfates par les bactéries, en présence de substances organiques.

Propriétés physiques. — L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore d'odeur caractéristique (œufs pourris). Sa densité est $D = 1,1912$ (Gay-Lussac) et Thénard), 1,1791 (Thomson), 1,1895 Leduc ^(187 a). Calculé 1,1769.

1885. — ⁽¹⁷⁸⁾ CHEVRIER. C. R. 69-156-1869. — ⁽¹⁷⁹⁾ BOULLOT. C. R. 70-97-1870. — ⁽¹⁸¹⁾ TRAUTMANN. B. Soc. ind. Mühl. 87-1891. — ^(181 a) HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (3)-54-50-1858. — ⁽¹⁸⁵⁾ MYERS. J. prakt. Chem. 108-123-1869. — ^(184 a) GÉLIS. C. R. 54-1014-1862. — ⁽¹⁸⁵⁾ MIQUEL. B. Soc. Ch. 32-127-1879. — ^(188 a) BEHM. Monatsh. Chem. 3-224-1882. — ^(187 a) LEDUC. C. R. 125-571-1897. — ⁽¹⁸⁸⁾ FARADAY. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-156-

Faraday (¹⁸⁸) l'a liquéfié par compression. Sa tension a été trouvée de :

1	atmosphère	a	- 61 ^o ,8 (Regnault); - 60,4 (¹⁹⁰); - 61 (¹⁹¹)
2	atmosphères	a	- 50 ^o (¹⁸⁸)
2,86	—	—	- 40 ^o
3,95	—	—	- 31 ^o
5,06	—	—	- 18 ^o ,9
6,56	—	—	- 5 ^o ,5
15,70	—	—	+ 8 ^o ,9
14,60	—	—	+ 11 ^o ,1

On peut liquéfier facilement l'hydrogène sulfuré au moyen du tube de Faraday, en introduisant, dans l'une des branches, soit du persulfure d'hydrogène un peu humide (Gorup-Besanez), soit du charbon de bois qu'on sature de gaz sulfhydrique (¹⁹⁴). En refroidissant fortement la branche vide et en chauffant l'autre, on voit se condenser le gaz sous forme d'un liquide incolore, très mobile, de densité 0,86 à son point d'ébullition (¹⁹¹) et qui se solidifie à - 82^o,9 (¹⁹⁰) - 86^o (¹⁹⁷). Sa chaleur de vaporisation est de 4,23 calories. L'hydrogène sulfuré est soluble dans l'eau, l'alcool et beaucoup de liquides organiques. Carius (¹⁹⁸) a donné une table des coefficients de solubilité de ce gaz dans l'eau entre 0^o et 40^o et dans l'alcool, entre 0^o et 25^o.

Température.	Coefficient d'absorption.		Température.	Coefficient d'absorption.	
	Eau.	Alcool.		Eau.	Alcool.
0 ^o	4,5706	17,891	21 ^o	2,8450	7,050
1 ^o	4,2874	17,242	22 ^o	2,7817	6,659
2 ^o	4,2055	16,606	25 ^o	2,7215	6,500
3 ^o	4,1245	15,985	24 ^o	2,6624	5,955
4 ^o	4,0442	15,575	25 ^o	2,6041	5,625
5 ^o	3,9652	14,776	26 ^o	2,5470	
6 ^o	3,8872	14,193	27 ^o	2,4909	
7 ^o	3,8102	13,625	28 ^o	2,4557	
8 ^o	3,7345	13,066	29 ^o	2,3819	
9 ^o	3,6596	12,525	50 ^o	2,5290	
10 ^o	3,5858	11,992	31 ^o	2,2771	
11 ^o	3,5152	11,475	32 ^o	2,2262	
12 ^o	3,4415	10,971	35 ^o	2,1764	
13 ^o	3,3708	10,480	34 ^o	2,1277	
14 ^o	3,3012	10,005	35 ^o	2,0799	
15 ^o	3,2526	9,559	36 ^o	2,0532	
16 ^o	3,1651	9,088	37 ^o	1,9876	
17 ^o	3,0986	8,650	38 ^o	1,9450	
18 ^o	3,0531	8,225	36 ^o	1,8994	
19 ^o	2,9687	7,814	40 ^o	1,8569	
20 ^o	2,9055	7,415			

L'hydrogène sulfuré forme, avec l'eau, un hydrate (¹⁹⁹) qui a été spécialement étudié par de Forcrand (²⁰⁰); ce dernier a constaté que cet hydrate H²S. 7H²O ne pouvait exister qu'aux températures inférieures à 28^o,5.

845. — (¹⁹⁰) LADENBURG et KRÜGEL. Ber. Chem. Gesell. **33**-657-1900. — (¹⁹¹) DE FORCRAND et FONZES DIACON. C. R. **134**-281-1902. — (¹⁹⁴) MEISENS. Rep. für Pharm. (2)-**22**-598-1875. — (¹⁹⁷) REGNAULT. Mem. Ac. Sc. **26**-615. — (¹⁹⁸) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-140-1855. — (¹⁹⁹) WÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **33**-125-1840. — (²⁰⁰) DE FORCRAND. C. R. **94**-967-1882; C. R.

A cette température critique, la pression du gaz est de 16 atmosphères; elle tombe à $1^{\text{atm}},4$ à $+ 0^{\circ},5$.

En présence d'eau et d'éthers haloïdes, l'hydrogène sulfuré fournit même des combinaisons triples $x + 2H^2S + 25H^2O$ qui ne sont stables qu'aux environs de 0° et cristallisent en beaux octaèdres ⁽²⁰²⁾.

La chaleur de formation de l'hydrogène sulfuré est de $47^{\text{Cal}},40$; sa chaleur de dissolution de $45^{\text{Cal}},60$ ⁽²⁰³⁻²⁰⁴⁾. Sa chaleur spécifique à pression constante est $0,2425$ ⁽²⁰⁵⁾.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène sulfuré subit, vers 400° , un commencement de décomposition qui, au rouge sombre, correspond à 7 pour 100 environ du volume du gaz ⁽²⁰⁶⁾; la décharge silencieuse le dissocie lentement ⁽²⁰⁷⁾. Il s'enflamme facilement à l'air; un morceau de fer ou de charbon, porté au rouge, suffit pour provoquer cette inflammation; avec un excès d'air, elle s'effectue suivant : $H^2S + 5O = H^2O + SO^2$, mais en présence d'une quantité insuffisante d'air, il se dépose du soufre : $H^2S + O = H^2O + S$. Sa combustion peut s'effectuer lentement si on le soumet, mélangé d'air, à l'action de la ponce chaude, d'un charbon incandescent, de boules d'argile platinées, etc. Le cuivre et l'argent, très divisés, provoquent à froid ce phénomène. Les oxydants agissent violemment sur lui; il s'enflamme en présence de l'acide azotique fumant, du bioxyde de thallium, des peroxydes de manganèse, de plomb, d'argent, de divers chlorates et chromates, de l'acide hypochloreux gazeux, etc. Sa solution aqueuse s'oxyde facilement à l'air en déposant du soufre, en même temps qu'il se forme de l'acide sulfurique. La lumière facilite cette oxydation ⁽²⁰⁸⁾, aussi devra-t-on, si l'on veut conserver ces solutions d'hydrogène sulfuré, les recouvrir d'une couche de pétrole ⁽²⁰⁹⁾. On a proposé, dans le même but, de mélanger cette solution de 1/50 de glycérine ⁽²¹⁰⁾.

Certains métaux attaquent à froid cette solution aqueuse; le cuivre, très divisé, se transforme en sulfure de cuivre, avec dégagement d'hydrogène; le plomb, le fer réduit, le zinc en poudre agissent de même. L'acide sulfurique concentré décompose rapidement l'hydrogène sulfuré, avec formation de soufre et d'acide sulfureux. La plupart des oxydes métalliques sont transformés en sulfures, mais seulement en présence de traces d'eau ⁽²¹¹⁾; les halogènes fournissent, suivant qu'ils sont ou non en excès, l'acide halogéné correspondant, soit avec dépôt de soufre, soit avec formation de fluorure, chlorure ou bromure ^(211 a) de soufre. L'iode n'agit pourtant qu'en présence d'eau et jusqu'à formation d'une solution contenant 25 pour 100 d'acide iodhydrique; la décomposition s'arrête à cette

106-840-959 et 1557-1888. — ⁽²⁰²⁾ DE FORCRAND. An. Ch. Ph. (5)-28-5-1885. — ⁽²⁰³⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-65. — ⁽²⁰⁴⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 5-771-1872; 6-1535-1875. — ⁽²⁰⁵⁾ CROULLENOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870. — ⁽²⁰⁶⁾ BERETOFF. Ber. Chem. Gesell. 4-955-1871. — ⁽²⁰⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 82-1560-1876. — ⁽²⁰⁸⁾ RAAB. Rep. für Pharm. (2)-19-10-1870. ⁽²⁰⁹⁾ MOHR. Jahresh. 8-113-1862. — ⁽²¹⁰⁾ SHILTON. Chem. N. 60-235-1889. — ⁽²¹¹⁾ HUGHES. Ph. Mag. (5)-33-471-1892. — ^(211 a) NAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 9-1574-1876. — ⁽²¹²⁾ BERTHELOT.

concentration ⁽²¹²⁾. L'hydrogène sulfuré fournit, avec la plupart des alcaloïdes, des composés cristallisés; on a étudié ^(212 a) ceux de la strychnine, de la brucine, de la vératrine, de la conicine, de la nicotine, des alcaloïdes du quinquina et de l'opium.

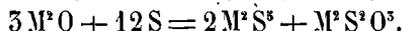
L'hydrogène sulfuré est fréquemment employé en chimie comme réducteur. Il se comporte en présence de l'eau, comme un acide vis-à-vis du tournesol. De Forcrand ⁽²¹³⁾ lui attribue la formule développée $\text{H}—\text{S}—\text{H}$, qui diffère de celle de l'eau $\text{H}—\text{O}—\text{H}$ parce que ses deux atomes d'hydrogène semblent être reliés de la même façon au soufre. Il se comporte au point de vue thermo-chimique comme un diphenol et dégage, avec un atome de sodium, (solide) $44^{\text{cal}}, 45$, puis le sulfure NaHS formé donne avec un nouvel atome de sodium $51^{\text{cal}}, 8$, pour former Na_2S .

L'hydrogène sulfuré peut fournir deux séries de sels : les sulfures acides ou hydrosulfures ou sulhydrates, SHM et les sulfures neutres SM^2 . On connaît aussi des oxysulfures SMO_2 .

HYDROSULFURES OU SULPHYDRATES. — On ne connaît que ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux; ils se forment, lorsqu'on traite les hydrates d'oxydes de ces métaux, par un excès d'hydrogène sulfuré. Leur solution, exposée à l'air, s'oxyde en fournissant d'abord des polysulfures, puis enfin du soufre. Ils sont décomposés facilement par les acides en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

SULFURES NEUTRES. — On obtient ces composés par de nombreuses méthodes dont voici les principales : 1° *Union directe du soufre et du métal à froid ou à haute température.*

2° *Action du soufre sur les oxydes métalliques*, fournissant en même temps du gaz sulfureux. Dans le cas où l'on opère, avec les bases ou les carbonates alcalins, on obtient, en chauffant modérément, un mélange de polysulfure et de thiosulfate suivant la réaction :



Pour obtenir les sulfures de chrome et d'uranium, il faut chauffer leurs oxydes avec des polysulfures alcalins.

3° *Calcination d'un sulfate avec un réducteur, soufre ou charbon*; il se dégage dans ce cas du gaz sulfureux.

4° *Réduction des oxydes métalliques par le sulfure de carbone*, soit au rouge, soit vers 250° . C'est ainsi qu'on prépare les sulfures de titane et d'aluminium.

5° *Réaction entre un sulfure de métalloïde et un métal.* — On obtient ainsi par l'action du sulfure d'antimoine sur le fer, du sulfure de fer et de l'antimoine métallique.

6° *Action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes métalliques ou leurs sels.* — Dans ce dernier cas, il ne se forme de sulfure qu'à la condition que celui-ci ne soit pas soluble dans l'acide du sel.

7° *Double décomposition entre un sulfure alcalin et un sel.*

Les sulfures, chauffés au contact de l'air, sont oxydés à une température plus ou moins élevée; il se produit généralement le sulfate du métal; mais lorsque celui-ci est peu stable à la température d'oxydation du sulfure, il y a formation soit d'oxyde, soit du métal avec départ de gaz sulfureux.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; les autres, insolubles, se divisent nettement en deux groupes: les uns sont solubles dans les sulfures alcalins en formant des sulfosels: ce sont ceux des métaux électro-négatifs, ceux du groupe du platine et de l'or; les autres sont insolubles; dans ce dernier groupe, les sulfures du zinc, manganèse, fer et uranium sont solubles dans l'acide chlorhydrique. Les sulfures sont tous solubles dans l'acide azotique, à l'exception du sulfure de mercure. Le chlore, l'eau régale, le brome les transforment en sulfates, en présence de l'eau. A sec, le chlore et le brome décomposent tous les sulfures avec formation de sel halogéné du métal et de chlorure ou de bromure de soufre.

POLYSULFURES. — En dehors des sulfures neutres et acides, on connaît des sulfures dans lesquels les atomes de soufre sont probablement unis en chaîne plus ou moins longue tels que M. S. S. M. Ces polysulfures sont surtout connus dans les groupes alcalin et alcalino-terreux. Ils se forment facilement par fusion d'un sulfure et de soufre en excès; on en connaît du type M^2S^2 , M^2S^3 , M^2S^4 et M^2S^5 . Additionnés d'un acide, ils produisent un dépôt de soufre en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Si, au contraire, on verse la solution du polysulfure dans l'acide, il y a formation de persulfure d'hydrogène.

Propriétés physiologiques. — Introduit dans les voies respiratoires, l'hydrogène sulfuré agit comme un violent poison du globule sanguin; il transforme le fer qu'il contient en sulfure de fer et réduit l'oxyhémoglobine. Dilué avec de l'air, il provoque facilement des vertiges et des nausées; dans la proportion de 1/1500 il rend l'air irrespirable pour les oiseaux, et au 1/250 pour les mammifères. Dans la proportion de 1/140, il tue après cinq heures environ les animaux mis en expérience⁽²¹⁴⁾. Par absorption cutanée, il n'agit nullement comme poison; Chauveau et Tissot⁽²¹⁵⁾ ont pu maintenir sans inconvénients, pendant plusieurs heures, un chien dans une atmosphère contenant 8 pour 100 de ce gaz. Introduit dans l'estomac, sous forme de solution aqueuse saturée, il augmente l'excrétion de l'urée des sulfates et des phosphates^(215 a).

Caractères et analyse. — L'hydrogène sulfuré, même en petite quantité, est facilement reconnaissable par son odeur; il noircit le papier imbibé d'acétate de plomb; sa solution aqueuse, additionnée de 2 pour 100 d'acide chlorhydrique, et d'une parcelle de sulfate de paramidodiméthylaniline, puis d'une goutte de perchlorure de fer, prend une belle

C. R. 128-1519-1899. — ⁽²¹⁴⁾ LEHMANN. Sitz. Akad. München 179-1887. — ⁽²¹⁵⁾ CHAUVEAU et TISSOT. C. R. 133-157-1901. — ^(215 a) SMIRNOW. Ber. Chem. Gesell. Réf. 17-505-

coloration due au bleu de méthylène⁽²¹⁶⁾; il colore en violet une solution alcaline de nitroprussiate de sodium.

Son dosage s'effectue, le plus souvent, au moyen d'une liqueur d'iode titrée, en présence d'un peu d'empois d'amidon comme indicateur. La réaction est : $\text{H}^2\text{S} + 2\text{I} = 2\text{HI} + \text{S}$. On peut doser de la même façon les sulfures solubles dans les acides dilués, en opérant, en présence d'acide chlorhydrique. Schlagdenhaufen⁽²¹⁷⁾ a donné un procédé analytique qui permet de doser l'hydrogène sulfuré, dans les eaux minérales, en présence de sulfures alcalins et d'hyposulfites. Les sulfures, difficilement attaquables, sont oxydés par grillage en présence d'un carbonate alcalin, et le soufre dosé à l'état de sulfate de baryum.

Applications. — L'hydrogène sulfuré est surtout employé dans l'analyse chimique; on s'en sert aussi pour enlever aux solutions le plomb et l'arsenic qu'elles peuvent contenir; on l'extrait des charrées de soude pour le brûler et en régénérer le soufre d'après le procédé Chance-Claus.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE (S^5H^2 S^5H^4)

Historique. — C'est Scheele qui, en 1777, découvrit ce produit en décomposant un polysulfure par l'acide chlorhydrique; Berthollet en continua l'étude et lui attribua la formule S^3H^3 , Thénard⁽²¹⁸⁾, se basant sur son analogie avec l'eau oxygénée le formula S^2H^2 ; mais sans fournir de documents analytiques. Plus tard, Ramsay⁽²¹⁹⁾ se basant sur des analyses de produits préparés avec différents polysulfures, trouva des chiffres compris entre les formules : S^7H^2 et S^{10}H^2 . Hofmann⁽²²⁰⁾, après avoir découvert une nouvelle méthode de préparation du persulfure d'hydrogène, obtint un produit de formule H^2S^5 . Sabatier⁽²²¹⁾ obtint, après fractionnement du persulfure dans le vide, une huile S^5H^4 ; enfin Rebs⁽²²²⁾, en opérant avec des polysulfures S^2Na^2 , S^3Na^2 , S^4Na^2 et S^5Na^2 , obtint des produits qui concordent tous avec la formule S^5H^2 . On voit que la composition du ou des persulfures d'hydrogène n'est pas encore fixée et qu'un travail d'ensemble serait nécessaire pour élucider la question.

Préparation. — La méthode la plus employée pour préparer le persulfure d'hydrogène, consiste à décomposer les solutions de foies de soufre par un acide. Il sera avantageux d'opérer comme suit : On fera bouillir, avec de la fleur de soufre en excès, une solution de sulfure de sodium, ou du sulfure de calcium et de l'eau. Après filtration et refroidissement, on versera la solution rouge obtenue, dans un fort excès d'acide chlorhydrique étendu de deux volumes d'eau, placé dans un entonnoir à robinet; on remplacera avantageusement une partie de l'eau par de la

1884. — ⁽²¹⁶⁾ CUNO et FISCHER, Ber. Chem. Gesell. **16**-2254-1885. — ⁽²¹⁷⁾ SCHLAGDENHAUFEN, B. Soc. Ch. **22**-16-1874. — ⁽²¹⁸⁾ THÉNARD, An. Ch. Ph. **47**-79-1851. — ⁽²¹⁹⁾ RAMSAY, J. Chem. Soc. (2)-**12**-857-1874. — ⁽²²⁰⁾ HOFMANN, Ber. Chem. Gesell. **1**-81-1868. — ⁽²²¹⁾ SABATIER, C. R. **100**-1546-1885. — ⁽²²²⁾ REBS, An. Chem. Pharm. Lieb. **246**-556-1888. — ⁽²²³⁾ BUNSEN, An.

glace pilée. Il se produit alors, en même temps qu'un dégagement assez notable d'hydrogène sulfuré, des gouttes huileuses jaunâtres, lourdes, qu'on enlève à la partie inférieure. Si l'on veut conserver ce produit, il faudra le sécher immédiatement sur du chlorure de calcium.

Hofmann obtient un persulfure d'hydrogène en mélangeant une solution alcoolique de sulfure d'ammonium saturé de soufre avec une solution alcoolique de strychnine : Après 12 heures, il s'est déposé sur les parois du vase, de belles aiguilles d'un rouge-orangé qu'on lave à l'alcool froid. Si l'on verse sur ces cristaux de l'acide sulfurique concentré, on obtient une huile incolore dont la formule serait S^3H^2 . Schunidt a donné une préparation analogue ^(212a).

Propriétés physiques. — Le persulfure d'hydrogène, obtenu par le procédé ordinaire, est une huile épaisse jaunâtre, d'odeur sulfureuse et irritante et possédant une saveur à la fois amère et douceâtre. Sa densité est variable : Rebs ⁽²²²⁾, en opérant avec toutes les précautions nécessaires a trouvé 1,71 à 15°; on rencontre généralement, dans les préparations ordinaires, un produit de densité supérieure. On peut le distiller dans le vide sous une pression de 40 à 100 millimètres; il bout alors à 60°-85° et distille incolore. Sa formule serait alors S^3H^4 ⁽²²¹⁾. Les détails manquent sur les propriétés physiques et l'analyse du produit obtenu par Hofmann.

Propriétés chimiques. — Le persulfure d'hydrogène est d'autant plus stable qu'il contient plus de soufre en dissolution. Sec, on peut le garder sans décomposition en vase clos ⁽²²⁵⁾; s'il contient un peu d'humidité, il se décompose lentement, mais totalement, à la température ordinaire, en fournissant du soufre octaédrique et de l'hydrogène sulfuré. Chauffé à 100°, cette décomposition a toujours lieu rapidement. La lumière favorise sa décomposition. Les corps poreux, la mousse de platine, le charbon de bois, les halogènes, l'eau, l'alcool, l'éther, etc., le décomposent plus ou moins rapidement; avec l'oxyde d'argent la réaction a lieu avec incandescence.

Combinaisons du soufre avec les halogènes. — L'affinité du soufre, pour les éléments halogènes, décroît rapidement, du fluor à l'iode. Ainsi, avec le fluor, la combinaison s'effectue avec la valence maxima du soufre S^VI , et le composé formé est d'une telle stabilité qu'on a pu le comparer à l'azote (H. Moissan et P. Lebeau). Avec le chlore, la seule combinaison, dont l'individualité chimique soit hors de discussion, est le protochlorure de soufre S^2Cl^2 ou le soufre se montre monovalent par rapport au chlore; le tétrachlorure S^2Cl^4 est doué d'une très faible stabilité et se dissocie à — 20°. Avec le brome, on ne connaît que la combinaison S^2Br^2 et encore n'a-t-elle pas une composition et un point d'ébullition absolument nets. Enfin l'iode ne semble fournir que des alliages ou mélanges, dissociables déjà par les solvants du soufre et de l'iode.

HEXAFLUORURE DE SOUFRE $SF_6 = 146,06$ (S : 21,94; F : 78,05)

Ce produit est d'un grand intérêt théorique, puisqu'il fixe la valence maximum du soufre à 6, ce qui permet d'établir, avec vraisemblance, la formule de constitution des différents dérivés du soufre, en donnant cette valence à ce métalloïde.

Préparation. — Il a été découvert par Moissan et Lebeau ⁽²²⁵⁾ qui le préparent en faisant réagir le fluor sur le soufre. On obtient un gaz incolore dont une faible partie est absorbable par la potasse. La partie inattaquée est du fluorure de soufre pur.

Propriétés physiques. — Le fluorure de soufre est un gaz incolore, inodore, insipide, incombustible; il se condense, à basse température, et fournit alors une masse cristalline qui fond à -55° et bout quelques degrés plus haut. Il se dissout à peine dans l'eau; un peu plus dans l'alcool. Sa densité à l'état solide est D : 5,05.

Propriétés chimiques. — Le fluorure de soufre est un des composés les plus stables qu'on connaisse; la potasse en fusion ne l'attaque pas. L'effluve électrique est sans action, même si on le met en présence de brome, de chlorure cuivreux, de thiophène, etc. Sa stabilité est aussi grande que celle des fluorures de bore et de silicium ⁽²²⁶⁾. Il est à peine décomposé par l'étincelle électrique; l'hydrogène, au rouge, est sans action sur lui, cependant, dans un vase de verre, et sous l'action d'une puissante étincelle d'induction, ce mélange produit, en même temps que les parois du vase sont attaquées, d'abord de l'acide fluorhydrique et de l'hydrogène sulfuré, puis du soufre, de l'acide silicique et de l'acide hydrofluosilicique. Il est décomposé par la vapeur de sodium et par le calcium au rouge sombre.

Chlorures de soufre. — On a admis l'existence de trois chlorures de soufre : $S Cl^4$, $S Cl^2$, $S^2 Cl^2$ ⁽²²⁷⁾; les deux premiers, n'existant qu'à basse température, ont été considérés par divers auteurs comme des solutions de chlore dans le chlorure stable $S^2 Cl^2$ ⁽²²⁸⁻²²⁹⁾. Carius ⁽²³⁰⁾ ne rejetait l'existence que du bichlorure de soufre.

Un récent travail de Ruff et Fischer ⁽²³¹⁾ semble avoir résolu la question : l'analyse des vapeurs de chlorure de soufre saturé de chlore, et dégagées de $+10^{\circ}$ à 0° , sont des mélanges de produits à teneur variable de soufre et de chlore, sans jamais correspondre à un bichlorure $S Cl^2$. Du chlorure de soufre saturé de chlore à basse température, fournit par refroidissement à -50° , des cristaux de tétrachlorure $S Cl^4$, et la liqueur-mère refroidie à -115° , se congèle en un mélange eutectique contenant

Ph. Chem. Pogg. **46**-105-1859. — ⁽²²⁵⁾ MOISSAN et LEBEAU. C. R. **130**-865-1900. — ⁽²²⁶⁾ BERTHELOT. An. Ph. Ch. (7)-**21**-205-1900. — ⁽²²⁷⁾ MICHAËLIS et SCHIFFERDECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. **170**-1-1875. — ⁽²²⁸⁾ CHEVRIER. C. R. **64**-502-1867. — ⁽²²⁹⁾ ISAMBERT. C. R. **86**-664-1878. — ⁽²³⁰⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-291-1858. — ⁽²³¹⁾ RUFF et FISCHER. Ber.

environ 60 pour 100 de chlore. Les seuls chlorures définis seraient donc le protochlorure et le tétrachlorure.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE Chlorure de soufre $S^2Cl^2 = 155,02$

(S : 47,48 ; Cl : 52,54)

Historique. — C'est Hagemann qui, en 1782, reconnut que le chlore entraînait en combinaison avec le soufre; Thomson en 1804, puis Berthollet, décrirèrent de nouveau le protochlorure de soufre, mais son étude scientifique est due à Davy et Buchholz (1810).

Préparation. — On l'obtient, avec la plus grande facilité, en faisant passer un courant de chlore sur du soufre fondu, puis en rectifiant par distillation le liquide obtenu. Berzélius le préparait aussi en distillant un mélange de soufre et de chlorure stanneux ou mercurique. Dans l'industrie, on l'obtient comme produit secondaire de la fabrication du tétrachlorure de carbone, par l'action du chlore sur le sulfure de carbone en présence d'iode : $CS^2 + 6Cl = CCl^4 + S^2Cl^2$ ⁽²³²⁾. Ce produit se forme encore dans beaucoup d'autres réactions : avec le chlore et les sulfures métalliques; le pentachlorure de phosphore et le soufre ⁽²³³⁾, ou les sulfures métalliques; le sulfure de phosphore et le chlorure de thionyle ⁽²³⁴⁾, la décomposition du sulfo-chlorure de phosphore, soit par un excès de chlore, soit par la chaleur.

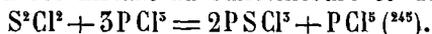
Propriétés physiques. — Le chlorure de soufre est un liquide jauneroûgeâtre, mobile, d'une odeur désagréable et qui attaque les muqueuses. Sa densité à 0° est de 1,7055; à 15° : 1,6826 ⁽²³⁶⁾; il cristallise à -80^0 ⁽²⁵¹⁾, et bout à 156° sous 758^{mm} ⁽²⁵⁵⁾ 157° ⁽²³⁷⁾ 158° ⁽²³⁸⁾ 158°-159° ⁽²⁵⁹⁾. Sa densité de vapeur correspond exactement à S^2Cl^2 . Il est soluble dans le sulfure de carbone, le benzène, etc., il dissout le chlore (voir S^2Cl^2 et S^2Cl^4); le brome et l'iode ne semblent pas former avec lui de composés définis. Le soufre se dissout, à la température ordinaire, jusqu'à former avec lui un liquide de densité 1,7 contenant 66,7 pour 100 de soufre; si l'on chauffe, on peut obtenir une solution plus riche en soufre, et qui, par refroidissement, laisse déposer ce dernier en gros cristaux. Sa chaleur de formation est, à partir du soufre clinorhombique et du chlore gazeux, de 14,2 calories (Thomsen) ⁽²⁴⁰⁾ 17,6 calories (Ogier) ⁽²⁴¹⁾.

Propriétés chimiques. — L'oxygène décompose au rouge le chlorure de soufre, avec formation de chlore et d'anhydrides sulfureux et sulfurique. L'action du phosphore sur le chlorure de soufre a été étudiée par Gaultier de Claubry ⁽²⁴²⁾ Wöhler et Hiller ⁽²⁴³⁾ Wöhler ⁽²⁴⁴⁾ et Chevrier ⁽²²⁸⁾.

Chem. Gesell. 36-418-1905. — ⁽²³²⁾ WEDER. An. Ph. Chem. Pogg. 128-559-1866. — ⁽²³⁵⁾ GOLDSCHMIDT. Ch. C. 489-1881. — ⁽²³⁴⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-531-1858. — ⁽²³⁵⁾ CHEVRIER. C. R. 63-1003-1866; C. R. 64-502-1867. — ⁽²³⁶⁾ FAWSITT. J. Soc. Chem. Ind. 5-658-1886. — ⁽²³⁷⁾ HÜBNER et GUÉROULT. Z. Chem. 6-(2)-455-1870. — ⁽²³⁸⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-49-204-1852. — ⁽²³⁹⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-291-1858. — ⁽²⁴⁰⁾ THOMSEN. Thermoschem. Untersuch. 2-215. — ⁽²⁴¹⁾ OGIER. C. R. 92-922-1881. — ⁽²⁴²⁾ GAULTIER DE CLAUBRY.

[V. AUGER.]

En versant le chlorure de soufre dans un excès de phosphore, il se forme du bichlorure et du sulfure de phosphore, en même temps qu'une autre partie de ce métalloïde est transformée en phosphore rouge; avec une quantité insuffisante de phosphore, on n'observe la formation que de sulfochlorure de phosphore et de soufre libre. Le trichlorure de phosphore réagit à chaud en fournissant du sulfochlorure et du pentachlorure :



L'antimoine ne fournit que du soufre et du trichlorure d'antimoine (²²⁸). Les sulfures d'arsenic et d'antimoine, l'étain et son sulfure, le mercure, le zinc, le fer agissent de même. L'aluminium fournit un composé cristallisé non encore étudié.

Par contre le sodium et le magnésium ne décomposent pas le chlorure de soufre à l'ébullition.

L'eau décompose lentement le chlorure de soufre avec formation de soufre amorphe, d'acide chlorhydrique et d'acide thiosulfurique $S^2O^3H^2$; ce dernier, instable, se décompose à son tour en anhydride sulfureux et soufre amorphe :

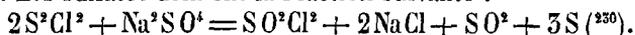


L'acide iodhydrique réduit le chlorure de soufre, avec formation d'acide chlorhydrique, d'hydrogène sulfuré, d'iode et de soufre (²⁴⁶).

Le gaz ammoniac fournit avec le chlorure de soufre, une masse $S^2Cl^2, 4AzH^3$ qui, sous l'action de l'eau, se décompose en soufre, chlorure et hyposulfite d'ammonium (²⁴⁷).

Le cyanure d'argent réagit sur une solution sulfo-carbonique de chlorure de soufre, en donnant des cristaux très instables qui se décomposent bientôt en sulfure de cyanogène et xanthane (²⁴⁸).

L'anhydride sulfurique fournit du chlorure de pyrosulfuryle (voyez celui-ci). Les sulfates donnent la réaction suivante :



Le chlorure de soufre réagit sur de nombreuses combinaisons organiques, avec formation de dérivés chlorés, sulfurés, sulinés, etc....

Applications. — La solution, saturée de soufre dans le chlorure de soufre, additionnée ou non de benzine, sert à vulcaniser le caoutchouc.

BICHLORURE DE SOUFRE $S^2Cl^2 = 102,96$ (S: 31,45; Cl: 68,86)

Préparation et propriétés physiques. — Le chlorure de soufre, saturé de chlore vers 6 à 10°, fournit un liquide rouge-foncé d'où l'on peut éliminer le chlore en excès par un courant de gaz carbonique. Sa densité est 1,620. Si on le chauffe, il perd peu à peu du chlore, commence à bouillir vers 64°, puis le thermomètre monte constamment jusqu'au point d'ébullition du protochlorure.

AN. CH. PH. (5)-7-215-1843. — (²⁴³) WÖHLER et HILLER. AN. CHEM. PHARM. LIEB. 93-274-1855. — (²⁴⁴) WÖHLER. AN. CH. PH. (5)-44-56-1855. — (²⁴⁵) MICHAELIS. B. SOC. CHIM. 15-185-1871. — (²⁴⁶) HAUTEFEUILLE. B. SOC. CH. (2)-7-198-1867. — (²⁴⁷) MARTENS. J. CHIM. MÉD. 13-450. — (²⁴⁸) SCHNEIDER. B. SOC. CHIM. 10-572-1868. — (²⁴⁹) SOUBEIRAN. AN. PH. CH. 67-64-1858. —

Propriétés chimiques. — L'eau décompose le bichlorure de soufre en acides chlorhydrique et thiosulfurique, et ce dernier en anhydride sulfureux et soufre. Son action sur les métaux, les sulfures, les composés organiques est analogue à celle du protochlorure de soufre. Le gaz ammoniac sec fournit deux dérivés $\text{SCl}^2, 2\text{AzH}^5$ et $\text{SCl}^2 4\text{AzH}^5$ qui se décomposent à 110° en chlorure d'ammonium et $\text{Az}^2\text{S}^5 \cdot \text{SCl}^2$ ⁽²⁴⁹⁾.

Analyse et poids moléculaire. — L'analyse du produit préparé comme on l'a indiqué plus haut, a donné des chiffres un peu différents de la théorie : S : 30,5 ; Cl : 69,5 ⁽²⁵⁷⁾. Le poids moléculaire a été pris par Hübner et Guérault ⁽²⁵⁷⁾ puis, au moyen de la cryoscopie, par Costa ⁽²⁵⁰⁾ en employant le benzène, et l'acide acétique comme solvants. Oddo ⁽²⁵¹⁾ l'a de même déterminé par cryoscopie dans le benzène et aussi par ébullioscopie dans le tétrachlorure de carbone et dans le benzène. Ces deux derniers observateurs ont trouvé le poids moléculaire correspondant à SCl^2 . Nous ferons remarquer que ces déterminations n'ont aucune signification pour tirer des conclusions relativement à l'existence du bichlorure de soufre, car le poids moléculaire trouvé sera le même pour 2SCl^2 et $\text{S}^2 \text{Cl}^2 + \text{Cl}^2$.

Ont conclu pour son existence : Hübner et Guérault ⁽²⁵⁷⁾ Costa ⁽²⁵⁰⁾ Dalziel et Thorpe ⁽²⁵²⁾ Michaëlis ⁽²²⁷⁾. Ne croient pas à son individualité chimique : Carius ⁽²⁵⁰⁻²⁵⁵⁾ Chevrier ⁽²⁵³⁾ Rose ⁽²⁵⁴⁾ Isambert ⁽²²⁰⁾. Ce dernier chimiste est arrivé à cette conclusion par l'étude de sa courbe de dissociation. On peut enfin considérer, comme définitif, le travail de Ruff et Fischer, cité au commencement de ce chapitre (p. 548).

TÉTRACHLORURE DE SOUFRE $\text{SCl}^4 = 175,86$, (S : 18,44, Cl : 81,56)

Préparation. — On obtient un liquide possédant la composition du tétrachlorure de soufre, en saturant de chlore à -20° du chlorure de soufre ; les dernières portions de chlore ne sont absorbées que fort lentement, aussi doit-on le faire passer longtemps à reflux ⁽²⁵³⁾.

Propriétés physiques et chimiques. — Liquide jaune-brun dissocié au-dessus de -20° , fournit, à basse température, des cristaux fusibles à -30° ⁽²⁵¹⁾. L'eau le décompose en acide sulfureux et acide chlorhydrique. L'anhydride sulfurique réagit, molécule à molécule, en formant du chlorure de thionyle : $\text{SCl}^4 + \text{SO}^3 = \text{SOCl}^2 + \text{SO}^2 + \text{Cl}^2$. Un excès d'anhydride donne, en même temps, du chlorure de pyrosulfuryle : $\text{SCl}^4 + 2\text{SO}^3 = \text{SOCl}^2 + \text{S}^2\text{O}^3\text{Cl}^2$. La chlorhydrine sulfurique fournit de l'oxytétrachlorure de soufre et du gaz chlorhydrique ⁽²²⁷⁻²⁵⁵⁾. Certains chlorures métalliques donnent aussi, avec le tétrachlorure de soufre, des combinaisons stables très bien cristallisées ; Rose ⁽²⁵⁴⁾ les préparait plus

⁽²⁵⁰⁾ COSTA. Rendiconti Ac. Lincei 6-408-1890. — ⁽²⁵¹⁾ ODDO. Gazzet. ch. Ital. 31-(2)-222-1901. — ⁽²⁵²⁾ DALZIEL et THORPE. Chem. N. 24-159-1871. — ⁽²⁵³⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-209-1859. — ⁽²⁵⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 42-517-1837. — ⁽²⁵⁵⁾ MICHAËLIS et

simplement, par l'action du chlore sur les sulfures correspondants; c'est en se basant sur leur stabilité qu'il admettait l'existence du tétrachlorure de soufre, considérant les deux autres comme des solutions de soufre dans le tétrachlorure.

BROMURE DE SOUFRE $S^2 Br^2 = 224,04$ (S : 28,62; Br : 71,58)

Préparation et propriétés. — On l'obtient directement par l'union des deux composants. Il se forme, avec un très faible dégagement de chaleur, un liquide rouge foncé⁽²⁶⁾, bouillant de 190° à 220°⁽²⁵⁷⁾, 210° à 220°⁽²⁵⁸⁾, et dont la densité est à 15° de 2,629⁽²⁵⁹⁾.

Sa chaleur de formation, déterminée par Ogier⁽²⁴¹⁾, est de une calorie (soufre cristallisé, brome liquide). Il dissout, à chaud, beaucoup de soufre, qui cristallise par refroidissement. Le phosphore s'y dissout à froid, et réagit avec explosion si l'on chauffe légèrement la solution⁽²⁵⁹⁾. Le chlorure d'iode le transforme en chlorure de soufre et bromure d'iode⁽²⁶⁰⁾. L'eau le décompose comme le chlorure de soufre.

Tétrabromure de soufre $S Br^4$. — Michaëlis⁽²⁶⁰⁾, se basant sur la réaction du chlorobromure de phosphore sur l'acide sulfureux : $SO^2 + 2P Br^2 Cl^2 = 2POCl^2 + S Br^4$, admet sa formation passagère, suivie d'une dissociation immédiate; mais aucun fait ne plaide en faveur de son existence⁽²⁵⁷⁾.

Combinaisons du soufre et de l'iode. — On a décrit trois combinaisons de ces deux éléments : $S^2 I^2$; SI ; SI^2 ; il est probable que ce ne sont que des alliages; les solvants arrivent, en effet, à les dissocier plus ou moins facilement. Il y aurait lieu peut-être d'en excepter la combinaison $S^2 I^2$.

SOUS-IODURE DE SOUFRE $S^2 I^2$

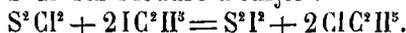
Grosourdy⁽²⁶¹⁾ a obtenu ce produit sous forme de précipité couleur cinabre, en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur une solution de trichlorure d'iode, en présence d'une solution de chlorure de potassium. Ce produit fond vers 66°. Il perd à l'air beaucoup de son iode; l'alcool, la solution d'iodure de potassium, la potasse à froid lui enlèvent une partie de son iode⁽²⁶²⁾. Voyez aussi Lamers⁽²⁶⁵⁾. Emerson Mac Ivor⁽²⁶²⁾ l'obtient sous forme d'une poudre rougeâtre, en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de trichlorure d'iode, en ayant soin d'arrêter l'action du gaz bien avant que tout l'iodure ait été réduit. La réaction serait : $5H^2S + 2ICl^3 = 6HCl + S^2 I^2$. Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, comme le faisait Grosourdy, on n'obtient que des mé-

SCHIFFERDEKER. Ber. Chem. Gesell. 5-924-1872; 6-996-1875. — (257) Muir. J. Chem. Soc. (2)-28-845-1875. — (258) MICHAELIS. Jena'sche Zeitschrift 6-297. — (259) HANNAY. J. Chem. Soc. (2)-26-825-1875. — (260) MICHAELIS. Z. Chem. (2)-7-185-1871. — (261) GROSOURDY. J. Chim. Méd. 9-429. — (262) EMERSON MAC IVOR. Chem. N. 86-5-1902. — (265) LAMERS. J. prakt. Chem.

langes. La potasse diluée attaque cet iodure en produisant un peu de thiosulfate de potassium; les solvants neutres de l'iode et du soufre ne le dissocient pas.

IODURE DE SOUFRE SI

On l'obtient facilement par fusion des composants, dans les proportions atomiques⁽²⁶⁴⁾, ou bien encore par évaporation d'une solution sulfocarbonique d'iode et de soufre. Il cristallise alors en tables rhombiques. Guthrie⁽²⁶⁵⁾ l'a préparé en cristaux brillants, en faisant réagir le sous-chlorure de soufre S^2Cl^2 sur l'iodure d'éthyle :



Menke⁽²⁶⁶⁾ en a donné aussi une préparation, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide iodhydrique, en présence d'un iodure.

Son étude tend à le faire considérer comme un véritable alliage; en effet, Sestini⁽²⁶⁷⁾ a montré que, par fusion et cristallisation fractionnée, il se scindait en portions à teneur variable en iode, et que l'alcool enlevait tout l'iode au produit.

L'ébullioscopie du produit, en solution dans le sulfure de carbone, n'a fourni aucun résultat net⁽²⁶⁸⁾. Mac Léod⁽²⁶⁹⁾ le considère comme un mélange.

Prunier⁽²⁷⁰⁾ admet qu'il peut, cependant, y avoir, à chaud, formation d'un composé; il nomme les mélanges de soufre et d'iode *soufre iodé*, réservant le nom d'*iodure de soufre* à la combinaison. Celle-ci se formerait, en chauffant à 200°, un mélange à parties égales de soufre et d'iode, puis en décantant le liquide du soufre visqueux en excès; le produit décanté, pulvérisé et lavé à l'hyposulfite de sodium, forme une masse jaune rougeâtre dont l'action physiologique est différente de celle du soufre iodé.

Hexaiodure de soufre SI^6 . — On l'obtient, en prismes rhomboïdaux, par évaporation spontanée d'une solution des deux composants dans le sulfure de carbone^(263 à 271). Ce produit perd, au bout de trois mois, presque tout son iode dans le vide; laissé à l'air, ou traité par l'iodure de potassium, l'alcool, la potasse diluée, il laisse du soufre pur, gardant la forme des cristaux primitifs d'iodure. C'est donc simplement un alliage⁽²⁷²⁾.

Il en est de même d'un iodure SI^2 décrit par Henry⁽²⁷³⁾.

Composés oxygénés du soufre. — On connaît quatre oxydes du soufre, dont trois sont susceptibles de fournir des acides par hydra-

84-349-1861. — ⁽²⁶⁴⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 88-519-1815. — ⁽²⁶⁵⁾ GUTHRIE. J. Chem. Soc. 14-57-1862. — ⁽²⁶⁶⁾ MENKE. Chem. N. 39-19-1879. — ⁽²⁶⁷⁾ SESTINI. Répertoire de chimie appliquée 5-401-1859. — ⁽²⁶⁸⁾ LINEBARGER. Am. Chem. J. 17-35-1895. — ⁽²⁶⁹⁾ MAC LÉOD. Chem. N. 66-111-1892. — ⁽²⁷⁰⁾ PRUNIER. J. Pharm. Ch. (6)-9-421-1899. — ⁽²⁷¹⁾ RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 110-116-1860. — ⁽²⁷²⁾ E. HENRY. J. Pharm. Ch. 13-405-1848. — ⁽²⁷³⁾ BUCHHOLZ.

tation. Les composés acides, contenant du soufre, de l'oxygène et de l'hydrogène, sont au nombre de neuf, sans compter les anhydroacides et les hydrates.

OXYDES.		ACIDES.	
Sesquioxyde de soufre. . . .	$S^2 O^3$	Acide hydrosulfureux. . . .	$S^2 O^1 H^2$
Anhydride sulfureux. . . .	$S O^2$	Acide sulfureux.	$S O^5 H^2$
Anhydride sulfurique. . . .	$S O^5$	Acide sulfurique.	$S O^4 H^2$
Anhydride persulfurique. . .	$S^2 O^7$	Acide persulfurique. . . .	$S^2 O^8 H^2$
		Acide thiosulfurique. . . .	$S^2 O^5 H^2$
		Acide dithionique.	$S^2 O^6 H^2$
		Acide trithionique.	$S^3 O^6 H^2$
		Acide tétrathionique. . . .	$S^4 O^6 H^2$
		Acide pentathionique. . . .	$S^5 O^6 H^2$

SESQUIOXYDE DE SOUFRE $S^2 O^3 = 112,12$ (S:57,19; O:42,81)

Historique. — Buchholz, le premier, a observé que le soufre, en fleurs, est soluble dans l'acide sulfurique de Nordhausen, en produisant une solution bleue ⁽²⁷⁴⁾. Vogel ⁽²⁷⁵⁾ a constaté le même phénomène en employant l'anhydride sulfurique.

Wach ⁽²⁷⁶⁾, Berzélius ⁽²⁷⁷⁾, Stein ⁽²⁷⁸⁾, Fischer ⁽²⁷⁹⁾, Rose ⁽²⁸⁰⁾, en ont poursuivi l'étude, et R. Weber ⁽²⁸¹⁾ l'a défini comme un nouvel oxyde du soufre.

Préparation. — On obtient du sesquioxyde de soufre, en dissolvant du soufre en fleurs dans un excès d'anhydride sulfurique α refroidi vers 15°. Il se forme des gouttelettes d'un bleu verdâtre qui s'attachent aux parois du vase, et cristallisent en croûtes présentant l'aspect de la malachite. On isole le produit pur en décantant d'abord l'excès d'anhydride sulfurique, puis en distillant le reste à la température de 58° environ.

Propriétés. — Le sesquioxyde de soufre forme une masse cristalline bleu-vert, qui se décompose assez rapidement en soufre et gaz sulfureux; il est aussi très facilement dissocié par la chaleur. Exposé à l'air humide, il absorbe l'eau et fournit un liquide brun qui se trouble bientôt avec dépôt de soufre. Dissous dans un excès d'acide fumant, il fournit une liqueur bleue, qui est susceptible de dissoudre du soufre en fleurs et passe alors au brun; on admet que ce phénomène provient de la présence de soufre colloïdal dissous; cette solution brune se décompose rapidement en dégageant du gaz sulfureux ⁽²⁸²⁾.

Applications et industrie. — On se sert de la solution sulfurique de sesquioxyde de soufre dans la préparation de certaines couleurs sulfurées telles que la thiopyronine ^(282-283 bis).

J. Chem. Ph. Gehlen. 3-7. — ⁽²⁷⁵⁾ Vogel. J. Chem. Ph. Schweig. 4-121-1812. — ⁽²⁷⁶⁾ Wach. J. Chem. Ph. Schweig. 50-1. — ⁽²⁷⁷⁾ Berzélius. Lehrbuch 5^e édit. 1-485. — ⁽²⁷⁸⁾ Stein. J. prakt. Chem. (2)-6-172-1875. — ⁽²⁷⁹⁾ Fischer. An. Ch. Ph. Pogg. 16-119-1829. — ⁽²⁸⁰⁾ Rose. An. Ch. Ph. Pogg. 32-98-1854. — ⁽²⁸¹⁾ Weber. An. Ch. Ph. Pogg. 156-551-1875. — ⁽²⁸²⁾ Behringner et Topaloff. J. prakt. Chem. (2)-65-499-1902. — ^(282 bis) Geigy et C^{ie}. Patent. Blatt. N. 65 739. — ⁽²⁸³⁾ Schär. Ber. Chem. Gesell. 27-2714-1894. — ⁽²⁸⁴⁾ Schützenberger. B. Soc. Ch.-2-12-

ACIDE HYDROSULFUREUX $S^2 O^4 H^2 = 150,14$ (S: 40,27; O: 40,18; H: 1,55)

Historique. — Bien des chimistes avaient remarqué que certains métaux se dissolvent, dans une solution aqueuse d'acide sulfureux, sans dégagement d'hydrogène; Berthollet, Fourcroy, Vauquelin s'étaient contentés d'enregistrer ce fait; Schönbein, en 1852-1858, étudia la réaction plus complètement, et remarqua que la solution jaune qu'on obtient en attaquant du zinc par l'acide sulfureux, possédait un pouvoir réducteur énergique, décolorait le carmin d'indigo, et qu'il avait dû se former le sel de zinc d'un nouvel acide moins oxygéné que l'acide sulfureux; il ne parvint pas cependant à isoler le nouvel acide ou le nouveau sel qui possédait ces propriétés curieuses ⁽²⁸⁵⁾. Schützenberger, en 1869, reprit cette étude et obtint, en faisant réagir le zinc sur le sulfite acide de sodium, un sel sodique, cristallisé en aiguilles, auquel il attribua la formule $NaHSO^2$; il nomma l'acide correspondant: $SO^2 H^2$, acide hydrosulfureux ⁽²⁸⁴⁾. Bernthsen, fixa, à la suite de ses recherches, la formule $Na^2 S^2 O^4$ pour l'hydrosulfite de sodium; les discussions, entre ce dernier chimiste et Schützenberger ^(285 à 287), ne pouvaient aboutir par suite de l'impossibilité où l'on se trouvait d'obtenir un sel assez pur pour que l'analyse pût faire ressortir la différence entre les formules contestées, si voisines comme pourcentage de soufre et de sodium: $Na^2 S^2 O^4$ et $Na^2 H^2 S^2 O^4$. Enfin Nabl ⁽²⁸⁸⁾ parvint à préparer un hydrosulfite de zinc pur $ZnS^2 O^4$, ce qui fixa la formule des hydrosulfites. D'ailleurs la question a été définitivement tranchée par la méthode de Moissan: action de l'anhydride sulfureux sur un hydrure avec mise en liberté de l'hydrogène à l'état gazeux.

Préparation. — L'acide hydrosulfureux est d'une telle instabilité qu'on ne peut l'avoir en solution que pendant quelques instants. En traitant une solution d'hydrosulfite de sodium par l'acide sulfurique, on obtient une solution jaune-orangé qui se décompose en peu de temps, en fournissant du soufre et de l'acide sulfureux.

Par électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, et en employant un courant assez faible, on obtient, au pôle négatif, une solution d'acide hydrosulfureux; celui-ci doit être enlevé au fur et à mesure de sa formation, car il se détruit facilement avec dépôt de soufre ⁽²⁸⁹⁾.

Modes de formation des hydrosulfites. — Nabl ⁽²⁸⁸⁾ obtient le sel de zinc en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans de l'alcool absolu, en présence de tournure de zinc. La réaction, fort nette: $Zn + 2SO^2 = ZnS^2 O^4$ fournit l'hydrosulfite pur qui se précipite en cristaux blancs feutrés, ayant l'apparence de l'ouate et contenant de l'alcool

125-1869; (2)-19-152-1873; (2)-20-145-1875. — ⁽²⁸⁵⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 92-875-1881; 93-151-1881. — ⁽²⁸⁶⁾ BERNTHSEN. Ber. Chem. Gesell. 14-458-1881. — ⁽²⁸⁷⁾ BERNTHSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 208-142-1881; 211-285-1882. — ⁽²⁸⁸⁾ NABL. Monatsb. Chem. 20-679-1899. — ⁽²⁸⁹⁾ GUEROUT. C. R. 85-225-1877. — ⁽²⁹⁰⁾ BERNTHSEN et BALZEN. Ber. Chem. Gesell.

de cristallisation qu'ils perdent dans le vide. Berntlsen et Balzen ⁽²⁹⁰⁾ ont modifié la méthode de Schützenberger et opèrent comme il suit : le bisulfite de sodium, en solution concentrée, est agité avec de la poudre de zinc, à froid, puis additionné d'une molécule de gaz sulfureux. La réaction est alors : $2\text{SO}^2\text{NaII} + \text{SO}^2 + \text{Zn} = \text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2 + \text{SO}^2\text{Zn} + \text{II}^2\text{O}$; la solution additionnée d'un lait de chaux pour précipiter le zinc est filtrée, puis saturée de chlorure de sodium à chaud; par refroidissement, on obtient l'hydrosulfite de sodium $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ cristallisé. Prud'homme ⁽²⁹¹⁾ a donné une préparation de l'hydrosulfite d'ammoniaque; il est à noter que ce chimiste admet, qu'en opérant avec le sulfite acide d'ammonium, on obtient d'abord un précipité d'*hydrosulfite acide* SO^2AzH^4 . II. Causse ⁽²⁹²⁾ a observé que le fer ou le manganèse réagissent aussi sur les bisulfites, en donnant des hydrosulfites. Maquenne ⁽²⁹³⁾, en réduisant l'acide sulfureux par l'acide hypophosphoreux, a pu démontrer la formation intermédiaire d'acide hydrosulfureux. Franck ⁽²⁹⁴⁾ a pris un brevet pour la préparation de l'hydrosulfite de sodium par électrolyse d'une solution de sulfite acide. Moissan ⁽²⁹⁵⁾ a donné une méthode très élégante qui fournit des hydrosulfites à l'état pur, et qui consiste à faire passer un courant de gaz sulfureux sec sur les hydrures métalliques; l'hydrogène se dégage et les métaux se combinent au gaz sulfureux. $2\text{NaH} + 2\text{SO}^2 = \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^4 + \text{H}^2$. Il a ainsi préparé les hydrosulfites de potassium, de sodium, de césium, de rubidium, de lithium, de calcium et de strontium.

Propriétés. — La solution d'acide hydrosulfureux possède une couleur orangée; grâce à son instabilité, on a déterminé les propriétés de cet acide en partant des hydrosulfites et en acidulant les solutions en présence des réactifs. La chaleur de formation de l'acide dissous est, d'après Berthelot, de 10,5 Cal. — α , à 5,5 Cal. — α ; α étant une valeur variant de 0 à 5 Cal. ⁽²⁹⁶⁾; sa décomposition s'effectue à la température ordinaire avec formation exclusive de soufre et d'acide sulfureux ⁽²⁹⁷⁻²⁹⁸⁾. Voici ses principales réactions : il réduit et décolore immédiatement le sulfate d'indigo, le tournesol, et presque toutes les matières colorantes; l'azotate d'argent, le chlorure d'or, le chlorure de platine sont réduits instantanément avec dépôt du métal; le sulfate de cuivre donne un dépôt de cuivre et d'hydrure de cuivre Cu^2H ; en solution très diluée, il fournit du cuivre colloïdal qui donne alors une belle solution rouge; les sels d'argent, de mercure, de bismuth et d'antimoine, en solution très diluée, fournissent de même les hydrosels des métaux; les permanganates sont immédiatement réduits; l'azotite de sodium fournit du protoxyde d'azote et peut-être de l'azote libre ⁽²⁹⁸⁾, Lidoff ⁽²⁹⁹⁾ admet, par contre, qu'il se forme du sulfate de potassium et de l'hydroxylamine.

33-126-1900. — ⁽²⁹¹⁾ PRUD'HOMME. B. Soc. Ch. (5)-21-526-1899. — ⁽²⁹²⁾ CAUSSE. B. Soc. Ch. 45-5-1886. — ⁽²⁹³⁾ MAQUENNE. B. Soc. Ch. (5)-3-401-1890. — ⁽²⁹⁴⁾ FRANCK. Patent-Blatt. Classe 12 i 129861. — ⁽²⁹⁵⁾ MOISSAN. C. R. 135-647-1902. — ⁽²⁹⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 83-416-1876. — ⁽²⁹⁷⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 69-196-1869. — ⁽²⁹⁸⁾ MEYER. Z. anorg. Chem. 34-45-1903. — ⁽²⁹⁹⁾ LIDOFF. B. Soc. Ch. 43-585-1885. — ⁽³⁰⁰⁾ PRUD'HOMME. B. Soc. Ind. Mul-

Caractères analytiques. — Parmi les réactions indiquées plus haut, la formation d'hydrure de cuivre et de cuivre colloïdal semble une des plus nettes, pour déceler l'acide hydrosulfureux.

Hydrosulfites. — Nous avons vu, plus haut, les modes de formation de ces sels. D'après Bernthsen, il n'y aurait que des hydrosulfites neutres $S^2O^4M^2$; cependant Prud'homme⁽⁵⁰⁰⁾ et Grossmann⁽⁵⁰¹⁾ croient aussi à l'existence de sels acides. Nous avons décrit leurs propriétés réductrices; les hydrosulfites alcalins, chauffés en solution aqueuse, s'hydrolysent avec formation de thiosulfate et de sulfite acide : $2Na^2S^2O^4 + H^2O = Na^2S^2O^5 + 2NaSO^5$ ⁽²⁹⁸⁾.

Usages. — Les hydrosulfites sont employés en teinture et en impression pour réduire l'indigo en indigo blanc.

ANHYDRIDE SULFUREUX $SO^2 = 64,06$ (S : 50,04; O : 49,96)

État naturel. — On le trouve dans les émanations gazeuses des volcans et dans l'eau des sources qui les environnent.

Historique. — On a reconnu de tout temps, grâce à son odeur, qu'il se formait par combustion du soufre. Libavius, le premier, le décrit assez nettement; Priestley l'isola sur le mercure; en 1775, Lavoisier détermina sa composition.

Préparation. — Pour l'obtenir pur, dans les laboratoires, on chauffe, dans un ballon, de l'acide sulfurique concentré avec un tiers de son poids de cuivre en tournure. Il faut surveiller l'opération, car la réaction, une fois amorcée, se poursuit rapidement : $Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + 2H^2O + SO^2$; la décomposition est plus régulière avec le mercure; on prend alors poids égaux de ce métal et d'acide sulfurique. Avec le soufre et l'acide sulfurique, on obtient, au point d'ébullition de l'acide, un courant régulier de SO^2 d'après la réaction $S + 2SO^4H^2 = 3SO^2 + 2H^2O$. Il faut avoir soin d'adapter au ballon un gros tube à dégagement pour éviter son obstruction par le soufre entraîné⁽⁵⁰²⁻⁵⁰⁵⁻⁵⁰⁴⁾. Stolba⁽⁵⁰⁶⁾ recommande d'employer un mélange de 5 parties de soufre et 12 parties de sulfate ferreux sec; il se forme alors du sulfure de fer : $FeSO^4 + 2S = FeS + 2SO^2$. On peut aussi faire dégager ce gaz dans un appareil de Deville ou de Kipp, en décomposant, par l'acide sulfurique concentré, du sulfite de calcium aggloméré en cubes au moyen du tiers de son poids de plâtre⁽⁵⁰⁶⁾.

Une préparation très commode, mais qui fournit SO^2 mélangé d'anhydride carbonique, est basée sur l'action du charbon de bois sur l'acide sulfurique concentré, $C + 2SO^4H^2 = CO^2 + 2SO^2 + H^2O$. Dans l'in-

house. 70-216-1900. — ⁽⁵⁰¹⁾ GROSSMANN. J. Soc. Chim. Ind. 17-1009-1898; 18-452-1899. — ⁽⁵⁰²⁾ DUMAS. Traité de Chimie 1-149. — ⁽⁵⁰³⁾ ANTHON. Polyt. J. Dinger 150-379-1858. — ⁽⁵⁰⁴⁾ MELSENS. C. R. 76-92-1875. — ⁽⁵⁰⁵⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 99-54-1866. — ⁽⁵⁰⁶⁾ NEU-

dustrie, il est préparé par la combustion du soufre à l'air, ou par grillage des pyrites de fer et de cuivre, ou de la blende. Dans ce cas, on l'obtient mélangé d'azote et d'une petite proportion d'anhydride sulfurique dont la quantité est plus forte lorsque la combustion est effectuée en présence d'oxydes métalliques ou de corps poreux (⁵⁰⁷ à ⁵¹⁰).

Modes de formation. — L'anhydride sulfureux prend naissance dans un grand nombre de réactions; on l'obtient, par combustion du soufre et de tous les produits organiques sulfurés, par grillage des sulfures des métaux lourds, par décomposition de l'acide thiosulfurique et des acides de la série thionique; par l'action, à chaud, du soufre et des sulfures, sur les sulfates, sur les oxydes, sur l'anhydride sulfurique (⁵¹¹).

Propriétés physiques. — L'anhydride sulfureux est un gaz incolore d'odeur suffocante, connue sous le nom d'odeur de soufre brûlé. Sa densité est 2,222 d'après Thomsen; un litre pèse à 0° : 2^{gr},862. Amagat (⁵¹² à ⁵¹⁵) a étudié, pour ce gaz, le rapport des produits du volume par la pression à des températures différentes, et constaté que $\frac{P'V'}{PV}$ se rapprochait de plus en plus de l'unité par l'élévation de température; ainsi, à 15° il est 1,185, à 100° : 1,0054, à 350° : 1,0016. Son coefficient de dilatation (⁵¹⁵) est de

0,004235	vers	0°
0,003757	—	100°
0,003695	—	200°
0,003685	—	250°

Sa chaleur spécifique est, par rapport à l'air, 0,5416 et de 0,1544 par rapport à l'eau (⁵¹⁶). Le rapport $\frac{C_p}{C_v} = 1,2561$ (⁵¹⁷). Sa chaleur de formation $S + O^2 = SO^2$ gaz est, d'après Petersen (⁵¹⁸)

71,08	calories en partant du soufre.	α
71,92	—	β
71,99	—	γ

Le gaz sulfureux est soluble dans l'eau (voy. p. 562), l'alcool, l'acide sulfurique concentré. Le chlorure de sulfuryle en absorbe 187 volumes, le camphre 508 volumes, l'acide acétique 518 volumes. Le charbon de bois en absorbe environ 150 fois son volume (⁵²⁸⁻⁵²⁹).

Refroidi à — 8° il se condense à la pression ordinaire en un liquide incolore (⁵¹⁹), qui cristallise à — 76° (⁵²⁰); à — 72°, 7 (⁵²¹). Le point

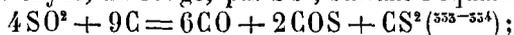
MANN. Ber. Chem. Gesell. 20-1584-1887. — (⁵⁰⁷) PIERSON. Chem. Ind. 6-72-1885. — (⁵⁰⁸) SCHEURER-KESTNER. C. R. 80-1250-1875. — (⁵⁰⁹) LUNGE et SALATHÉ. Ber. Chem. Gesell. 10-1824-1877. — (⁵¹⁰) SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. 32-610-1879. — (⁵¹¹) WACH. J. Chem. Ph. Schweig. 50-26-1827. — (⁵¹²) AMAGAT. Nouv. Ar. Phil. nat. 40-320. — (⁵¹³) AMAGAT. Nouv. Ar. Phil. nat. 41-365. — (⁵¹⁴) AMAGAT. C. R. 68-1170-1869. — (⁵¹⁵) AMAGAT. C. R. 73-185-1871. — (⁵¹⁶) REGNAULT. Jahrbch. 84-1865. — (⁵¹⁷) MÜLLER. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-18-94-1882. — (⁵¹⁸) PETERSEN. Z. ph. Chem. 8-601-1891. — (^{518 a}) FAYRE. An. Ch. Ph. (5)-1-209-1874. — (^{518 b}) KAYSER. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-12-526-1881. — (⁵¹⁹) PIERRE. C. R. 76-214-1875. — (⁵²⁰) FARADAY. C. R. 53-846-1861. — (⁵²¹) WALDEN et CENTNERSZWER. Z. ph. Chem.

critique de l'anhydride sulfureux liquéfié est $+156^{\circ}$ ⁽³²²⁾, la pression critique 78,9 atmosphères. Regnault ⁽³²³⁾ a déterminé en millimètres de mercure sa tension de vapeur de -25° à 65° ; elle est d'environ 0,5 atmosphères à -25° ; 3,2 atmosphères à $+20^{\circ}$ et 20 atmosphères à 65° . On voit qu'il est facile de conserver l'anhydride sulfureux liquide en vase clos sans grande crainte d'explosion. Cailletet et Mathias ont donné une table des densités de vapeur du gaz sulfureux, en présence du liquide, de $+7^{\circ}$ à 155° , point critique ⁽³²²⁾. Sa chaleur latente de vaporisation est de 56,44 calories.

La densité de l'anhydride sulfureux liquide, à 0° est 1,4538. Lange ⁽³²⁴⁾ l'a donnée de -50° à $+100^{\circ}$. Sa chaleur latente à 0° est 91,2 ⁽³²²⁾, son coefficient de compressibilité à -14° est, pour 606 atmosphères, 0,000 0514 ⁽³²⁵⁾. Sa chaleur spécifique, de -20° à $+155^{\circ}$, 5 est donnée par l'équation : $m = 0,31712 + 0,000 5507 t - 0,000 006 762 t^2$ ⁽³²⁶⁾. Sa conductibilité électrique est à 0° : $0,9 \cdot 10^7$ ⁽³²⁷⁾.

L'acide sulfureux liquide dissout peu l'eau et moins à chaud qu'à froid : 0,2 à 0,45 pour 100 ⁽³²¹⁾, il est miscible avec l'anhydride sulfurique, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther, etc. Il dissout un grand nombre de sels et de composés organiques; aussi, l'a-t-on proposé comme solvant pour la purification de l'anthracène, pour les déterminations cryoscopiques et ébullioscopiques; il est à noter qu'il agit toujours comme ionisant fortement les substances dissoutes ⁽³³¹⁾. Au-dessous de 0° , il fournit, avec une solution d'iodure de potassium, une combinaison $KI(SO^2)^4$. D'autres sels produisent des phénomènes analogues; la formation de combinaisons de ce genre explique les résultats singuliers qu'on obtient souvent, par la cryoscopie des sels minéraux dans l'acide sulfureux ⁽²⁹⁵⁾.

Propriétés chimiques. — L'anhydride sulfureux, bien sec, ne rougit pas le papier de tournesol; il se décompose en soufre et anhydride sulfurique sous l'influence d'une haute température ⁽³²¹⁾, surtout en employant l'artifice du tube chaud et froid de Deville ⁽³³²⁾. L'étincelle électrique le décompose en soufre et anhydride sulfurique, en même temps qu'il se forme du sulfure de platine avec les électrodes, et que le soufre formé réagit sur l'anhydride sulfurique ⁽³³³⁾. Il joue le rôle d'oxydant vis-à-vis du sodium, du potassium, de l'étain, du fer, du plomb, etc. Le charbon est oxydé, au rouge, par SO^2 , suivant l'équation :



l'oxyde de carbone fournit de même : $2CO + SO^2 = 2CO^2 + S$ ^(333 et 335).

42-432-1902. — ⁽³²²⁾ CAILLETET et MATHIAS. C. R. 104-1563-1887. — ⁽³²³⁾ REGNAULT. C. R. 50-1063-1860. — ⁽³²⁴⁾ LANGE. Z. angew. Chem. 275 et 300-1899. — ⁽³²⁵⁾ CAILLETET. C. R. 75-77-1872. — ⁽³²⁶⁾ MATHIAS. C. R. 119-404-1894. — ⁽³²⁷⁾ P. WALDEN et M. CENTNERSZWER. Bull. Acad. St-Petersb. (5)-15-17-1902. — ⁽³³¹⁾ WALDEN. Ber. Chem. Gesell. 32-2862-1899; WALDEN. et CENTNERSZWER. B. Ac. St-Petersb. (5)-15-17-1902. — ⁽³³²⁾ MORREN. C. R. 69-399-1869. — ⁽³³³⁾ BERTHELOT. C. R. 96-298-1885. — ⁽³³⁴⁾ SCHEURER-KESTNER. C. R. 114-296-1892. — ⁽³³⁵⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 40-362-1885. — ⁽³³⁶⁾ HOFMANN. B. Soc. Chim. 26-324-1876.

Le sulfure de calcium le réduit aussi, avec formation de soufre et de sulfate⁽³³⁶⁾; l'hydrogène le réduit au rouge.

Il fournit, avec le chlorure d'aluminium, un composé AlCl^3SO^2 ⁽³³⁷⁾ avec les iodures de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium, d'argent, il donne à froid des composés d'addition $\text{SO}^2 \cdot \text{MI}$ ⁽³³⁸⁾. Le chlore, en présence de charbon, de camphre, ou d'acide acétique, le transforme en chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 . Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de thionyle $\text{SO}^2 + \text{PCl}^5 = \text{SOCl}^2 + \text{POCl}^3$. Le gaz ammoniac sec le transforme en acide thiônamique. Stas⁽³³⁹⁾ a remarqué que l'anhydride sulfureux, insolé, possède une activité chimique plus grande que celui qui a été préparé à l'obscurité. L'oxygène, en présence de corps poreux, et surtout de mousse de platine, transforme vers 400° quantitativement le gaz sulfureux en anhydride sulfurique (voy. p. 370). Les azotates réagissent très facilement avec formation du sulfate correspondant, et de peroxyde d'azote. Les chlorates fournissent, au-dessous de 60°, de l'anhydride chloreux ClO^2 ; si la température s'élève, la réaction devient explosive avec formation de chlore et d'anhydride sulfurique. Les peroxydes, chromates, pyrochromates et permanganates, l'oxydent énergiquement. Le gaz sulfureux, mélangé d'air, et dirigé sur un mélange de chlorure de sodium et d'oxyde de fer, ou mieux d'oxyde de cuivre, et chauffé à 500°, s'oxyde quantitativement et fournit du sulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique⁽³⁴⁰⁾.

Propriétés physiologiques. — Le gaz sulfureux est fort toxique; à la dose de 4/10 000 dans l'air, il occasionne après quelques heures de la dyspnée et trouble la cornée des yeux; le sang l'absorbe et le transforme en acide sulfurique. Voyez à ce sujet⁽³⁴¹⁻³⁴²⁾.

Caractères et analyse. Voyez *Acide sulfureux*, p. 562.

Applications et industrie. — Depuis l'année 1883, l'industrie du gaz sulfureux liquéfié s'est très développée. Les brevets les plus importants, pris à ce sujet sont ceux de Hanisch et Schröder^(342 a, 342 b).

Pour le préparer, on part du soufre ou des pyrites, et le plus généralement, des blendes, qui fournissent, par grillage, du gaz sulfureux qu'on dissout d'abord dans l'eau. En chauffant cette solution, le gaz se dégage; on le dessèche et on le comprime dans des réservoirs d'acier pour le livrer au commerce à l'état liquide. Suivant la richesse des gaz produits en anhydride sulfureux, la concentration de la solution aqueuse est plus ou moins forte: un gaz à 12^{vol}, SO^2 fournit une solution à

— (337) ADRIANOWSKY. Ber. Chem. Gesell. **12**-688-1879. — (338) PÉCHARD. C. R. **130**-1188-1900. — (339) STAS. Jahresb. 150-1867. — (340) SCHULTZE. J. prakt. Chem. (2)-**21**-407-1880. — (341) OGATA. Ar. für Hyg. **2**-225-1884. — (342) PFEIFFER. Hygiénische Tagesfragen **3**-1. — (342 a) HANISCH et SCHRÖDER. Patent Bl. 26181 et 27581, 1885; 36721, 1886. — (342 b) BERG-HÜTTEN, Z. 459-1885; 428-541-552, 1886; 358, 1887; 36, 1888. — (343) CARIUS. An. Chem.

2 pour 100 SO_2 ; Un gaz riche, au contraire, peut fournir une solution à 12 pour 100.

L'appareil industriel consiste en un four à grillage de forme variable suivant le minerai : les gaz passent sous une large cuvette en plomb dont ils chauffent le contenu, et circulent de bas en haut dans une tour à coke arrosée d'eau froide destinée à entraîner le gaz SO_2 . La solution sulfureuse arrive dans la cuvette en plomb, couverte et munie d'un tube pour le dégagement du gaz chassé par l'ébullition de la solution sulfureuse qui y circule. Pour éliminer les dernières parties du gaz sulfureux, la solution ne sort de cette cuvette qu'après avoir passé dans un réservoir où barbote un fort courant de vapeur. Les gaz dégagés passent ensuite dans un laveur à acide sulfurique, puis, sont comprimés par une pompe dans un grand récipient de fonte, muni d'un tube à niveau, d'un robinet de décharge et d'une soupape pour permettre, de temps en temps, de laisser échapper les gaz étrangers qui tendraient à s'accumuler dans le réservoir. Cette soupape conduit les gaz expulsés dans la tour à coke pour éviter toute perte en gaz sulfureux.

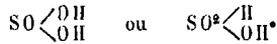
Les cylindres, dans lesquels on expédie l'anhydride sulfureux liquéfié, sont en fer forgé ou fondu, ou en acier fondu. Ils doivent avoir une contenance de 0^m,8 par kilogramme d'acide liquide ; ils doivent être, chaque année, essayés à 50 atmosphères et porter le contrôle d'essai. Enfin, la tête du cylindre, portant le robinet à pointeau, doit être protégée par un chapeau de fer vissé sur le cylindre. Il y a lentement attaque des cylindres par l'acide (p. 564) ⁽³²⁴⁾. Pour la tension des vapeurs à différentes températures, voyez Cailletet et Mathias, Regnault ⁽³²²⁻³²⁵⁾.

Lange, qui a fait une étude très complète sur l'acide sulfureux liquéfié, a donné une table fournissant de 5 en 5° et de — 50° à + 100° : la densité, l'augmentation de volume et le coefficient de dilatation du liquide, et une table fournissant son coefficient de compressibilité de 15° à 92°. Il constate que l'emploi des cylindres timbrés, à 50 atmosphères, ne peut guère amener d'inconvénients, car à 65°,4 la tension de vapeur saturée est de 20 atmosphères et elle n'atteint 50 atmosphères qu'à 66°, température qui n'est jamais atteinte à l'ombre ⁽³²⁴⁾.

C'est surtout en Allemagne qu'on fabrique l'acide sulfureux liquéfié, à Hamborn, Oberhausen, et Lipine (Haute-Silésie). On en fabriquerait actuellement 5000 tonnes par an.

Usages. — Le gaz sulfureux est employé dans les industries suivantes : acide et anhydride sulfurique, sulfate de soude, d'après le procédé Hargreaves, sulfites, thiosulfates, hydrosulfites, phosphates d'os, désagrégation et blanchiment de la fibre de bois au sulfite, blanchiment des textiles, laine et soie. On l'emploie comme conservateur, désinfectant, extincteur d'incendies, pour l'extraction des graisses et des huiles, et dans les machines à glace Pictet.

ACIDE SULFUREUX $\text{H}^2\text{SO}^2 = 82,08$ (S : 59,05; O : 58,48; H : 2,46)



On n'a pas isolé cet acide, mais ses sels correspondent à cette formule, et l'on a obtenu des hydrates. Nous étudierons ici les propriétés et réactions du gaz sulfureux humide, ou en solution.

Solubilité du gaz sulfureux. — Bunsen et Schönfeld ont étudié sa solubilité de 0° à 20°. Carius⁽⁵⁴⁵⁾ a donné la table suivante de sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool :

Température.	Eau.	Alcool.	Température.	Eau.	Alcool.
—	—	—	—	—	—
Degrés.	Vol.	Vol.	Degrés.	Vol.	Vol.
0	68,861	216,40	21	54,986	93,42
1	67,005	207,70	22	53,910	90,69
2	65,169	199,29	23	52,847	88,24
5	63,560	191,16	24	51,800	86,08
4	61,576	183,52	25	50,766	84,20
5	59,816	175,56	26	29,748	»
6	58,080	168,48	27	28,744	»
7	56,369	161,49	28	28,744	»
8	54,683	154,78	29	27,754	»
9	53,021	148,56	30	26,788	»
10	51,383	142,22	31	25,819	»
11	49,770	136,56	32	24,873	»
12	48,182	130,79	33	23,925	»
13	46,618	125,50	34	22,122	»
14	45,079	120,50	35	21,254	»
15	43,564	115,78	36	20,561	»
16	42,075	111,54	37	19,502	»
17	40,608	107,19	38	18,658	»
18	39,165	103,52	39	17,827	»
19	37,749	99,74	40	17,05	»
20	36,206	96,44	»	»	»

Les valeurs, obtenues par Sims⁽⁵⁴⁴⁾, sont un peu différentes. La densité des solutions saturées aqueuses de gaz sulfureux est, d'après Bunsen et Schönfeld⁽⁵⁴⁵⁾, à 0° 1,06091, à 10° 1,05472, à 20° 1,02386, à 40° 0,95548. Scott⁽⁵⁴⁶⁾ a donné une table de densité des solutions aqueuses de gaz sulfureux, à 15° pour les teneurs de 0,5 à 10 pour 100. Fox⁽⁵⁴⁷⁾ a déterminé la solubilité du gaz sulfureux dans les solutions salines. La chaleur de dissolution de l'anhydride sulfureux gazeux est 77 calories; celle de l'anhydride liquéfié est de 15 calories⁽⁵⁴⁸⁾, la formation de SO^2aq , à partir du soufre et de l'oxygène, dégage 787,8 calories.

Hydrates. — Ces hydrates, cristallisés, s'obtiennent à basse température; on a décrit :

Pharm. Lieb. 94-148-1855. — ⁽⁵⁴⁴⁾ SIMS. An. Chem. Pharm. Lieb. 118-340-1861. — ⁽⁵⁴⁵⁾ BUNSEN et SCHÖNFELD. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-2-1855. — ⁽⁵⁴⁶⁾ SCOTT. Polytechn. Centr. Bl. 826-1873. — ⁽⁵⁴⁷⁾ FOX. Z. ph. Chem. 41-458-1902. — ⁽⁵⁴⁸⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell.

— $\text{SO}^3\text{H}^2, 5\text{H}^2\text{O}$. Obtenu par Villard⁽³⁴⁹⁾. Sa tension de dissociation est très faible, même à 0° .

— $\text{SO}^3\text{H}^2, 8\text{H}^2\text{O}$. Obtenu par l. Pierre⁽³⁵⁰⁾.

— $\text{SO}^3\text{H}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. Préparé par Döpping⁽³⁵¹⁾.

— $\text{SO}^3\text{H}^2, 14\text{H}^2\text{O}$. Décrit par Schönfeld⁽³⁵²⁾.

Tous ces hydrates ont une densité supérieure à celle de l'eau, sont fusibles vers $+4^\circ$ et se dissocient lentement à l'air en régénérant le gaz sulfureux. L'étude de cette dissociation a été faite par Bakhuis Roozeboom⁽³⁵³⁾.

Propriétés chimiques. — Nous indiquons ici les principales réactions de la solution de gaz sulfureux, ou celles qui se passent avec le gaz lui-même, en présence d'eau. Sa réaction est franchement acide au tournesol. La solution aqueuse, soumise à l'action de la lumière⁽³⁵⁴⁾ ou chauffée en tube scellé vers 180° ⁽³⁵⁵⁻³⁵⁶⁾, se décompose suivant la formule $3\text{SO}^3\text{H}^2 = \text{H}^2\text{S O}^4 + \text{S}$. La même réaction a lieu, même à la température ordinaire, en présence d'une trace d'iodure ou d'acide iodhydrique. Ce phénomène a été étudié par Berg⁽³⁵⁷⁾ qui l'a ramené à la formation primitive d'une combinaison sulfureuse iodée intermédiaire, du genre de celles qu'a étudiées Péchard⁽³⁵⁸⁾. Volhard, par contre, en donne une autre explication⁽³⁵⁸⁻³⁵⁹⁾; d'après lui, il se forme d'abord de l'iode et du soufre, et l'iode réagit ensuite, comme on le sait déjà, en formant de l'acide sulfurique et régénérant l'acide iodhydrique primitif.

L'électrolyse d'une solution d'acide sulfureux fournit, au pôle positif, de l'acide sulfurique, au pôle négatif de l'acide hydrosulfureux, qui se décompose ensuite facilement, surtout avec un courant un peu intense, en donnant du soufre⁽³⁶⁰⁾. En présence d'un sel de manganèse, on peut obtenir par électrolyse une oxydation régulière et quantitative de l'acide sulfureux⁽³⁶¹⁾.

Pouvoir réducteur. — L'acide sulfureux s'oxyde au contact des substances qui cèdent facilement leur oxygène. A l'air, et surtout en présence de la lumière, il se transforme rapidement en acide sulfurique; cette oxydation a lieu avec dégagement de 656,3 calories. Une solution d'acide sulfureux réduit les acides sélénieux et tellureux, en mettant en liberté le métalloïde; l'acide azoteux, le peroxyde d'azote, l'acide azotique, donnent du bioxyde d'azote. Les sels des métaux nobles sont réduits avec précipitation du métal, les sels de métaux au maximum

6-1535-1875. — (349) VILLARD. An. Ch. Ph. (7)-11-289-1897. — (350) PIERRE. An. Chem. Pharm. Lieb. 68-228-1848. — (351) DÖPPING. B. Ac. de St-Petersb. 7-100. — (352) SCHÖNFELD. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-22-1855. — (353) BAKHUIS ROOZEBOM. Rec. Pays-Bas 3-39-1884. — (354) LÖW. Am. J. Sc. (2)-49-368-1870. — (355) GEFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-550-1864. — (356) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-14-289-1898. — (357) BERG. B. Soc. Ch. (3)-23-499-1900. — (358) VOLHARDT. B. Soc. Ch. 23-673-1875. — (359) VOLHARDT. An. Chem. Pharm. Lieb. 242-93-1887. — (360) GUÉROULT. C. R. 85-225-1877. — (361) BEHRINGER und SÖUNE. Patent-

d'oxydation passent au minimum, l'acide iodique est réduit, avec mise en liberté d'iode⁽⁵⁶²⁾, puis formation d'acide iodhydrique, avec un excès d'acide sulfureux et en solution diluée. Les halogènes, fluor, chlore, brome, iode (ce dernier en solution diluée seulement) sont transformés en acides halogénés. Le gaz sulfureux humide, et sa solution, décolorent les substances végétales et animales : bois, paille, laine, soie, peau; les matières colorantes passent à l'état de leucobases, ou de combinaisons sulfitées, ou même sont complètement détruites. Pictet⁽⁵⁶³⁾ a indiqué que l'action décolorante cesse vers -60° .

Réduction de l'acide sulfureux. — L'hydrogène réagit à l'état naissant sur la solution d'acide sulfureux qu'il réduit jusqu'à la formation d'hydrogène sulfuré⁽⁵⁶⁴⁾. Ce dernier gaz donne de même :



Il se forme, en même temps, des acides tri, tétra et pentathioniques. Le phosphore, à 200° , fournit de l'hydrogène sulfuré; l'acide phosphoreux produit un dépôt de soufre. Les métaux, zinc, cadmium⁽⁵⁶⁴⁾, fer, cuivre, étain, argent (ce dernier en présence d'acide chlorhydrique)⁽⁵⁶⁵⁾ l'attaquent et le réduisent. Lange⁽⁵²²⁾ a étudié spécialement son action sur le fer, parce qu'on conserve l'acide sulfureux liquide, toujours un peu humide, dans des cylindres de ce métal. Il produit du sulfite et de l'hyposulfite ferreux; ces sels forment bientôt une croûte solide qui empêche toute attaque ultérieure. L'action des hydrates métalliques a été étudiée par Meyer⁽⁵⁶⁶⁾, celle des sulfures métalliques par Guérout⁽⁵⁶⁷⁾; celle du chlorure stanneux seul, ou en présence de sels métalliques, par Fédorow⁽⁵⁶⁸⁾ et Donath⁽⁵⁶⁹⁾.

Caractères et analyse. — L'odeur de l'acide sulfureux est déjà caractéristique; il colore, en bleu, un papier amidonné imbibé d'iodate de potassium; il décolore l'iodure d'amidon. Le nitrate d'argent donne un précipité blanc soluble dans un excès de sulfite alcalin, et qui, à l'ébullition, laisse précipiter l'argent métallique.

Applications et industrie. — Voyez *Anhydride sulfureux*.

Sulfites. — L'acide sulfureux peut fournir des sulfites appartenant à trois types : les sulfites neutres SO^5M^2 , les sulfites acides ou bisulfites SO^5MH et les anhydrosulfites ou pyrosulfites $\text{S}^2\text{O}^5\text{M}^2$ que Berthelot nomme encore métasulfites.

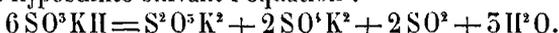
On obtient, en général, les sulfites par l'action de l'acide sulfureux gazeux ou en solution, sur les oxydes ou les carbonates métalliques, ou par précipitation d'un sel métallique par un sulfite alcalin. De même, les

Blatt Cl. **12**. N. 117-129. — ⁽⁵⁶²⁾ PERSOZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-408-1847. — ⁽⁵⁶³⁾ PICTET. Chem. Zeit. **19**-425-1895. — ⁽⁵⁶⁴⁾ SCHWEITZER. Chem. N. **23**-295-1871. — ⁽⁵⁶⁵⁾ REINSCH. Polyt. J. Dingler **163**-286-1862; **181**-552-1866. — ⁽⁵⁶⁶⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. **34**-3606-1901. — ⁽⁵⁶⁷⁾ GUÉROUT. C. R. **75**-1276-1872. — ⁽⁵⁶⁸⁾ FÉDOROW. Zeit. für Chem. **5**-15-1869. — ⁽⁵⁶⁹⁾ DONATH. Z. anal. Chem. **36**-665-1897. — ⁽⁵⁷⁰⁾ MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-

carbonates alcalino-terreux, chauffés avec du soufre et de l'eau à 150°, fournissent les sulfites correspondants; enfin les tri- et tétrathionates étant chauffés avec des alcalis, fournissent des sulfites.

Les SULFITES NEUTRES ALCALINS sont solubles et possèdent une réaction alcaline. Tous les autres sulfites sont peu ou pas solubles dans l'eau.

Les SULFITES ACIDES ont une réaction neutre ou légèrement acide; ils sont dissociables à l'air et dégagent l'odeur de l'acide sulfureux; les bisulfites alcalins et alcalino-terreux sont solubles, ainsi que celui de magnésium; les bisulfites alcalins chauffés vers 200° se décomposent en sulfate et hyposulfite suivant l'équation :



Les sulfites sont, pour la plupart, isomorphes avec les carbonates; ils présentent avec ces derniers beaucoup d'analogie au point de vue de la solubilité et de la teneur en eau de cristallisation.

Par oxydation à l'air, les sulfites se transforment en sulfates; par ébullition avec du soufre, ils fournissent des thiosulfates et des trithionates: chauffés au rouge, ils se décomposent en sulfate et soufre; en présence du charbon, ou dans un courant d'hydrogène, ils fournissent généralement le soufre du métal.

Acide pyrosulfureux $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{H}^2 = 114,08$. — Cet acide n'existe qu'à l'état de sels, avec le potassium, le sodium et l'ammonium⁽⁵⁷⁰⁾.

PYROSULFITES. — Ces sels se forment lorsqu'on traite à chaud les sulfites alcalins par un excès de gaz sulfureux; ils sont bien cristallisés et assez stables à l'air. Leurs propriétés chimiques sont les mêmes que celles des sulfites.

ANHYDRIDE SULFURIQUE $\alpha : \text{SO}^5 = 80,06$; $\beta : \text{S}^2 \text{O}^6 = 160,12$
(S : 40,04; O : 59,95)

Historique. — Basile Valentin, à la fin du xv^e siècle, en a parlé sous le nom de sel philosophique; Lemery en a donné la préparation, par distillation du sulfate de fer, en 1675. Bernhardt, en 1775, le prépare par distillation de l'acide sulfurique fumant; enfin, Scheele et Guyton de Morveau le considèrent comme l'anhydride de l'acide sulfurique, en 1786. Sa préparation industrielle a été réalisée par la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, en 1900. (Voyez p. 455.)

Préparation. — On l'obtient, dans les laboratoires, en distillant, à une douce température, l'acide sulfurique fumant (Berzélius)⁽⁵⁷²⁾. Dans l'industrie, on le prépare soit par distillation du sulfate ferrique (Lemery), du pyrosulfate de sodium⁽⁵⁷³⁾ ou du sel de Wolters $(\text{SO}^4)^2 \text{Na}^2 \text{Mg}$ ⁽⁵⁷⁴⁾, soit

239-1844. — ⁽⁵⁷²⁾ OSANN. *Polyt. J. Dingler* 151-158-1850. — ⁽⁵⁷³⁾ BERZÉLIUS, *PRELIEF. Pharmaceutisches Cent. Bl.* 19-504-1848. — ⁽⁵⁷⁴⁾ WOLTERS. *Patent-Blatt* 5110 et 6091. —

par union directe du gaz sulfureux et de l'oxygène (⁵⁷⁵ à ⁵⁸⁷), à une température de 400° environ, et en présence de corps poreux, mousse de platine, oxydes métalliques, etc. (Voir p. 455.) Enfin, on obtient de l'anhydride sulfurique en distillant l'acide sulfurique concentré en présence d'un fort excès d'anhydride phosphorique (³⁸⁸⁻³⁸⁹).

Pour l'obtenir absolument exempt d'eau, il est nécessaire de le redistiller plusieurs fois, et enfin de le séparer, après fusion incomplète, des portions encore solides (⁵⁰⁰).

Il se forme encore de l'anhydride sulfurique dans la décomposition de l'anhydride sulfureux sous l'influence de la lumière ou de l'étincelle électrique, ou d'une température élevée (voyez p. 559), dans la combustion du soufre, et le grillage des sulfures métalliques (⁵⁸⁰ à ⁵⁹¹).

Propriétés physiques. — L'anhydride sulfurique se présente sous deux formes : la forme α , fusible à basse température, et la forme condensée β infusible et volatile vers 50° (⁵⁹² à ⁵⁹⁵), en se transformant en forme α .

Anhydride α . MODIFICATION FUSIBLE. — Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 14°,8 (⁵⁹⁶); 18° (⁵⁹²) et se transforme peu à peu, au-dessus de 50°, en anhydride β . Sa densité, à l'état liquide est à 20° : 1,9086 (⁵⁹⁵).

Schenck (⁵⁹⁸) a déterminé la densité et le coefficient de dilatation de l'anhydride liquide : il a trouvé :

SO ² α	11°	55° ₅	60° ₄	78° ₅	80° ₃	100°
Densité	1,944	1,849	1,718	1,026	1,617	1,529
Coefficient de dilatation .	0,0025	0,0050	0,0051	0,0028	0,0028	

On voit que, vers 55°, il y a une forte perturbation thermique indiquant un changement d'état, par suite de la formation de la modification β . Sa tension de vapeur à 20° est de 200 millimètres de mercure, et son point d'ébullition 46°. Sa température critique est 216° (⁵⁹⁴); son coefficient de dilatation pris entre 25 et 45° est, en moyenne, 0,0027 (⁵⁹⁴ à ⁵⁹⁸). Sa chaleur de formation est pour S + O², 105,24 Cal.; pour SO² + O, 52,160 Cal. (⁵⁹⁹); pour SO² + O (solide) 54,2 Cal. et pour SO² + O (gaz) 22,6 Cal. Sa chaleur latente de vaporisation est 5,9 Cal. (⁵⁹⁹⁻⁴⁰⁰). Sa

(⁵⁷⁵) BUFF et HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860. — (⁵⁷⁶) DEVILLE. B. Soc. Ch. (2)-3-566-1865. — (⁵⁷⁷) BERTHELOT. C. R. 86-20-1878. — (⁵⁷⁸) SCHEURER-KESTNER. C. R. 80-1250-1875. — (⁵⁷⁹) LUNGE. Ber. Chem. Gesell. 10-1824-1877. — (⁵⁸⁰) LUNGE. Chem. Z. 7-29-1885. — (⁵⁸¹) LUNGE. B. Soc. Ch. 43-9-1885. — (⁵⁸²) MARLA. An. Chem. Pharm. Lieb. 82-289-1852. — (⁵⁸³) PHILLIPS, MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. 24-610-1852. — (⁵⁸⁴) PIRIA. Jahresh. 308-1855. — (⁵⁸⁵) WINKLER. Polyt. J. Dingler 218-128-1875. — (⁵⁸⁶) KNIETSCH. Ber. Chem. Gesell. 34-4069-1901. — (⁵⁸⁷) RUSSEL et SMITH. Proc. Chem. Soc. 16-41-1900. — (⁵⁸⁸) BARRESWILL. C. R. 25-50-1847. — (⁵⁸⁹) EVANS. Pharm. J. 8-127-1849. — (⁵⁹⁰) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 159-515-1876. — (⁵⁹¹) SCHEURER-KESTNER. C. R. 99-917-1884; 100-656-1885. — (⁵⁹²) MARI-GNAC. Ar. Sc. ph. nat. 22-225-1855; 58-228-1877. — (⁵⁹³) MARI-GNAC. An. Chem. Pharm. Lieb. 88-228-1855. — (⁵⁹⁴) SCHUTZ-SELLAK. Ber. Chem. Gesell. 3-215-1870. — (⁵⁹⁵) ODDO. Gazzet. ch. ital. 31-(2)-158-1901. — (⁵⁹⁶) REBS. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-579-1888. — (⁵⁹⁸) SCHENCK. An. Chem. Pharm. Lieb. 316-1-1905. — (⁵⁹⁹) THOMSEN. Thermochem. Untersuch. 2-255. — (⁴⁰⁰) BERTHELOT. C. R. 90-1449 et 1510-1880. — (⁴⁰¹) BERTHELOT. C. R. 77-24-1875. —

chaleur de dissolution est 59,170 Cal. ; 57,20 Cal. ⁽⁴⁰¹⁾. Oddo ⁽⁵⁰⁵⁾ a cherché son poids moléculaire par ébullioscopie dans l'oxychlorure de phosphore, et trouvé : PM : SO⁵. Sa constante diélectrique à 19° est 3,64 ⁽⁴⁰²⁾.

Anhydride β. MODIFICATION INFUSIBLE. — Weber ⁽⁴⁰³⁾ a prétendu que cet anhydride ne se formait qu'en présence de traces d'eau. Oddo a cependant observé sa formation avec de l'anhydride α bien pur, conservé vers 50°. Il cristallise en longues aiguilles incolores, semblables à des fibres d'amiante. Sa densité est 1,97 à 20°. Sa tension de vapeur est bien plus faible que celle de la modification α ; il commence à se vaporiser d'une façon assez rapide, vers 50°, et, par distillation, retourne à la modification α. Sa constante diélectrique à 21° est 3,56 ⁽⁴⁰²⁾. Son poids moléculaire, déterminé par Oddo, est S²O⁶.

Propriétés chimiques. — Les modifications α et β présentent les mêmes réactions, avec cette différence que l'anhydride infusible semble un peu moins actif que la forme α.

L'anhydride sulfurique, chauffé au-dessus de 430° en présence des substances qui favorisent sa formation avec l'oxygène et l'anhydride sulfureux, commence à se décomposer en retournant au mélange de gaz primitif, de sorte qu'à 900° environ, il est entièrement détruit.

Par contre, chauffé seul, sa décomposition est bien moins complète, même à 1000°, et ce n'est que vers 1500° qu'il est scindé totalement.

À l'état sec, il ne possède pas de propriétés acides et n'est pas causatif ; il se combine énergiquement à l'acide sulfurique pour former de l'acide pyrosulfurique S²O⁷H² ; son action, sur l'eau, est très violente et souvent explosive. Il charbonne les substances organiques en leur enlevant les éléments de l'eau.

L'anhydride sulfurique fournit, avec un grand nombre de substances, des combinaisons plus ou moins stables : avec l'iode, il fournit une série de composés ^(404 à 407), dont l'un, cristallisé en lamelles brun-vert, possède la formule I²(SO⁵)⁶ et perd une partie de son anhydride à 100° pour donner I²(SO⁵)² qui est liquide.

Enfin, si l'on chauffe ce dernier à 170°, on obtient à nouveau un composé cristallisé, I²SO⁵. L'acide iodique anhydre fournit, suivant les conditions : (I²O⁵)⁵SO⁵ ⁽³⁸³⁾ ou I²O⁵, 5SO⁵ ⁽³⁸⁶⁾. L'acide sulfureux est avidement absorbé par l'anhydride sulfurique, surtout à basse température, et fournit un liquide contenant jusqu'à 73 pour 100 de gaz sulfureux ⁽⁴¹⁰⁻⁴¹¹⁾.

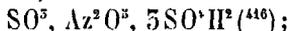
Le tellure se combine à l'anhydride sulfurique et donne une matière solide rouge TeSO⁵ ; cette substance, assez instable, se décompose facilement en tellure métallique et en acides tellureux et sulfureux ⁽⁴¹²⁾.

⁽⁴⁰²⁾ SCHLENDT. J. of physical Chemistry 5-503-1901. — ⁽⁴⁰³⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg 159-313-1876 ; — WACH. J. Chem. Ph. Schweig. 50-47-1827. — ⁽⁴⁰⁴⁾ SCHUTZ-SELLAK. Ber. Chem. Gesell. 4-109-1871. — ⁽⁴⁰⁵⁾ WEBER. J. prakt. Chem. (2)-25-224-1882. — ⁽⁴⁰⁶⁾ KÄMMERER. J. prakt. Chem. 83-72-1861. — ⁽⁴⁰⁷⁾ WEBER. Ber. Chem. Gesell. 20-87-1887. — ⁽⁴¹⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 39-173-1856. — ⁽⁴¹¹⁾ SCHUTZ-SELLAK. An. Ph. Chem. Pogg. 139-480-

L'acide sélénieux fournit, de même, un composé $\text{Se O}^2, \text{SO}^5$ ⁽⁴¹³⁾.

Le peroxyde d'azote est facilement absorbé à froid par l'anhydride sulfurique, avec formation d'une masse cristalline $\text{AzO}^2, \text{SO}^5$. Chauffé, ce corps perd de l'oxygène, et se transforme en anhydrosulfate de nitrosyle $\text{S}^2\text{O}^7(\text{AzO})^2$ ⁽⁴¹⁴⁾. Le bioxyde d'azote fournit le même produit, avec réduction partielle de l'anhydride en gaz sulfureux ⁽⁴¹⁵⁾.

L'acide azotique, à froid, donne une combinaison cristallisée :

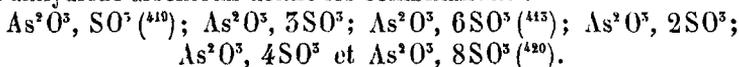


le chlorure de nitrosyle fournit, lui aussi, des cristaux $\text{SO}^5, \text{AzOCl}$ ⁽⁴¹⁷⁾.

L'ammoniaque produit du sulfamate d'ammoniaque $\text{SO}^5, \text{AzH}^2, \text{AzH}^2$.

L'anhydride phosphorique s'unit à l'anhydride sulfurique molécule à molécule. La combinaison est déjà dissociée à 50° ^(407 à 418).

L'anhydride arsénieux donne les combinaisons :



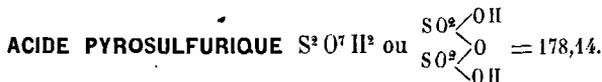
L'oxygène, sous l'influence de la décharge silencieuse, fournit avec l'anhydride sulfurique, l'anhydride persulfurique S^2O^7 ⁽³⁷⁷⁾.

Le gaz chlorhydrique donne la chlorhydrine sulfurique $\text{SO}^2\text{Cl}(\text{OH})$; le pentachlorure de phosphore produit le chlorure de pyrosulfuryle (voyez celui-ci, p. 599).

Action oxydante. L'anhydride sulfurique agit, dans la plupart des cas, comme un oxydant énergique, avec formation de gaz sulfureux; beaucoup de substances organiques sont ainsi oxydées nettement avec formation de groupes acides, alcools, phénols, etc. Les acides bromhydrique et iodhydrique fournissent ainsi du brome et de l'iode; le trichlorure de phosphore est transformé en oxychlorure ⁽⁴²¹⁻⁴²²⁾; le phosphore s'enflamme dans sa vapeur et fournit même du soufre libre. L'hydrogène phosphoré s'oxyde de même ⁽⁴²³⁻⁴²⁴⁾. Le sulfure de carbone donne, à froid, une combinaison cristalline qui se décompose à chaud avec formation d'oxysulfure de carbone, anhydride sulfureux et soufre ⁽⁴²⁵⁾. Le soufre forme un sesquioxyde de soufre (voir celui-ci, p. 554). La plupart des métaux sont attaqués par l'anhydride sulfurique; en particulier, avec le fer et le zinc, on obtient, au rouge, un mélange de l'oxyde et du sulfure ⁽⁴²⁶⁾. Les sulfures alcalins, le sulfure de plomb, le sulfure d'antimoine, sont attaqués avec formation de soufre et de gaz sulfureux; ceux de fer et de cuivre ne le sont pas ⁽⁴²⁷⁾. Il est à noter, comme caractéristique de l'anhydride sulfurique, qu'il réagit, le plus souvent, comme un oxydant énergique, en formant du gaz sulfureux.

1870. — ⁽⁴¹²⁾ WEBER. J. prakt. Chem. (2)-25-218-1882. — ⁽⁴¹³⁾ WEBER. Ber. Chem. Gesell. 19-3185-1886. — ⁽⁴¹⁴⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 123-537-1864. — ⁽⁴¹⁵⁾ BRÜNING. An. Chem. Pharm. Lieb. 98-577-1856. — ⁽⁴¹⁶⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 142-602-1871. — ⁽⁴¹⁷⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 123-253-1864. — ⁽⁴¹⁸⁾ WEBER. Ber. Chem. Gesell. 19-5190-1886. — ⁽⁴¹⁹⁾ KOSMAN REICH. J. prakt. Chem. 90-176-1865. — ⁽⁴²⁰⁾ ADIE. Chem. N. 59-58-1889. — ⁽⁴²¹⁾ MICHAELIS. Z. Chem. (2)-7-151-1871. — ⁽⁴²²⁾ ARMSTRONG. J. prakt. Chem. (2)-1-244-1870. — ⁽⁴²³⁾ ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 24-140-1857. — ⁽⁴²⁴⁾ AIMÉ. J. prakt. Chem. 6-79-1835-1872. — ⁽⁴²⁵⁾ ARMSTRONG. Ber. Chem. Gesell. 2-712-1869. — ⁽⁴²⁶⁾ D'HEUREUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 68-242-1848. — ⁽⁴²⁷⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm.

Applications. — L'anhydride sulfurique est de plus en plus utilisé par l'industrie des matières colorantes artificielles, où il est employé comme sulfonant et comme oxydant.



Acide sulfurique de Nordhausen, acide sulfurique fumant (S : 35,99 ; O : 62,87 ; H : 1,13.)

Préparation. — On l'obtient pur, par addition d'une molécule d'anhydride sulfurique à une molécule d'acide sulfurique. Il sera encore plus avantageux d'employer un acide fumant à haute teneur en anhydride, et d'y ajouter la quantité calculée d'acide sulfurique à 66° B°. Le mélange cristallise par refroidissement, et, par une série de cristallisations fractionnées, en laissant égoutter les eaux mères, on l'obtiendra parfaitement pur.

Il est probable que la méthode de préparation employée exclusivement jusqu'en ces dernières années, et qui consistait à distiller le sulfate ferrique, disparaîtra complètement, et sera remplacée par le « procédé de contact » (voyez p. 455).

Propriétés physiques. — L'acide pyrosulfurique forme facilement de gros cristaux fusibles à 55° (428). Il répand à l'air d'abondantes fumées blanches, et, chauffé à une douce température, laisse distiller de l'anhydride sulfurique.

Propriétés chimiques. — Cet acide présente, à la fois, les propriétés chimiques de l'anhydride et celles de l'acide sulfurique, à cause de sa facile scission en ces deux corps.

Applications. — Il sert à sulfoner les composés organiques, et surtout les matières colorantes. On l'emploie aussi pour la purification de l'ozokérite.

Hydrate sulfurique 4 SO², 3 H² O. — Cet hydrate, dont l'existence est douteuse, a été étudié par Jacquelin (429) et Wackenroder (430). Schütz-Sellak (431) a nié son existence.

Acide sulfurique fumant. — Les produits commerciaux, vendus sous ce nom, contiennent une quantité plus ou moins considérable d'anhydride SO²; il est difficile de fixer leur valeur exacte par la détermination de la densité; il est préférable de procéder à un dosage acidimétrique. A partir de la teneur de 40 pour 100 d'anhydride, cet acide est solide à la température ordinaire; vers 60 pour 100, il redevient liquide et reprend la forme solide pour la teneur de 73 pour 100 environ et au-dessus.

Lieb. 411-177-1859. — (428) MARIIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-39-184-1853. — (429) JACQUELIN. An. Ch. Ph. (3)-30-345-1850. — (430) LUDWIG. Ar der Pharm. (2)-87-267-1852. — (431) SCHÜTZ-SELLAK. B. Soc. Chim. (2)-15-46-1871. — (432) BÖDECKER et TROSCHEL. Monatsb.

ACIDE SULFURIQUE H^2SO^4 , $n\text{H}^2\text{O}$

L'anhydride sulfurique se combine avec l'eau en formant divers hydrates : nous étudierons ici les propriétés physiques et chimiques de l'acide sulfurique plus ou moins hydraté, réservant, pour des chapitres spéciaux, l'étude des acides purs : SO^4H^2 ; SO^4H^2 , H^2O ; SO^4H^2 , $2\text{H}^2\text{O}$. La préparation industrielle de l'acide sulfurique est traitée à part.

Historique. — Bien que l'acide sulfurique soit connu depuis fort longtemps, les indications, relatives à ce produit, antérieures au x^{e} siècle sont trop vagues pour qu'on puisse en tenir compte. Il en est fait mention dans les écrits d'un alchimiste persan, Abou-Bekr Al Rhasès, mort en 940. Basile Valentin, au xv^{e} siècle, a, le premier, donné des indications suffisantes au sujet de sa préparation : il l'obtenait par distillation d'un mélange de vitriol desséché et de silice, et nommait le produit concentré « sulfur philosophorum », et le produit dilué « mercurius philosophorum. » Ces appellations furent bientôt abandonnées, et l'on y substitua celles de : « oleum et spiritus vitrioli ».

État naturel. — On rencontre l'acide sulfurique libre dans l'eau des torrents ou des rivières qui prennent leur source près des volcans. Ainsi le Rio Vinagre en renferme 0,111 SO^3 pour 100; une source du Paraño de Ruiz : 0,5181 pour 100. Certains mollusques, tels que le *dolium galea*, sécrètent de l'acide sulfurique libre⁽⁴³²⁾. Enfin, les sulfates de chaux, baryte, strontiane, magnésie, alumine, fer, zinc, cuivre, sont très répandus dans la nature.

Modes de formation. — Le soufre humide s'oxyde lentement à l'air⁽⁴³³⁻⁴³⁴⁾. Pollaci⁽⁴³⁵⁾ affirme que l'air exempt d'ozone ne produit pas cette oxydation, qui se trouve favorisée par la lumière solaire, par une température de 55° à 40° et aussi par la présence de certaines substances telles que l'humus et le carbonate de chaux. L'oxydation du soufre, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, de sulfures métalliques, etc., produit de l'acide sulfurique. On en obtient aussi de petites quantités en dirigeant de la vapeur de soufre dans de l'eau, ou en chauffant à 200 degrés du soufre et de l'eau en tube scellé.

Préparation. (Voyez plus loin *Industrie de l'acide sulfurique*, p. 407.)

Purification de l'acide sulfurique du commerce. — L'acide sulfurique concentré commercial peut contenir, en plus ou moins grande proportion, les produits suivants : acide sulfureux, acides azoteux.

der Berliner Akad. 486-1854. — ⁽⁴³⁵⁾ MALY, Monatsh. Chem. 1-205-1880. — ⁽⁴³⁴⁾ WAGENMANN, An. Ph. Chem. Pogg. 24-601-1832. — ⁽⁴³³⁾ POLLACCI, Corso di chimic. méd. farmac. 1-227.

et azotique⁽⁴³⁶⁾, acide sélénieux⁽⁴³⁷⁻⁴³⁹⁾, acide arsénique et acide arsénieux⁽⁴⁴⁰⁾, sulfates de plomb, de fer, de cuivre, etc.

Pour obtenir un acide chimiquement pur, on peut enlever ces impuretés par le procédé suivant : on introduit, dans l'acide placé dans une cornue de verre, une petite quantité de substance organique, sucre, papier, etc., pour faire passer l'acide arsénique au minimum, puis, après l'avoir chauffé vers 250°, on y fait passer, pendant quelque temps, un courant de gaz chlorhydrique, de façon à faire distiller l'arsenic à l'état de chlorure d'arsenic. On procède ensuite à la distillation de l'acide, en ayant soin de chauffer la cornue sur les côtés au moyen d'une grille circulaire pour éviter les soubresauts; on peut aussi, dans le même but, ajouter quelques fragments de porcelaine ou des rognures de platine. Cette méthode est une variante de celles qui ont été proposées par Selmi⁽⁴⁴¹⁾ et Buchner⁽⁴⁴²⁾.

Une autre méthode fort simple a été proposée par Tjaden Moddermann⁽⁴⁴³⁾ et par Hayes⁽⁴⁴⁴⁾. Elle consiste à ajouter à l'acide une quantité suffisante d'eau pour l'amener à l'état d'hydrate : SO^4H^2 , H^2O .; sa densité est alors de 1,780. Le liquide, refroidi dans un mélange réfrigérant, se prend en une masse de cristaux d'hydrate fusibles à 8°. Après avoir essoré l'eau mère, on fait fondre l'hydrate, on procède à une seconde cristallisation suivie d'un essorage. Après deux à trois traitements, on obtient un produit pur.

Dans certains cas, et lorsqu'on désire enlever l'arsenic seul, il suffit, après l'avoir dilué à la teneur de 65 pour 100 environ d'acide sulfurique réel, de l'additionner de 0,5 pour 100 environ de sulfure ou d'hyposulfite de baryum, qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure. La liqueur claire⁽⁴⁴⁵⁾ est ensuite décantée. Thorn⁽⁴⁴⁶⁾ emploie le thiosulfate de sodium, ajouté à l'acide chauffé au préalable vers 80°. La teneur en arsenic de l'acide ainsi purifié est alors très faible et s'élève à 0,004 pour 100 au maximum.

Les composés nitreux sont facilement enlevés, soit en distillant l'acide avec quelques millièmes de sulfate d'ammonium⁽⁴⁴⁷⁾, soit par l'action d'un courant de gaz sulfureux dans l'acide dilué avec le tiers de son poids d'eau⁽⁴⁴⁸⁾.

Propriétés physiques. — L'acide sulfurique du commerce ou acide sulfurique anglais, ou distillé, représente, à l'état pur, un hydrate de formule $\text{H}^2\text{SO}^4 + 1/12 \text{H}^2\text{O}$, et contenant par conséquent 98,49 pour 100 de H^2SO^4 : sa densité est 1,841; il se solidifie à basse température un peu au-dessous de zéro, et laisse cristalliser l'hydrate pur SO^4H^2 . Son

(436) LINK. Pharm. Zeit. 35-655-1890. — (437) PERSONNE. C. R. 74-1200-1872. — (438) LAMY. C. R. 74-1286-1872. — (439) SCHEURER-KESTNER. C. R. 74-1286-1872. — (440) BUSSY et BUIGNET. J. Pharm. 177-1865. — (441) SELMI. Ber. Chem. Gesell. 13-206-1880. — (442) BUCHNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-241-1855; An. Chem. Pharm. Lieb. 130-240-1864. — (443) DJADEN MODDERMANN. Z. anal. Chem. 21-218-1882. — (444) HAYES. Polyt. J. Dingler 110-104-1848. — (445) DUPASQUIER. J. Pharm. (3)-9-415-1846. — (446) WÄGNER. Deutsch. Ind. Zeit. 425-1875. —

point d'ébullition est 558° d'après Marignac ⁽⁴⁴⁹⁾. Mélangé à l'eau, l'acide sulfurique concentré produit un dégagement de chaleur considérable accompagné d'une contraction du volume total. Thomsen ⁽⁴⁵⁰⁾, qui a étudié avec soin ce phénomène, a donné les tables suivantes indiquant la quantité de chaleur dégagée par le mélange de

SO ³ , α H ² O avec (100 - α) H ² O.		SO ² , α H ² O avec α H ² O.	
	Calories dégagées.		Calories dégagées.
α = 1	16,85	α = 50	0,174
2	10,57	100	0,206
3	7,48	200	0,248
4	5,74	400	0,328
6	3,76	800	0,216
10	1,91		
20	0,62		
50	0,17		

Berthelot a déterminé la quantité de chaleur dégagée par l'addition de petites quantités d'eau à l'acide sulfurique concentré.

La capacité calorifique et la chaleur moléculaire des acides SO⁴ H²n H²O a été déterminée par Marignac ⁽⁴⁵²⁾ :

n.	Capacité calorifique de 16° à 20°.	Chaleur moléculaire.
0	0,3315	52,5
5	0,5764	108,4
10	0,7212	200,5
15	0,7919	291,4
25	0,8537	468,0
50	0,9155	914,0
100	0,9545	1812,0
200	0,9747	3604,0
400	0,9878	7209,0

Bode ⁽⁴⁵⁵⁾ a donné un tableau de la chaleur spécifique des acides sulfuriques à partir de la densité 1,842 à 15° jusqu'à 1,057.

La conductibilité électrique des solutions d'acide sulfurique a été étudiée par Bouty ⁽⁴⁵⁴⁾, qui a trouvé un maximum pour H²SO⁴, 0,5 H²O, puis un minimum pour H²SO⁴, H²O, suivi d'un relèvement ayant son maximum à SO⁴ H², 1,5 H²O. La température influe peu sur les résultats obtenus; de 0° à + 18°, on n'observe aucune différence appréciable. Voyez aussi les tables fournies par Kohlrausch et Nippoldt ⁽⁴⁵³⁾, Grotzian, Paal-zow, Arrhenius ^(456 à 460).

⁽⁴⁴⁷⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. 2-60-152-1835. — ⁽⁴⁴⁸⁾ KEMP. Z. Pharm. 9-59-1850. — ⁽⁴⁴⁹⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (5)-39-184-1855. — ⁽⁴⁵⁰⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 3-496-1870. — ⁽⁴⁵²⁾ MARIGNAC. Ar. Sc. ph. nat. 39-217-1870. — ⁽⁴⁵³⁾ BODE. Z. angew. Chem. 244-1889. — ⁽⁴⁵⁴⁾ BOUTY. C. R. 108-503-1889. — ⁽⁴⁵⁵⁾ KOHLRAUSCH et NIPPOLDT. Ar. Ph. Chem. Pogg. 138-280 et 370-1869. — ⁽⁴⁵⁶⁾ KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 159-253-1876; An. Ph. Chem. Wiedem. (2)-17-69-1882. — ⁽⁴⁵⁷⁾ GROTZIAN. An. Ph. Chem. Pogg. 151-378-1874. — ⁽⁴⁵⁸⁾ PAALZOW. An. Ph. Chem. Pogg. 134-618-1868. — ⁽⁴⁵⁹⁾ KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-26-161-1885. — ⁽⁴⁶⁰⁾ ARRHENIUS. Jahresb. 265-1885. — ⁽⁴⁶¹⁾ LOOMIS.

Voici la table de Kohlrausch :

Densité à 18°,5.	SO ⁵ H ² %	Résistance à 22° Hg = 1.	Conductibilité à 22° Hg = 1.	Augmentation pour 100 de la conductibilité pour 1° au- dessus de 22°.
1,0504	8,5	54,550	0,000028960	0,655
1,0989	14,2	48,946	0,000052781	0,646
1,1434	20,2	44,990	0,000066710	0,799
1,2045	28,0	45,133	0,000076145	1,317
1,2651	55,2	45,152	0,000076148	1,259
1,3165	41,5	44,286	0,000069997	1,410
1,5597	46,0	45,762	0,000063444	1,674
1,5994	50,4	47,726	0,000056416	1,582
1,4482	55,2	20,796	0,000048091	1,417
1,5026	60,5	25,574	0,000059102	1,794

Loomis ⁽⁴⁶¹⁾ a trouvé, pour la solution contenant 1/2 molécule par litre, à 18°, et par rapport au mercure à 40° : $k \times 10^7 = 185$.

Whetham ⁽⁴⁶²⁾ a étudié l'ionisation de l'acide sulfurique en solution diluée. La rotation magnétique des solutions a été étudiée par Forchheimer ⁽⁴⁶³⁾. La conductibilité calorifique de l'acide sulfurique a été déterminée par Beetz ⁽⁴⁶⁴⁾ et par Weber ⁽⁴⁶⁵⁾.

Il a été fourni de nombreuses tables indiquant le pourcentage en SO⁵ et SO⁴ H² des solutions d'acide sulfurique de différentes densités : Bineau, Kolb, Lunge et Isler, Lunge et Naef, Mendelejeff, Richmond ^(467 à 472). Nous ferons remarquer que les valeurs, trouvées par ces savants, ne se rapportent qu'à l'acide sulfurique pur, et que les impuretés de l'acide commercial exercent une grande influence sur sa densité; ainsi Kissling ⁽⁴⁷³⁾ a trouvé les résultats suivants :

un acide à 93,95 %	SO ⁴ H ² contenant	0 %	Az ² O ³	a pour densité :	1,8569
—	93,96	—	0,037	—	1,8586
—	93,95	—	0,251	—	1,8414

Marshall ⁽⁴⁷⁴⁾ a fait la même constatation et a trouvé que la densité de l'acide augmentait pour des quantités croissantes d'acide azotique. Ainsi, un acide sulfurique de densité : 1,8457, additionné de

0,57 pour 100 Az O³ H prend une densité : 1,8456;

7,57 pour 100 Az O³ H — : 1,8620.

La tension superficielle des solutions aqueuses d'acide sulfurique atteint son maximum pour une solution, à parties égales d'eau et d'acide; les changements de température ont une influence très faible sur cette tension pour les solutions concentrées ^(448 a).

Nous donnons ci-dessous la table classique de Lunge et Isler, et celle de Pickering, plus récente, et, d'après Richmond ⁽⁴⁷¹⁾, et Marshall ⁽⁴⁷⁴⁾ (qui

An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-60-547-1897. — ⁽⁴⁶²⁾ WHETHAM. Proc. Roy. Soc. 66-192-1900. — ⁽⁴⁶³⁾ FORCHHEIMER. Z. ph. Chem. 34-20-1900. — ⁽⁴⁶⁴⁾ BEETZ. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-7-435-1879. — ⁽⁴⁶⁵⁾ WEBER. Monatsb. der Berliner Akad. 809-1885. — ⁽⁴⁶⁷⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (3)-26-124-1849. — ^(467 a) DITMAR. Z. für Chem. P. Math., 6-1-1870. — ⁽⁴⁶⁸⁾ KOLB. Polyt. J. Dinger 209-268-1873. — ⁽⁴⁶⁹⁾ LUNGE et ISLER. Z. angew. Chem. 90-129-1890. — ⁽⁴⁷⁰⁾ MENDELEJEFF. Z. ph. Chem. 1-275-1887. — ⁽⁴⁷¹⁾ RICHMOND. J. Soc. Chem. Ind. 9-479-1890. — ⁽⁴⁷²⁾ RICHMOND. Chem. N. 69-256-1894. — ⁽⁴⁷³⁾ KISSLING. Chem. Ind. 9-137-1886. — ⁽⁴⁷⁴⁾ MARSHALL. J. Soc. Chem. Ind. 1508-1902. — ⁽⁴⁷⁶⁾ WANKLYN et ROBINSON. Proc. Roy. Soc.

l'a recalculées sous une forme plus pratique), plus exacte que la précédente.

Nous les faisons suivre d'une table permettant de préparer un acide sulfurique aqueux connu, en partant de l'acide concentré commercial.

Enfin, voici un procédé imaginé par Marshall, et qui permet d'obtenir rapidement la valeur d'un acide sulfurique concentré (⁴⁷⁶). La méthode, basée sur la contraction qui accompagne l'union de l'acide sulfurique avec l'eau, exige seulement l'emploi de vases gradués. Dans un flacon de 500 cm³, on verse 100 cm³ d'eau, puis 200 cm³ de l'acide à titrer; après refroidissement à + 15°, on mesure la contraction en versant de l'huile de vaseline placée dans une burette jusqu'au trait de 500 cm³. Voici la table qu'il reste à consulter :

SO ⁴ H ² pour 100.	Contraction en centimètres cubes.	SO ⁴ H ² pour 100.	Contraction en centimètres cubes.
98	24,1	91	15,0
97	22,6	90	13,9
96	21,2	89	12,9
95	19,8	88	12,0
94	18,5	87	11,2
95	17,3	86	10,4
92	16,1	»	»

Table de Lunge et Isler.

(Les densités sont rapportées à l'eau à + 4° et dans le vide. Acide sulfurique à 15°.)

DENSITÉ.	DEGRÉS BAUMÉ.	SO ³ 0/0.	SO ⁴ H ² 0/0.	DENSITÉ.	DEGRÉS BAUMÉ.	SO ³ 0/0.	SO ⁴ H ² 0/0.
1,000	0	0,07	0,09	1,290	32,4	51,04	58,05
1,005	0,7	0,68	0,85	1,295	32,8	51,52	58,61
1,010	1,4	1,28	1,57	1,300	33,5	51,99	59,19
1,015	2,1	1,88	2,30	1,305	33,7	52,46	59,77
1,020	2,7	2,47	3,05	1,310	34,2	52,94	60,35
1,025	3,4	3,07	3,78	1,315	34,6	53,41	60,93
1,030	4,1	3,67	4,49	1,320	35,0	53,88	61,50
1,035	4,7	4,27	5,25	1,325	35,4	54,35	62,08
1,040	5,4	4,87	5,96	1,350	35,8	54,80	62,66
1,045	6,0	5,45	6,67	1,355	36,2	55,27	63,20
1,050	6,7	6,02	7,37	1,340	36,6	55,71	63,74
1,055	7,4	6,59	8,07	1,345	37,0	56,14	64,28
1,060	8,0	7,16	8,77	1,350	37,4	56,58	64,82
1,065	8,7	7,73	9,47	1,355	37,8	57,02	65,35
1,070	9,4	8,32	10,19	1,360	38,2	57,45	65,88
1,075	10,0	8,90	10,90	1,365	38,6	57,89	66,41
1,080	10,6	9,47	11,60	1,370	39,0	58,32	66,94
1,085	11,2	10,04	12,30	1,375	39,4	58,75	67,47
1,090	11,9	10,60	12,99	1,380	39,8	59,18	68,00
1,095	12,4	11,16	13,67	1,385	40,1	59,62	68,53
1,100	13,0	11,71	14,35	1,390	40,5	60,05	69,06
1,105	13,6	12,27	15,05	1,395	40,8	60,48	69,59
1,110	14,2	12,82	15,71	1,400	41,2	60,91	70,11
1,115	14,9	13,38	16,38	1,405	41,6	61,35	70,65
1,120	15,4	13,93	17,01	1,410	42,0	61,76	71,15
1,125	16,0	14,42	17,66	1,415	42,5	62,17	71,66
1,130	16,5	14,95	18,31	1,420	42,7	62,57	72,15
1,135	17,1	15,48	18,96	1,425	43,1	62,96	72,63
1,140	17,7	16,01	19,61	1,430	43,4	63,36	73,11
1,145	18,5	16,54	20,26	1,435	43,8	63,75	73,59
1,150	18,8	17,07	20,91	1,440	44,1	64,14	74,07
1,155	19,5	17,59	21,55	1,445	44,4	64,55	74,55
1,160	19,8	18,11	22,19	1,450	44,8	64,92	75,05

DENSITÉ.	DEGRÉS BAUMÉ.	SO ³ %.	SO ⁴ H ² %.	DENSITÉ.	DEGRÉS BAUMÉ.	SO ³ %.	SO ⁴ H ² %.
1,165	20,5	18,64	22,85	1,455	45,1	45,51	55,50
1,170	20,9	19,16	23,47	1,460	45,4	45,69	55,97
1,175	21,4	19,69	24,12	1,465	45,8	46,07	56,43
1,180	22,0	20,21	24,76	1,470	46,1	46,45	56,90
1,185	22,5	20,73	25,40	1,475	46,4	46,83	57,37
1,190	23,0	21,26	26,04	1,480	46,8	47,21	57,85
1,195	23,5	21,78	26,68	1,485	47,1	47,57	58,28
1,200	24,0	22,50	27,52	1,490	47,4	47,95	58,74
1,205	24,5	22,82	27,95	1,495	47,8	48,54	59,22
1,210	25,0	23,35	28,58	1,500	48,1	48,73	59,70
1,215	25,5	23,84	29,21	1,505	48,4	49,12	60,18
1,220	26,0	24,56	29,84	1,510	48,7	49,51	60,65
1,225	26,4	24,88	30,48	1,515	49,0	50,89	61,12
1,230	26,9	25,59	31,11	1,520	49,4	50,28	61,59
1,235	27,4	25,88	31,70	1,525	49,7	50,66	62,06
1,240	27,9	26,35	32,28	1,530	50,0	51,04	62,53
1,245	28,4	26,83	32,86	1,535	50,3	51,43	63,00
1,250	28,8	27,29	33,43	1,540	50,6	51,78	63,43
1,255	29,3	27,76	34,00	1,545	50,9	52,12	63,85
1,260	29,7	28,22	34,57	1,550	51,2	52,46	64,26
1,265	30,2	28,69	35,14	1,555	51,5	52,79	64,67
1,270	30,6	29,15	35,71	1,560	51,8	53,12	65,08
1,275	31,1	29,62	36,29	1,565	52,1	53,46	65,49
1,280	31,5	30,10	36,87	1,570	52,4	53,80	65,90
1,285	32,0	30,57	37,45	1,575	52,7	54,13	66,30
1,580	55,0	54,46	66,71	1,775	65,0	68,49	83,90
1,585	55,5	54,80	67,15	1,780	65,2	68,98	84,50
1,590	55,6	55,18	67,59	1,785	65,5	69,47	85,10
1,595	55,9	55,55	68,05	1,790	65,7	69,96	85,70
1,600	54,1	55,93	68,51	1,795	64,0	70,45	86,30
1,605	54,4	56,30	68,97	1,800	64,2	70,94	86,90
1,610	54,7	56,68	69,45	1,805	64,4	71,50	87,60
1,615	55,0	57,05	69,89	1,810	64,6	72,08	88,30
1,620	55,2	57,40	70,32	1,815	64,8	72,69	89,05
1,625	55,5	57,75	70,74	1,820	65,0	73,51	90,05
1,630	55,8	58,09	71,16	1,821	73,63	90,20
1,635	56,0	58,43	71,57	1,822	65,1	73,80	90,40
1,640	56,3	58,77	71,99	1,823	73,96	90,60
1,645	56,6	59,10	72,40	1,824	65,2	74,12	90,80
1,650	56,9	59,45	72,82	1,825	74,29	91,00
1,655	57,1	59,78	73,25	1,826	65,3	74,49	91,25
1,660	57,4	60,11	73,64	1,827	74,69	91,50
1,665	57,7	60,46	74,07	1,828	65,4	74,86	91,70
1,670	57,9	60,82	74,51	1,829	75,03	91,90
1,675	58,2	61,20	74,97	1,850	75,19	92,10
1,680	58,4	61,57	75,42	1,851	65,5	75,35	92,30
1,685	58,7	61,95	75,86	1,852	75,53	92,52
1,690	58,9	62,29	76,30	1,853	65,6	75,72	92,75
1,695	59,2	62,64	76,75	1,854	75,96	93,05
1,700	59,5	63,00	77,17	1,855	65,7	76,27	93,43
1,705	59,7	63,35	77,60	1,856	76,57	93,80
1,710	60,0	63,70	78,04	1,857	76,90	94,20
1,715	60,2	64,07	78,48	1,858	65,8	77,25	94,60
1,720	60,4	64,43	78,92	1,859	77,55	95,00
1,725	60,6	64,78	79,36	1,840	65,9	78,04	95,60
1,730	60,9	65,14	79,80	1,8405	78,35	95,95
1,735	61,1	65,50	80,24	1,8410	79,19	97,00
1,740	61,4	65,86	80,68	1,8415	79,76	97,70
1,745	61,6	66,22	81,12	1,8410	80,16	98,20
1,750	61,8	66,58	81,56	1,8405	80,57	98,70
1,755	62,1	66,94	82,00	1,8400	80,98	99,20
1,760	62,3	67,30	82,44	1,8595	81,18	99,45
1,765	62,5	67,65	82,88	1,8590	81,39	99,70
1,770	62,8	68,02	83,32	1,8585	81,59	99,95

Table de Pickering recalculée par Marshall.

1^{re} colonne : densités à +15° de l'acide sulfurique; 1^{re} ligne horizontale : troisième décimale de la densité; colonnes verticales : teneur en SO²H² %.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,00	0,14	0,28	0,45	0,57	0,71	0,86	0,87	1,01	1,15	1,30
1,01	1,45	1,60	1,75	1,89	2,04	2,19	2,54	2,49	2,64	2,79
1,02	2,03	5,08	5,25	5,58	5,55	5,67	5,82	5,97	4,42	4,26
1,05	4,41	4,56	4,70	4,85	5,00	5,14	5,29	5,44	5,58	5,73
1,04	5,88	6,05	6,17	6,52	6,46	6,60	6,75	6,89	7,04	7,18
1,05	7,52	7,47	7,61	7,76	7,90	8,04	8,19	8,55	8,47	8,62
1,06	8,76	8,90	9,04	9,18	9,53	9,47	9,61	9,75	9,80	10,03
1,07	10,17	10,51	10,45	10,59	10,75	10,87	11,00	11,14	11,28	11,42
1,08	11,56	11,69	11,83	11,97	12,11	12,24	12,58	12,52	12,66	12,79
1,09	12,95	13,07	13,20	13,54	13,48	13,61	13,75	13,89	14,02	14,16
1,10	14,29	14,43	14,56	14,70	14,83	14,97	15,10	15,24	15,37	15,51
1,11	15,64	15,78	15,91	16,05	16,18	16,31	16,45	16,58	16,71	16,84
1,12	16,98	17,11	17,24	17,37	17,51	17,64	17,77	17,90	18,03	18,16
1,15	18,50	18,45	18,56	18,69	18,82	18,95	19,08	19,22	19,34	19,47
1,14	19,60	19,73	19,86	19,99	20,12	20,25	20,38	20,51	20,64	20,77
1,15	20,90	21,03	21,16	21,28	21,41	21,54	21,67	21,80	21,93	22,05
1,16	22,18	22,31	22,44	22,56	22,69	22,82	22,94	23,07	23,20	23,32
1,17	25,45	25,57	25,71	25,83	25,96	24,08	24,21	24,34	24,46	24,59
1,18	24,71	24,84	24,97	25,09	25,22	25,34	25,47	25,59	25,72	25,84
1,19	25,97	26,09	26,22	26,34	26,47	26,59	26,71	26,84	26,96	27,09
1,20	27,21	27,33	27,46	27,58	27,71	27,83	27,95	28,08	28,20	28,32
1,21	28,45	28,57	28,69	28,82	28,94	29,06	29,18	29,31	29,43	29,55
1,22	29,69	29,80	29,92	30,04	30,17	30,29	30,41	30,53	30,65	30,78
1,25	30,90	31,02	31,14	31,26	31,38	31,50	31,62	31,75	31,87	31,99
1,24	32,11	32,23	32,35	32,47	32,59	32,71	32,83	32,95	33,07	33,19
1,25	35,31	35,43	35,55	35,67	35,79	35,91	34,03	34,15	34,26	34,38
1,26	34,50	34,62	34,74	34,86	34,98	35,09	35,21	35,33	35,45	35,57
1,27	35,68	35,80	35,92	36,04	36,15	36,27	36,39	36,51	36,62	36,74
1,28	36,86	36,97	37,09	37,21	37,32	37,44	37,56	37,68	37,79	37,91
1,29	38,03	38,14	38,26	38,37	38,49	38,60	38,72	38,83	38,95	39,06
1,50	39,18	39,29	39,41	39,52	39,64	39,75	39,86	39,98	40,09	40,20
1,51	40,32	40,43	40,54	40,66	40,77	40,88	40,99	41,11	41,22	41,33
1,52	41,45	41,56	41,67	41,79	41,90	42,01	42,12	42,23	42,35	42,46
1,53	42,57	42,68	42,79	42,90	43,01	43,12	43,23	43,35	43,46	43,57
1,54	43,68	43,79	43,90	44,01	44,12	44,23	44,34	44,45	44,56	44,67
1,55	44,77	44,88	44,99	45,10	45,21	45,32	45,43	45,54	45,65	45,75
1,56	45,86	45,97	46,07	46,18	46,29	46,39	46,50	46,61	46,71	46,82
1,57	46,92	47,03	47,14	47,24	47,35	47,45	47,56	47,67	47,77	47,88
1,58	47,98	48,09	48,19	48,30	48,40	48,50	48,61	48,71	48,82	48,92
1,59	49,02	49,13	49,23	49,34	49,44	49,54	49,65	49,75	49,86	49,96
1,40	50,06	50,16	50,26	50,37	50,47	50,57	50,67	50,77	50,88	50,98
1,41	51,08	51,18	51,28	51,38	51,48	51,58	51,68	51,78	51,89	51,99
1,42	52,09	52,19	52,29	52,39	52,49	52,59	52,69	52,79	52,89	52,98
1,45	55,08	55,18	55,28	55,38	55,48	55,58	55,68	55,78	55,88	55,97
1,44	54,07	54,17	54,27	54,36	54,46	54,56	54,65	54,75	54,85	54,94
1,45	55,04	55,14	55,24	55,35	55,45	55,55	55,65	55,75	55,85	55,91
1,46	56,01	56,11	56,20	56,30	56,39	56,49	56,59	56,68	56,78	56,87
1,47	56,97	57,06	57,16	57,25	57,35	57,44	57,54	57,63	57,73	57,82
1,48	57,92	58,01	58,10	58,20	58,29	58,38	58,48	58,57	58,66	58,75
1,49	58,85	58,94	59,03	59,12	59,22	59,31	59,41	59,50	59,59	59,68
1,50	59,78	59,87	59,96	60,05	60,14	60,23	60,33	60,42	60,51	60,60
1,51	60,69	60,78	60,87	60,96	61,05	61,14	61,24	61,33	61,42	61,51
1,52	61,60	61,69	61,78	61,87	61,96	62,05	62,14	62,23	62,32	62,41
1,53	62,50	62,59	62,68	62,77	62,86	62,95	63,04	63,13	63,22	63,31
1,54	63,40	63,49	63,58	63,67	63,76	63,85	63,94	64,03	64,12	64,20
1,55	64,29	64,38	64,47	64,55	64,64	64,73	64,82	64,91	65,00	65,08
1,56	65,17	65,26	65,35	65,44	65,52	65,61	65,70	65,79	65,88	65,96
1,57	66,05	66,14	66,23	66,31	66,40	66,49	66,57	66,66	66,75	66,83

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,58	66,92	67,01	67,40	67,18	67,27	67,56	67,44	67,55	67,62	67,70
1,59	67,79	67,88	67,97	68,05	68,14	68,25	68,51	68,40	68,49	68,57
1,60	68,66	68,74	68,85	68,92	69,00	69,09	69,17	69,26	69,35	69,45
1,61	69,52	69,60	69,69	69,78	69,86	69,95	70,05	70,12	70,20	70,29
1,62	70,58	70,46	70,55	70,65	70,72	70,80	70,89	70,97	71,06	71,14
1,63	71,25	71,51	71,40	71,48	71,57	71,65	71,74	71,82	71,91	71,99
1,64	72,07	72,16	72,25	72,35	72,42	72,50	72,59	72,67	72,76	72,84
1,65	72,95	75,01	75,10	75,18	75,27	75,35	75,45	75,52	75,60	75,69
1,66	75,77	75,86	75,94	74,02	74,11	74,19	74,27	74,36	74,44	74,53
1,67	74,61	74,69	74,78	74,86	74,95	75,05	75,12	75,20	75,29	75,37
1,68	75,46	75,54	75,65	75,71	75,80	75,88	75,97	76,05	76,14	76,22
1,69	76,51	76,59	76,48	76,56	76,65	76,74	76,82	76,91	76,99	77,08
1,70	77,17	77,25	77,54	77,42	77,51	77,60	77,68	77,77	77,85	77,94
1,71	78,05	78,11	78,20	78,28	78,37	78,46	78,54	78,63	78,72	78,80
1,72	78,89	78,97	79,06	79,15	79,25	79,32	79,41	79,49	79,58	79,67
1,73	79,75	79,84	79,95	80,02	80,11	80,20	80,29	80,38	80,47	80,56
1,74	80,65	80,74	80,84	80,92	81,01	81,10	81,19	81,28	81,37	81,46
1,75	81,55	81,64	81,75	81,82	81,92	82,01	82,11	82,21	82,31	82,41
1,76	82,51	82,61	82,71	82,80	82,90	85,00	85,10	85,20	85,29	85,39
1,77	85,49	85,59	85,69	85,78	85,88	85,98	84,08	84,18	84,29	84,39
1,78	84,50	84,60	84,71	84,81	84,92	85,05	85,14	85,25	85,36	85,47
1,79	85,60	85,72	85,84	85,96	86,08	86,20	86,32	86,45	86,58	86,71
1,80	86,84	86,97	87,10	87,25	87,56	87,50	87,64	87,78	87,92	88,06
1,81	88,20	88,34	88,49	88,64	88,79	88,95	89,11	89,27	89,44	89,61
1,82	89,79	89,97	90,15	90,35	90,51	90,70	90,90	91,10	91,30	91,52
1,85	91,74	91,98	92,22	92,46	92,71	92,98	95,26	95,56	95,87	94,20
1,84	94,57	94,96	95,40	96,02	96,95	»	»	»	»	»
1,84	99,88	99,61	99,29	98,84	96,08	»	»	»	»	»
1,8442	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1,8394	100,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»

Préparation d'un acide sulfurique de densité donnée d ,

PAR MÉLANGE DE 100 PARTIES D'EAU A 15°-20°. AVEC n PARTIES D'ACIDE A 66 B° ($d=1,85$.)

n .	d .						
1	1,009	85	1,557	250	1,650	450	1,745
2	1,015	90	1,572	260	1,648	440	1,746
5	1,055	95	1,586	270	1,648	450	1,750
10	1,060	100	1,598	280	1,654	460	1,754
15	1,090	110	1,420	290	1,667	470	1,757
20	1,113	120	1,458	300	1,678	480	1,760
25	1,140	150	1,456	310	1,689	490	1,765
30	1,165	140	1,475	320	1,700	500	1,766
35	1,187	150	1,490	350	1,705	510	1,768
40	1,210	160	1,510	340	1,710	520	1,770
45	1,229	170	1,550	350	1,714	550	1,772
50	1,248	180	1,545	360	1,719	540	1,774
55	1,265	190	1,556	370	1,725	550	1,776
60	1,280	200	1,568	380	1,727	560	1,777
65	1,297	210	1,580	390	1,730	570	1,778
70	1,512	220	1,595	400	1,755	580	1,779
75	1,526	250	1,606	410	1,757	590	1,780
80	1,540	240	1,620	420	1,740	600	1,782

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques de l'acide sulfurique varient beaucoup, suivant son état de concentration; ce dernier influe non seulement sur la violence de la réaction, mais aussi sur les produits formés.

L'acide sulfurique, à l'état de vapeur, est dissocié en anhydride et vapeur d'eau. En laissant diffuser sa vapeur à travers une paroi poreuse, Wanklyn et Robinson⁽⁴⁷⁶⁾ ont isolé, d'une part, un acide très dilué, et, d'autre part, de l'acide fumant.

Au rouge blanc, la décomposition de l'acide est complète, et l'on obtient un mélange d'oxygène, d'anhydride sulfureux et d'eau⁽⁴⁷⁷⁾; certains corps facilitent cette décomposition, au point que Redwood aurait observé la formation de gaz sulfureux par la simple distillation de l'acide sulfurique dans une cornue de platine⁽⁴⁷⁸⁾.

Lorsque l'on électrolyse l'acide sulfurique, on obtient, avec l'acide concentré, de l'oxygène au pôle +, du soufre et de l'hydrogène au pôle —⁽⁴⁷⁹⁾; une solution de densité 1,35 à 1,5 fournit, avec un courant de 500 ampères, au décimètre carré, de l'acide persulfurique au pôle +⁽⁴⁸⁰⁾; un acide dilué contenant 1,075 à 1,110 pour 100 d'acide monohydraté, fournit, au pôle +, une forte quantité d'ozone s'élevant à 16 pour 100 environ de l'oxygène dégagé; il se forme, en même temps, de l'acide persulfurique⁽³⁷⁷⁾.

L'acide sulfurique est un acide très énergique, et qui déplace facilement la plupart des autres acides de leurs combinaisons; il est chassé des siennes, à haute température, par les acides minéraux moins volatils que lui, tels que les acides phosphorique, borique, silicique. Son avidité est, d'après Thomsen, 0,49 pour NaOH, 0,70 pour MgO, 0,80 pour CuO, en posant l'avidité de l'acide chlorhydrique égale à l'unité.

L'hydrogène réduit l'acide sulfurique. Warner⁽⁴⁸²⁾ a trouvé que la réduction commençait à 160°; il se dégage du gaz sulfureux.

Berthelot⁽⁴⁸³⁾ a constaté qu'en vase clos, à température ordinaire, l'acide sulfurique avait transformé en eau 75 pour 100 de l'hydrogène avec lequel il était en contact; la lumière ne semble pas influencer sur cette réaction. Après 6 heures, à 250°, tout l'hydrogène, mis en contact de l'acide sulfurique dans un tube scellé, est entré en réaction. Si l'on opère avec un mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène, on observe à froid qu'après deux mois 75 pour 100 de l'hydrogène et 30 pour 100 de l'oxygène ont disparu; à 250°, au bout de 5 heures, 5 pour 100 de l'oxygène entre en réaction et tout l'hydrogène disparaît; ceci prouve que la réaction $SO^2H^2 + H^2 = SO^2 + 2H^2O + 15,1$ calories est plus rapide que la réaction $SO^2 + O = SO^3$.

Si l'hydrogène est à l'état naissant, par exemple, lorsque l'acide sulfu-

12-507-1865. — (477) DEVILLE et DEBRAY, C. R. 51-822-1860. — (478) REDWOOD, Pharm. J. (2)-5-601-1863-1864. — (479) GEUTNER, An. Chem. Pharm. Lieb. 109-129-1859. — (480) ELMS et SCHÖNBERG, Z. Elektrotechn. 245-471-468-1895. — (481) MAC LEOD, Chem. N. 53-306-1886. — (482) WARNER, Chem. N. 28-13-1873. — (483) BERTHELOT, C. R. 125-743-1897;

rique attaque un métal, et surtout à chaud, il y a souvent formation de gaz sulfureux, d'hydrogène sulfuré et de soufre.

Lorsque les métaux sont attaqués à froid par l'acide sulfurique dilué, il se dégage de l'hydrogène; l'acide concentré de densité : 1,84 attaque à froid le zinc amalgamé avec dégagement de gaz sulfureux et d'hydrogène sulfuré ⁽⁴⁸⁴⁾. Baskerville ⁽⁴⁸⁵⁾ a observé que l'acide de densité 1,84 attaquait le cuivre même au-dessous de 0°, et dans une atmosphère d'hydrogène. Il se forme du sulfate et du sulfure de cuivre et du gaz sulfureux. Ce phénomène se produit entre les concentrations 99,2 pour 100 et 100 pour 100. Andrews a contesté ces résultats, dont Baskerville a de nouveau maintenu l'exactitude ^(485 à 487). A chaud, l'acide sulfurique concentré réagit vivement sur le cuivre, le mercure, l'argent; il se dégage du gaz sulfureux provenant de la réduction de l'acide par l'hydrogène naissant; les métalloïdes, soufre, sélénium, tellure, phosphore, arsenic et carbone, donnent de même du gaz sulfureux.

Propriétés physiologiques. — L'acide sulfurique concentré est un caustique puissant qui désorganise les tissus et surtout les muqueuses. Il exerce, en outre, une action toxique spécifique sur le sang ⁽⁴⁸⁸⁾.

Caractères et analyse. — L'acide sulfurique et les sulfates sont précipités de leur solution, même très diluée, par les sels de baryum. Le sulfate de baryum formé est insoluble dans les acides dilués; fondu avec du carbonate de soude, sur un charbon, il se réduit et la masse obtenue, placée sur une pièce d'argent et humectée d'eau, produit une tache noire de sulfure d'argent.

Applications. — (Voy. *Industrie de l'acide sulfurique*, p. 407.)

MONOHYDRATE SULFURIQUE $SO^4 H^2 = 98,08$ (S: 52,69; O: 65,26; H: 2,05)



Préparation. — On additionne l'acide pur distillé, de 5 millièmes d'anhydride, introduit, pour plus de commodité, sous forme d'acide de Nordhausen, puis on refroidit le liquide vers -10° . L'acide cristallisé est alors séparé par essorage de l'eau mère ⁽⁴⁸⁹⁾.

Propriétés physiques. — L'acide sulfurique réel forme des cristaux fusibles à $+10^\circ,5$ ⁽⁴⁸⁹⁾; fondu, il reste facilement en surfusion, même à 0°. Sa densité est alors 1,845; à 12° : 1,842; à 24° : 1,854 ⁽⁴⁸⁹⁾. à 0°: 1,857; il fume légèrement à l'air et perd déjà de l'anhydride d'une façon très nette vers 50° à 40° ; il commence à bouillir vers 290° , puis, au fur et à mesure que distille un acide fumant, le point d'ébullition

An. Ch. Ph. (7)-13-64-1898. — ⁽⁴⁸⁴⁾ WALZ. Am. Chem. J. N. S. 1-242-1879. — ⁽⁴⁸⁵⁾ BASKERVILLE. J. Am. Chem. Soc. 18-942-1896. — ⁽⁴⁸⁶⁾ BASKERVILLE et MILLER. J. Am. Chem. Soc. 19-1875-1897; Chem. N. 77-191-1898. — ⁽⁴⁸⁷⁾ ANDREWS. Am. Chem. J. 10-251-1888. — ⁽⁴⁸⁸⁾ STARKOW. Ar. Virchow. 52-464-1875. — ⁽⁴⁸⁹⁾ KOLB. Polyt. J. Dingler. 209-268-1875.

s'élève jusqu'à 538°. A ce moment, la composition du liquide qui continue à distiller est SO^4H^2 1/12 H^2O ⁽⁴⁶⁷⁾. Dittmar ^(467 a) a constaté que l'acide sulfurique réel SO^4H^2 , distillé sous pression réduite, perdait de l'eau, tandis que sous la pression ordinaire, c'est l'inverse qui a lieu.

La chaleur de formation de l'acide sulfurique réel est, d'après Thomsen ⁽³⁹⁹⁾, pour :

$\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$	$= \text{SO}^4\text{H}^2$ liquide :	21,32	calories.
$\text{S} + \text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$	—	124,56	—
$\text{S} + \text{O}^4\text{H}^2$	—	192,92	—
$\text{SO}^3 + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$	—	53,48	—
$\text{SO}^2 + \text{O}^2 + \text{H}^2$	—	121,84	—

Berthelot a trouvé pour :

$\text{S} + \text{O}^4 + \text{H}^2$	—	193,0	—
$\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$	—	21,92	—

Sa chaleur de dissolution est pour :

$\text{SO}^4\text{H}^2 + n \text{H}^2\text{O}$: 17,85 calories.
— 799	: 17,64 —
— 599	: 17,31 —
— 199	: 17,06 ⁽⁴⁶⁸⁾ —
— 99	: 16,85 —
— 49	: 16,68 —
— 19	: 16,256 —
— 9	: 14,95 —
— 5	: 13,10 —
— 5	: 11,15 —
— 2	: 9,41 —
— 1	: 6,37 —

Sa chaleur spécifique et sa chaleur moléculaire ont été déterminées par Pfaundler pour les températures de 22° à 170° :

Température.	Chaleur spécifique.	Chaleur spécifique moléculaire.
de 16 à 20°	0,5315	32,5 ⁽⁴⁸²⁾
de 22 à 80°	0,555	54,790 ⁽⁴⁹³⁾
— 90°	0,556	54,888
— 100°	0,558	55,084
— 110°	0,559	55,182
— 120°	0,560	55,280
— 150°	0,562	55,476
— 140°	0,565	55,672
— 150°	0,565	55,770
— 160°	0,567	55,966
— 170°	0,570	56,260

DIHYDRATE SULFURIQUE $\text{SO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O} = \text{SO}(\text{OH})^4$ (SO^4H^2 : 84,48; H^2O : 15,52)

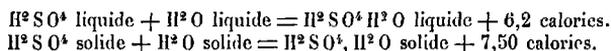
Préparation. — On obtient facilement cet hydrate en additionnant l'acide sulfurique distillé de la quantité d'eau calculée. Par refroidissement au-dessous de 0°, on obtient de grands prismes à six pans qu'on

— ⁽⁴⁶⁰⁾ DITTMAR. Z. Chem. 6-1-1870. — ^(460 bis) THOMSEN. Thermochem. Untersuch. 2-255. — ⁽⁴⁶¹⁾ BERTHELOT. C. R. 78-716-1874. — ⁽⁴⁶²⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-1555-1873. — ⁽⁴⁶³⁾ PFAUNDLER. Ber. Chem. Gesell. 3-798-1870. — ⁽⁴⁶⁴⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (3)-30-

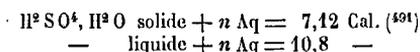
sépare par essorage de l'eau mère adhérente et que l'on sèche sur une plaque poreuse (⁴²⁹⁻⁴³¹).

Propriétés physiques. — Les auteurs ne sont pas d'accord sur le point de fusion de cet hydrate : Marignac indique $+ 8^{\circ},5$ (⁴²⁹), Jacquelin $+ 8^{\circ}$ (⁴⁹⁴), Pierre et Puchot $7^{\circ},5$ (⁴⁹⁵). D à 0° : $1,951$ (⁴⁹⁶). A l'état liquide, cet hydrate reste facilement en surfusion; sa densité, à l'état liquide et à 0° , est $1,792$ (⁴⁹⁶); $1,7585$; $1,784$ (⁴⁹⁹).

Sa chaleur de formation à partir de l'acide sulfurique H^2SO^4 est :



Sa chaleur de fusion est de $3,68$ Cal.; sa chaleur de dissolution pour :



Un mélange de 5 parties de cet hydrate, cristallisé avec 8 parties de neige, produisent un abaissement de température de $-26^{\circ},25$; avec l'hydrate liquide, on obtient $-19^{\circ},5$ (⁵⁰⁰).

Sa tension de vapeur est :

à 0°	$0^{\text{mm}},1$
50°	$0^{\text{mm}},6$ (⁵⁰¹)
$145^{\circ},3$	$54^{\text{mm}},6$
$176^{\circ},6$	254^{mm}
198°	$585^{\text{mm}},2$
$204^{\circ},5$	$711^{\text{mm}},1$ (⁵⁰²)

Chauffé, cet hydrate commence à distiller vers 205° - 210° en perdant de l'eau; peu à peu la température arrive à 358° , point d'ébullition de l'acide distillé (Graham).

TRIHYPDRATE SULFURIQUE, $\text{SO}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O} = 154,1$ ($\text{SO}^4\text{H}^2:75,15; \text{H}^2\text{O}:26,87$)

Préparation et modes de formation. — Lorsque l'on refroidit une solution d'acide sulfurique offrant aussi exactement que possible la composition $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ dans l'air liquide, on obtient une masse vitreuse amorphe qu'on laisse peu à peu se réchauffer en agitant violemment aussitôt qu'elle commence à devenir pâteuse; il se forme ainsi des cristaux d'hydrate qui, après quelques liquations et séparations des eaux mères, fondent à $-58^{\circ},9$. Un acide $\text{SO}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, refroidi à -75° avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se prend en masse aussitôt qu'on l'amorce avec un cristal de même nature (⁵⁰³).

Avant qu'on ait pu obtenir cet hydrate à l'état solide, on admettait son existence en se basant sur deux remarques : 1° l'électrolyse d'une solution diluée d'acide sulfurique fournit, dans la cellule du pôle positif,

549-1850. — (⁴⁹⁶) PIERRE et PUCHOT. Annales de Chimie et de Physique (5)-2-164-1874.
— (⁴⁹⁶) BINEAU. An. Ch. Ph. (3)-24-337-1848. — (⁴⁹⁹) WACKENRODER. Jahresb. 249-1849.
— (⁵⁰⁰) PIERRE et PUCHOT. C. R. 78-940-1874. — (⁵⁰¹) REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-15-173-1845. — (⁵⁰²) TATE. Ph. Mag. (4)-26-502-1865. — (⁵⁰³) BIRON. Journ. Soc.

un acide dont la concentration correspond à $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁰⁴⁾. 2° Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'acide sulfurique, le mélange possède un volume moindre que la somme des volumes partiels : le maximum de contraction correspondrait à $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ (Ure) et 100 vol. se réduiraient à 92^{vol},14. D'après Pickering ^(504 a), cette observation est inexacte.

Hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate est caractérisé par un point de fusion très net à $-69^{\circ},0$ ⁽⁵⁰⁵⁾.

Hydrates $\text{SO}^4\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{H}^2, 100 \text{ à } 200\text{H}^2\text{O}$. — Ces hydrates sont considérés comme vraisemblables par Mendelejeff ^(504 b). Il est à noter que ce chimiste avait admis, par suite des mêmes considérations, l'existence de l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ que Biron a plus tard obtenu cristallisé.

Sulfates. — L'acide sulfurique étant bivalent fournit deux séries de sels ; les sulfates neutres SO^4M^2 et les sulfates acides ou bisulfates SO^4MH . Il existe aussi des sulfates sur-acides peu stables, et des sulfates basiques généralement insolubles.

Les sulfates neutres sont généralement bien cristallisés et contiennent souvent de l'eau de cristallisation ; ceux des métaux lourds, à l'exception du sulfate d'argent, ont une réaction acide en solution aqueuse ; ils se combinent souvent, entre eux, en fournissant des sulfates doubles. Les sulfates de magnésium, zinc, cuivre, fer, nickel, cobalt, retiennent une molécule d'eau de cristallisation qu'ils ne perdent que vers 200° . Les sulfates alcalins sont volatils au rouge blanc sans décomposition ; ceux de magnésium, calcium, plomb, perdent dans les mêmes conditions de l'anhydride sulfurique ; ceux de baryum et de strontium ne se décomposent qu'au point de fusion du fer. Chauffés avec du charbon, les sulfates fournissent soit du sulfure (sulfates alcalins), soit un oxysulfure (sulfate manganéux), soit l'oxyde du métal (sulfates de zinc et de magnésium), soit enfin le métal, si l'oxyde est facilement réduit par la chaleur. L'hydrogène agit comme le carbone.

Les bisulfates sont dissociés à chaud avec départ d'acide sulfurique ; ceux des alcalis, chauffés avec précaution, se transforment d'abord, avec perte d'eau, en pyrosulfates.

Peroxydes sulfuriques. — La découverte de cette classe de composés est due à Berthelot ⁽⁵⁰⁵⁾ qui en étudia les principales propriétés. Leur étude est loin d'être terminée. Actuellement, les chimistes sont à peu près d'accord pour considérer comme bien définis l'anhydride S^2O^7 , et les acides $\text{HO} \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}^2\text{OH}$ et $\text{HO} \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$.

chim. Russe. 34-517 ; Chem. Centr. Bl. (2)-467-1899. — ⁽⁵⁰⁴⁾ BOURGOIN. C. R. 70-191-1870 ; B. Soc. Ch. (2)-12-453-1869. — ^(504 a) PICKERING. Chem. N. 65-14-1892. — ^(504 b) MENDELEJEFF. Z. ph. Chem. 1-273-1887. — ⁽⁵⁰⁵⁾ BERTHELOT. C. R. 86-20 et 71-1878. — ⁽⁵⁰⁶⁾ BER-

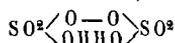
ANHYDRIDE PERSULFURIQUE $S^2 O^7 = 176,12$ (S : 36,40; O : 63,59)

Préparation. — Ce peroxyde du soufre a été découvert par Berthelot⁽⁵⁰⁵⁾ qui le prépare en soumettant, à l'action de l'effluve électrique, sous forte tension, un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène à volumes égaux.

Propriétés physiques. — L'anhydride sulfurique cristallise en aiguilles opaques, lamelles ou grains cristallins fusibles vers 0°. Sa tension de vapeur est considérable, ce qui le rend très sublimable. On peut le conserver pendant quelques jours sans altération, à basse température, mais il se décompose peu à peu en oxygène et anhydride sulfureux. A chaud, cette décomposition est immédiate. Sa chaleur de formation est pour $2SO^3 + O : -13,8$ cal. ; pour $S^2 + O^7 : +126,6$ cal. ; pour $2SO^2 + O^3 : +50,6$ cal.

Propriétés chimiques. — L'air humide décompose l'anhydride persulfurique qui dégage alors des vapeurs blanches contenant de l'acide sulfurique. Le noir de platine le détruit en mettant de l'oxygène en liberté. L'anhydride sulfureux s'oxyde, à son contact, en anhydride sulfurique ; dissous dans l'acide sulfurique concentré, il réagit sur le gaz sulfureux avec formation d'anhydrides dithionique et sulfurique $S^2 O^7 + 2SO^2 = 2SO^3 + S^2 O^5$; l'eau dissout l'anhydride persulfurique avec dégagement partiel d'oxygène et formation d'une solution qui oxyde l'iode de potassium, l'acide sulfureux, le sulfate ferreux, etc. Il est à noter que l'acide arsénieux, l'acide oxalique et l'acide chromique ne sont point oxydés par cette solution, ce qui la distingue de l'eau oxygénée.

ACIDE PERSULFURIQUE $S^2 O^8 H^2 = 194,14$ (S : 33,03; O : 65,93; H : 1,04)



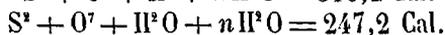
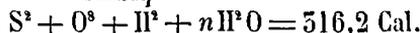
Formation. — Lorsqu'on dissout l'anhydride persulfurique dans l'eau, il est probable qu'il se forme de l'acide persulfurique par hydratation ; Berthelot a même transformé l'acide en sel de baryum soluble, mais trop instable pour qu'on puisse réussir à l'isoler de sa solution⁽⁵⁰⁷⁾. Depuis ce travail, on a donné de nouveaux modes de formation de cet acide, mais on ne l'a jamais isolé à l'état pur, par suite de sa grande instabilité. On obtient une solution d'acide persulfurique par le mélange fait, à froid, d'une solution d'eau oxygénée avec de l'acide sulfurique concentré, ou dilué de moins d'une molécule d'eau, par l'électrolyse de l'acide sulfurique concentré⁽⁵⁰⁸⁾ ; avec un acide de densité 1,35 à 1,50 et par l'emploi d'un courant de 500 ampères par décimètre carré, on obtient un rendement de 67,5 pour 100⁽⁵⁰⁸⁾. Il s'en forme dans la

THELOT. C. R. 90-331-1880. — (507) BERTHELOT. C. R. 112-1418-1891. — (508) ELBS et SCHÖN-

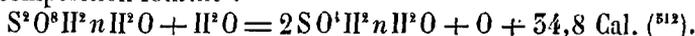
solution sulfurique des accumulateurs, et cet-acide joue un rôle important dans la marche de ces appareils ⁽⁵⁰⁰⁻⁵¹⁰⁾.

Les sels de cet acide s'obtiennent facilement par l'électrolyse des sulfates acides. Marshall ⁽⁵¹¹⁾ a obtenu le sel de potassium de cette façon, pour la première fois; on le prépare industriellement ainsi que son sel d'ammonium ⁽⁵⁰⁸⁾. Voy. t. III, p. 226.

Propriétés. — La chaleur de formation de l'acide persulfurique est, à partir du soufre rhombique :



Sa décomposition fournit :



Sa grandeur moléculaire a été déterminée indirectement par l'étude de ses sels; ils correspondent tous à $S^2O^8M^2$ ^(513 à 517).

Réactions. — En général, on emploie les sels de cet acide, et surtout celui d'ammonium qui est assez soluble dans l'eau. Chauffés, ils se transforment en sulfates avec départ d'oxygène; il en est de même lorsqu'on fait longtemps bouillir leur solution aqueuse; l'acide chlorhydrique s'oxyde avec départ de chlore; l'iodure de potassium, en solution acide, est assez lentement oxydé avec formation d'iode, et plus tard d'iodate s'il y a un grand excès de persulfate. L'acide persulfurique et ses sels ne décomposent ni l'acide permanganique, ni l'acide chromique.

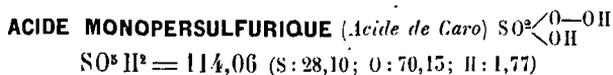
Les métaux : fer, zinc, aluminium, cadmium, magnésium, cobalt, cuivre, etc., se dissolvent sans dégagement d'hydrogène et se transforment en sulfates. L'argent se transforme, d'abord en sulfate, puis en peroxyde AgO ; le thiosulfate de baryum fournit un tétrathionate ⁽⁵¹⁸⁾. Le sesquioxyde de chrome et ses sels fournissent de l'acide chromique; les sels de manganèse laissent précipiter en solution acide, neutre ou ammoniacale, du bioxyde ⁽⁴⁹⁹⁾. On peut encore employer les persulfates comme dépolarisants à la place de l'acide azotique ou chromique; on s'en sert aussi comme oxydants dans l'analyse volumétrique. Les persulfates oxydent les matières organiques; l'alcool est transformé avec un excellent rendement en aldéhyde, le chlorhydrate d'aniline en un précipité bleu insoluble, etc. ^(519 à 521).

Lorsqu'on dissout un persulfate dans l'acide sulfurique, il se forme d'abord l'acide libre correspondant $S^2O^8H^2$; mais l'acide persulfurique étant peu stable, il se produit ensuite une hydrolyse assez rapide qui

HERR. Z. Elektrochem. und Electroch. **245**-471-468-1895. — ⁽⁵⁰⁰⁾ SCHOOP. Z. Elektrochem. und Electroch. **273**-1895. — ⁽⁵¹⁰⁾ ELBS et SCHÖNHERR. Z. Elektrochem. und Electroch. (2)-471-1895. — ⁽⁵¹¹⁾ MARSHALL. J. Chem. Soc. **59**-771-1891. — ⁽⁵¹²⁾ BERTHELOT. C. R. **114**-875-1892. — ⁽⁵¹³⁾ LÖWENHERZ. Chem. Zeit. **16**-838-1892. — ⁽⁵¹⁴⁾ BREDIG. Z. ph. Chem. **12**-250-1893. — ⁽⁵¹⁵⁾ MÖLLER. Z. ph. Chem. **12**-555-1893. — ⁽⁵¹⁶⁾ BERTHELOT. C. R. **112**-1418-1891. — ⁽⁵¹⁷⁾ LOWRY et WEST. J. Chem. Soc. **77**-950-1900. — ⁽⁵¹⁸⁾ MARSHALL. J. Soc. Chem. Ind. **16**-506-1897. — ⁽⁵¹⁹⁾ NAMIAS. L'Orosi **23**-218-1900. — ⁽⁵²⁰⁾ ELBS. Z. angew. Ch. **195**-1897. — ⁽⁵²¹⁾ MARSHALL. Proc. Roy. Soc. Edinburg. **22**-388-1896. —

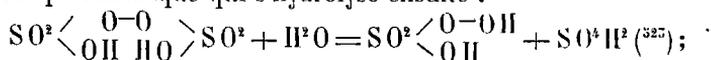
donne naissance à l'acide monopersulfurique (voy. plus bas); plus tard, l'hydrolyse se continue avec formation d'eau oxygénée et d'acide sulfurique.

La solution d'acide persulfurique se distingue de l'eau oxygénée en ce qu'elle ne décolore pas le permanganate, en solution diluée. De plus, elle ne donne pas, avec la solution sulfurique, d'acide titanique, la coloration jaune caractéristique de l'eau oxygénée. Les persulfates fournissent, avec une solution d'aniline à 2 pour 100, un précipité brun-orangé qui se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une coloration jaune, passant au violet par l'action de la chaleur. Cette réaction est caractéristique des persulfates ⁽⁵²²⁾.



L'étude de cet acide est loin d'être complète; Caro ⁽⁵²²⁾ l'a découvert en étudiant les réactions des solutions sulfuriques de persulfates; Baeyer et Villiger en ont fixé les conditions de formation et donné les réactions caractéristiques.

Formation. — On obtient une solution d'acide monopersulfurique en dissolvant, à froid, un persulfate dans l'acide sulfurique, puis en diluant la solution ⁽⁵²²⁾; il se forme encore par l'électrolyse d'une solution concentrée d'acide sulfurique ⁽⁵²²⁾; si l'acide électrolysé est de moyenne concentration (environ 1,4 de densité), il se forme tout d'abord de l'acide persulfurique qui s'hydrolyse ensuite :



il en sera de même en laissant, pendant quelques jours en contact, l'acide monopersulfurique avec de l'acide sulfurique à 40 pour 100.

Propriétés. — L'acide monopersulfurique se distingue nettement d'une part, de l'eau oxygénée en ce qu'il ne réduit pas le permanganate et ne jaunit pas l'acide titanosulfurique, et d'autre part, il diffère de l'acide persulfurique, parce qu'il met *immédiatement* l'iode en liberté dans une solution acide d'iodure de potassium ⁽⁵²⁵⁾; de plus, sa solution, neutralisée par la potasse, fournit un sel de potassium très soluble et qui ne donne aucun précipité et aucune coloration avec l'aniline ⁽⁵²⁴⁾; si l'on chauffe, il se produit du nitrosobenzène.

La solution aqueuse de cet acide s'hydrolyse lentement en fournissant de l'eau oxygénée : $\text{SO}^5 \text{H}^2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}^4 \text{H}^2 + \text{H}_2\text{O}^2$.

Le platine colloïdal agit sur ses solutions en dégagant tout l'oxygène. Slater Price ⁽⁵²⁵⁾, qui a étudié quantitativement cette réaction, y trouve

⁽⁵²²⁾ CARO, Z. angew. Chem. 845-1898; Patent-Blatt. Classe 12 i n° 110249. — ⁽⁵²⁵⁾ BAEYER et VILLIGER, Ber. Chem. Gesell. 34-855-1901. — ⁽⁵²⁴⁾ Patent-Blatt. Classe 12 i n° 105857. — ⁽⁵²⁶⁾ SLATER PRICE, Ber. Chem. Gesell. 35-291-1902. — ⁽⁵²⁶⁾ ARMSTRONG et LOWRY, Chem.

une confirmation de la formule de Baeyer et Villiger contre l'opinion de Lowry et West qui lui attribuent la formule $4\text{S}^{\text{O}^5}\text{H}^2\text{O}^2$ (⁵²⁷ et ⁵¹⁷).

Un mélange d'acide monopersulfurique et de permanganate forme, peut-être, l'oxydant le plus énergique qu'on connaisse en solution.

Nous exposons ici le résumé des études de différents auteurs, qui donnent une autre interprétation des faits observés avec les solutions sulfuriques diluées de persulfates : Armstrong et Lowry (⁵²⁶) admettent l'existence d'un acide pertétrasilfurique $4\text{S}^{\text{O}^5}\cdot\text{H}^2\text{O}^2$; d'un acide perdisulfurique $\text{S}^{\text{O}^5}\text{H}^2$ et d'un acide peranhydrosulfurique $\text{S}^2\text{O}^9\text{H}^2$ qui serait identique à l'acide monopersulfurique; la solution neutre, obtenue en saturant la solution de Caro par le carbonate de chaux, contiendrait le sel CaS^2O^9 qui se décompose facilement suivant :



Lowry et West (⁵¹⁷ et ⁵²⁷) considèrent l'acide monopersulfurique comme possédant la formule $4\text{S}^{\text{O}^5}\cdot\text{H}^2\text{O}^2$, et formé d'après :



Armstrong et Robertson (⁵²⁸) admettent l'existence de la série $\text{S}^{\text{O}^5}\text{H}^2\text{O}^2$ acide persulfurique (monopersulfurique); $2\text{S}^{\text{O}^5}\text{H}^2\text{O}^2$ acide dipersulfurique (persulfurique); $3\text{S}^{\text{O}^5}\text{H}^2\text{O}^2$ acide tripersulfurique; $4\text{S}^{\text{O}^5}\text{H}^2\text{O}^2$ acide tétrapersulfurique. Ce dernier se formerait en présence d'acide sulfurique très concentré et, par dilutions successives, on obtiendrait les acides de cette série dans l'ordre indiqué. Ces acides auraient été obtenus par Berthelot, en mélangeant de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique (⁵²⁹).

ACIDE DE CARO CONCENTRÉ

Nous plaçons, sous ce titre, l'étude du produit obtenu en traitant les persulfates par l'acide sulfurique réel $\text{S}^{\text{O}^4}\text{H}^2$ ou tout au moins à 66 B°. On obtient, en opérant à froid et avec un persulfate pulvérisé, une masse possédant une odeur qui rappelle celle du chlorure de chaux, et qui possède des propriétés toutes différentes de celles de l'acide monopersulfurique. Ce produit réduit énergiquement le permanganate de potasse pulvérisé ou en solution sulfurique concentrée; il réduit de même l'acide chromique, fournit avec les acides chlorhydrique et bromhydrique gazeux ou en solution concentrée, du chlore et du brome, mais il n'attaque pas l'acide fluorhydrique (⁵³⁰); il fournit, avec le réactif titanosulfurique, une coloration jaune, comme l'eau oxygénée (⁵³¹). Bach a supposé qu'il y avait formation d'un peroxyde d'un degré supérieur, d'autant plus que la quantité d'oxygène qu'il dégage avec le permanganate est supérieure de 1/5 au rapport $\text{M}^2\text{O}^7 : 5\text{O}$; cette manière de voir doit être abandonnée, de nouvelles expériences lui ayant montré que l'acide chromique se réduit suivant le mode normal.

⁵²⁷ N. 85-195-1902. — (⁵²⁷) Lowry et West. Proc. Chem. Soc. 16-126-1900. — (⁵²⁸) ARMSTRONG et ROBERTSON. Proc. Roy. Soc. 50-105-1892. — (⁵²⁹) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-14-545-1901. — (⁵³⁰) WEDKIND. B. Soc. Chim. (5)-27-712-1902. — (⁵³¹) BACH. Ber. Chem. Gesell.

Baeyer et Villiger⁽⁵²⁵⁾ ont admis provisoirement la présence possible d'un peroxyde S^2O^8 .

ACIDE THIOSULFURIQUE (*Acide hyposulfureux, acide dithioneux.*) $SO_2 \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{O II} \end{matrix}$
 $S^2 O^3 H^2 = 114,14$ (S: 56,18; O: 42,05; H: 1,77)

Historique. — C'est Chaussier qui, le premier, en 1799, a obtenu le thiosulfate de sodium, en cherchant à préparer du carbonate de sodium par fusion du sulfate de sodium avec du charbon. Gay-Lussac en continua l'étude en 1815, et nomma l'acide contenu dans ces sels, acide hyposulfureux.

Le nom d'acide thiosulfurique, proposé par Wagner⁽⁵⁵²⁾, rend bien compte de la constitution de cet acide et devrait d'autant plus être employé, qu'il évite la confusion facile avec l'acide hydrosulfureux de Schützenberger.

Préparation. — On n'a jamais obtenu l'acide thiosulfurique autrement qu'en solution très diluée et fort instable. Certains chimistes doutent même de son existence à l'état libre.

Rose⁽⁵⁵³⁾ affirme en avoir obtenu une solution stable diluée, par le procédé suivant : un mélange de cadmium pulvérisé, de sulfure de cadmium et de soufre, humecté d'alcool, est soumis à l'action d'une solution d'acide sulfureux; après filtration et évaporation de l'acide sulfureux en excès, on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on chasse l'excès de ce dernier gaz. On obtient ainsi une solution qui présente tous les caractères de l'acide thiosulfurique et les garde fort longtemps (5 mois environ).

Il est assez probable que Rose avait obtenu de l'acide pentathionique qui peut se former dans ces conditions.

Fluckiger a trouvé de petites quantités de cet acide dans divers échantillons de soufre; il provient de l'action de l'acide sulfureux sur le soufre : à 80°, et en vase clos, la solution d'acide sulfureux réagit sur le soufre bien divisé et fournit une notable quantité d'acide thiosulfurique⁽⁵⁵⁴⁾. Debus a contesté cette réaction qui a été discutée à nouveau par Colefax⁽⁵⁵⁵⁾. Celui-ci constate bien la formation d'un acide inférieur du soufre, mais n'est pas affirmatif sur sa nature exacte; ce pourrait être, d'après lui, un acide de la série thionique et probablement l'acide trithionique.

Modes de formation des thiosulfates. — On obtient avec facilité les thiosulfates alcalins par ébullition des solutions aqueuses de sulfites avec du soufre : $M^2 SO_3 + S = M^2 S^2 O_3$.

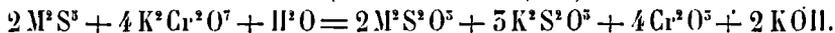
Ils se forment encore : par fusion des carbonates alcalins, des alcalis et

33-5111-1900; 34-1520-1901. — ⁽⁵⁵²⁾ ROSE, Z. anal. Ch. 1-475-4862. — ⁽⁵⁵³⁾ FLECKIGER, Jahresb. 149-1865. — ⁽⁵⁵⁴⁾ COLEFAX, Chem. N. 65-48-4892. — ⁽⁵⁵⁵⁾ HALPHEN, J. Ph. (5)-29-

des bases alcalino-terreuses, avec du soufre, ou par ébullition de leurs solutions aqueuses; il se forme en même temps des polysulfures :



Il se produit par oxydation à l'air ou sous l'influence du bichromate de potassium, des polysulfures M^2S^2 , M^2S^3 , M^2S^4 , M^2S^5 ⁽⁵³⁶⁾. Exemple :

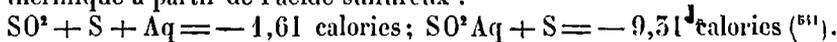


Les monosulfures fournissent aussi des thiosulfates, mais il faut oxyder leur solution par ébullition avec le bioxyde de manganèse :

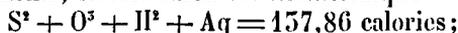


on peut aussi traiter les monosulfures ou les polysulfures par l'acide sulfureux ou les sulfites. Exemple : $2\text{M}^2\text{S} + 5\text{SO}^2 = 2\text{M}^2\text{S}^2\text{O}^5 + \text{S}$. Powel et Atkins ⁽⁵³⁸⁾ ont basé, sur cette réaction, un procédé pour la préparation en grand des thiosulfates. L'iode oxyde un mélange de sulfite et de sulfure de sodium en fournissant quantitativement du thiosulfate de sodium : $\text{Na}^2\text{S} + \text{Na}^2\text{SO}^3 + 2\text{I} = \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^5 + 2\text{NaI}$ ⁽⁵³⁹⁾; on obtient encore des thiosulfates par décomposition des hydrosulfites et des sels de la série thionique (Voy. ceux-ci). Halphen obtient des thiosulfates par électrolyse de la solution ammoniacale des sulfites alcalins ⁽⁵⁴⁰⁾.

Propriétés. — La formation de l'acide thiosulfurique est endothermique à partir de l'acide sulfureux :



A partir des éléments, sa formation est exothermique :



son oxydation en acide sulfurique est accompagnée du dégagement de 215,34 calories. Les chimistes ne sont pas encore d'accord sur les phénomènes qui se passent lorsque l'on ajoute un acide à une solution d'un thiosulfate. On a remarqué que l'addition d'un acide à une solution de thiosulfate ne provoque pas immédiatement la précipitation du soufre, aussi a-t-on pu croire que l'acide thiosulfurique existait pendant un temps très court dans cette solution. Colefax ⁽⁵⁴²⁾ a défendu cette opinion. Par contre, Hollemann ⁽⁵⁴³⁾ et Oettingen ⁽⁵⁴⁴⁾ pensent qu'au moment même où le sel est décomposé, l'acide thiosulfurique se détruit. En effet, si l'on acidule une solution de thiosulfate de sodium, puis que, sans attendre qu'elle se trouble, on la réalcalinise avant toute apparition de soufre, on observe, après quelques instants, que la solution neutralisée laisse déposer du soufre : il faut donc admettre que ce dernier était transitoirement à l'état soluble dans la liqueur, ce qui a pu faire croire à la stabilité relative de l'acide thiosulfurique. Vaubel ⁽⁵⁴⁵⁾ admet que la décomposition

571-1894. — ⁽⁵³⁶⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-275-1848. — ⁽⁵³⁷⁾ DONATH et MÜLLNER. Polyt. J. Dingler **267**-145-1888. — ⁽⁵³⁸⁾ POWEL et ATKINS. Ber. Chem. Gesell. **10**-2246-1877. — ⁽⁵³⁹⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. **7**-1157-1874. — ⁽⁵⁴⁰⁾ HALPHEN. J. Ph. (5)-**29**-371-1894. — ⁽⁵⁴¹⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **6**-1555-1875. — ⁽⁵⁴²⁾ HOLLEMAN. Z. ph. Chem. **33**-500-1900. — ⁽⁵⁴³⁾ OETTINGEN. Z. ph. Chem. **33**-1-1900. — ⁽⁵⁴⁴⁾ VAUBEL. Zed.

des thiosulfates, par les acides, se fait d'après une réaction fort compliquée dont voici les phases : $S^2O^3H^2 = H^2S + SO^5 = SO^2 + S + H^2O$;
 $2H^2S + SO^2 = 3S + 2H^2O$; $5H^2S + SO^5 = 4S + 3H^2O$.

Réaction des thiosulfates. — Les sels alcalins, chauffés à haute température, se décomposent et fournissent un mélange de sulfate et de sulfure : $4Na^2S^2O^5 = 3Na^2SO^4 + Na^2S^5$. Par ébullition prolongée de leurs solutions, il se forme du sulfate avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les thiosulfates, dont le métal est précipitable par ce dernier gaz, produisent naturellement un précipité de sulfure métallique. Les sels alcalino-terreux fournissent, par l'action de la chaleur, de l'hydrogène sulfuré et un peu de soufre; le résidu est formé d'un mélange de sulfure et de sulfate alcalino-terreux.

L'iode transforme quantitativement les thiosulfates en tétrathionates : $2M^2S^2O^5 + 2I = 2MI + M^2S^4O^6$. La solution de chlorure ferrique en fait autant, à 45°; à froid, il se fait, comme produit intermédiaire, une solution rouge d'hyposulfite ferrique. Le chlore, les hypochlorites, les permanganates, en solution alcaline, oxydent les thiosulfates et les transforment en sulfates. L'acide chromique fournit d'abord de l'acide tétrathionique, dont Longi⁽³⁴⁵⁾ a prouvé analytiquement la formation transitoire; si l'oxydant est en excès, tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, sinon il y a formation d'hydrogène sulfuré. Aarland⁽⁵⁴⁶⁾ a observé que les thiosulfates additionnés de bisulfite alcalin devenaient stables en présence d'un acide. On utilise cette propriété pour la conservation des bains de fixage en photographie.

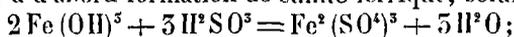
ACIDE DITHIONIQUE (*Acide hyposulfurique*) $H^2S^2O^6 = 162,14$
 (S : 59,55 ; O : 59,21 ; H : 1,25)

Préparation. — On fait passer un courant de gaz sulfureux dans de l'hydrate de sesquioxyde de fer en suspension dans de l'eau maintenue à 0°. Il se produit, d'abord, une solution rouge-brun de sulfite ferrique, qui passe rapidement au vert pâle, avec formation de dithionate et de sulfite ferreux. La liqueur, précipitée par l'eau de baryte, fournit après filtration du dithionate de baryum qu'on décompose ensuite par la quantité exacte d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter la baryte. La solution obtenue peut être évaporée à froid, dans le vide, jusqu'à la densité 1,547. Au delà, il y a décomposition de l'acide dithionique en acides sulfurique et sulfureux. La réaction est quantitative, suivant l'équation : $3SO^2 + 2Fe(OH)^3 = FeSO^5 + FeS^2O^6 + 5H^2O$ ⁽⁵⁴⁷⁻⁵⁴⁸⁾.

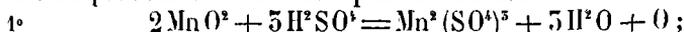
Modes de formation. — Welter et Gay-Lussac⁽⁵¹⁹⁾, qui ont découvert cet acide, le préparaient en faisant passer un courant de gaz sulfureux en présence de bioxyde de manganèse très divisé, en suspen-

Elektrotechn. — 1895. — ⁽³⁴⁵⁾ LONGI. Gazzet. ch. ital. 26-(2)-119-1896. — ⁽⁵⁴⁶⁾ AARLAND. Ar. Phot. 38-17-1897. — ⁽⁵⁴⁷⁾ GÉLIS. An. Ch. Ph. (5)-65-222-1862. — ⁽⁵⁴⁸⁾ WELTER et GAY-

sion dans l'eau glacée. La réaction qu'ils indiquaient : $MnO^2 + 2SO^2 + MnS^2O^6$ était trop simple et ne concordait pas avec les faits observés : il se forme en effet, en même temps que du dithionate, une forte quantité de sulfate manganoux, qui peut atteindre neuf fois le poids du dithionate obtenu. Aussi Spring et Bourgeois⁽³⁴⁹⁾ avaient-ils admis les deux réactions simultanées : $SO^2 + MnO^2 = MnSO^4$, favorisée par une température élevée, et $2SO^2H^2 + MnO^2 = MnS^2O^6 + H^2O$, se produisant à basse température. Gelis⁽⁵⁴⁷⁾, en étudiant l'action de l'acide sulfureux sur l'oxyde de fer hydraté, a constaté que la réaction se passait en deux phases : 1° il y a d'abord formation de sulfite ferrique, soluble en rouge :



puis 2° la solution rouge passe au vert pâle avec formation de sulfite et de dithionate ferreux : $Fe^2(SO^4)^3 = FeSO^5 + FeS^2O^6$. J. Meyer⁽⁵⁵⁰⁾ a montré qu'une réaction analogue se produit avec le bioxyde de manganèse : on peut ici admettre trois phases dans la réaction :



il a été cependant impossible de démontrer l'existence d'un manganosulfite dans la réaction, mais on peut y déceler la présence temporaire du manganosulfite. Les peroxydes de sodium, de magnésium, de plomb n'offrent pas ces réactions et ne donnent pas de dithionates. Carpenter⁽⁵⁵¹⁾ a étudié l'action du gaz sulfureux sur les sesquioxydes de fer, de manganèse, de cobalt et de nickel. L'oxyde de fer donne la quantité théorique de dithionate ; avec l'oxyde de manganèse, on n'obtient que 2/5 du rendement calculé, avec l'oxyde de cobalt 1/4, enfin le rendement est nul avec le sesquioxyde de nickel. On obtient encore des dithionates, en soumettant des solutions de sulfites à l'ébullition, en présence de bioxyde de manganèse⁽⁵⁵²⁾ ; en oxydant, par le permanganate de potassium, une solution d'acide sulfureux^(553 à 556), ou une solution d'hyposulfite⁽⁵⁵⁵⁾, ou de trithionate⁽⁵⁵⁷⁾, ou par oxydation à l'air d'une solution d'acide sulfureux ou de sulfite acide d'ammonium⁽⁵⁵⁷⁻⁵⁵⁸⁾. Rathke et Zschiesche⁽⁵⁵⁹⁾ ont observé, qu'en dissolvant du sélénium dans une solution bouillante d'un sulfite, il se forme d'abord un sélénotrithionate qui se décompose ensuite en sélénium et dithionate : $K^2S^2SeO^6 = Se + K^2S^2O^6$; il se forme, en même temps, du sulfate et de l'hyposulfite. Sokolow et Marchewski ont cru avoir obtenu du dithionate de sodium en faisant réagir une solution faible d'iode sur une solution de sulfite acide de sodium⁽⁵⁶⁰⁾.

LUSSAC. An. Ch. Ph. **10**-312-1819. — ⁽³⁴⁹⁾ SPRING et BOURGEOIS. B. Ac. Belg. (2)-**45**-151-1878. — ⁽⁵⁵⁰⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. **34**-3606-1901. — ⁽⁵⁵¹⁾ CARPENTER. Proc. Chem. Soc. **17**-212-1901. — ⁽⁵⁵²⁾ HAUER. J. prakt. Chem. **80**-229-1860. — ⁽⁵⁵³⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES. An. Ch. Ph. (3)-**55**-374-1859. — ⁽⁵⁵⁴⁾ BUIGNET. J. Pharm. Ch. (5)-**36**-122-1859. — ⁽⁵⁵⁵⁾ FORDOS et GÉLIS. J. Pharm. Ch. (5)-**36**-113-1859. — ⁽⁵⁵⁶⁾ DYMOND et HUGUES. J. Chem. Soc. **71**-514-1897; Proc. Chem. Soc. **13**-42-1897. — ⁽⁵⁵⁷⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (3)-**21**-110-1847. — ⁽⁵⁵⁸⁾ ROCHLEDER. Sitz. Akad. Wien. **22**-280-1857. — ⁽⁵⁵⁹⁾ RATHKE et ZSCHIESCHE. J. prakt. Chem. **92**-141-1864. — ⁽⁵⁶⁰⁾ SOKOLOW et MARCHLEWSKI. Ber. Chem. Gesell. **14**-2058-1880. —

Ce fait, d'abord confirmé par Otto ⁽⁵⁶¹⁾, fut ensuite contredit par Spring et Bourgeois ⁽⁵⁶²⁾, puis par Otto lui-même ⁽⁵⁶³⁾.

L'eau oxygénée fournit avec le sulfite de baryum une minime quantité de dithionate : $2\text{BaSO}^5 + \text{H}^2\text{O}^2 = \text{Ba}(\text{OH})^2 + \text{BaS}^2\text{O}^6$; avec une solution d'hyposulfite de sodium, à 55 pour 100, et en employant la quantité d'eau oxygénée indiquée dans la réaction, on obtient, en versant celle-ci dans l'hyposulfite, et en maintenant la solution neutre par addition graduelle d'un acide : $2\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}^2 = 2\text{NaOH} + \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^6$. Si l'eau oxygénée est en excès, le dithionate est oxydé en sulfate; si on laisse la solution devenir alcaline, la réaction change : $16\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^5 + 8\text{H}^2\text{O}^2 = 12\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^5 + 2\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^6 + \text{Na}^2\text{S}^4\text{O}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$.

Propriétés. — On a vu dans la préparation, qu'on ne peut obtenir l'acide dithionique qu'en solution. Sa chaleur de formation est pour : $2\text{SO}^2 + \text{O} + \text{aq}$: 68,92 calories; pour $2\text{SO}^2, \text{aq} + \text{O}$: 55,52 calories; pour $\text{S}^2 + \text{H}^2 + \text{O}^6 + \text{aq}$: 279,45 calories ⁽⁵⁶⁴⁾; pour $\text{S}^2 + \text{O}^2 + \text{aq}$: 211,08 calories; Berthelot ⁽⁵⁶⁵⁾ a trouvé pour cette même réaction : 206,8 calories.

La solution aqueuse d'acide dithionique se décompose à froid, pour une concentration atteignant la densité 1,55, ou à chaud pour toute concentration, d'après la réaction : $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6 = \text{H}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^2$. L'oxygène de l'air, ou les oxydants, la font passer à l'état d'acide sulfurique. La quantité de chaleur dégagée dans cette oxydation est de 75,74 calories ⁽⁵⁶⁶⁾. Les métaux, sodium ⁽⁵⁶⁷⁾, zinc, etc. ⁽⁵⁶⁷⁾, réduisent l'acide dithionique et fournissent, même à 0°, des sulfites.

Dithionates. — On ne connaît que les sels neutres $\text{S}^2\text{O}^6\text{M}^2$, aussi Kolbe ⁽⁵⁶⁸⁾ a-t-il cru pouvoir attribuer à l'acide dithionique la formule SO^5H . Les dithionates sont tous solubles dans l'eau; sous l'influence de la chaleur, ils dégagent du gaz sulfureux et se transforment en sulfates; les oxydants les font passer à l'état de sulfates; l'hydrogène naissant, en solution acide, fournit de l'acide sulfureux.

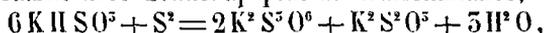
Les dithionates ont été surtout étudiés par Heeren ⁽⁵⁶⁹⁾.

ACIDE TRITHIONIQUE $\text{S}^5\text{O}^6\text{H}^2 = 194,20$ (S : 49,52; O : 49,43; H : 1,04)

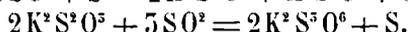
Préparation. — On ne peut obtenir cet acide qu'en solution aqueuse assez diluée, en décomposant son sel de potassium par l'acide hydrofluosilicique ⁽⁵⁷⁰⁾, l'acide tartrique, ou l'acide perchlorique ⁽⁵⁷¹⁾. Ce sel de potassium peut être lui-même préparé par les méthodes de Plessy, de Rathke ou de Chancel et Diacon. (Voir *Trithionate de potassium*, t. III, p. 124.)

⁽⁵⁶¹⁾ OTTO. *Ar. der Pharm.* **229**-171-1891. — ⁽⁵⁶²⁾ SPRING et BOURGEOIS. *B. Soc. Chim.* (5)-**6**-920-1891. — ⁽⁵⁶³⁾ OTTO. *Ar. der Pharm.* **230**-1-1892. — ⁽⁵⁶⁴⁾ NABL. *Monatsh. Chem.* **22**-757-1901. — ⁽⁵⁶⁵⁾ BERTHELOT. *C. R.* **108**-775-1889. — ⁽⁵⁶⁶⁾ THOMSEN. *Thermochem. Untersuch.* **2**-262. — ⁽⁵⁶⁷⁾ OTTO. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **147**-187-1868. — ⁽⁵⁶⁸⁾ KOLBE. *J. prakt. Chem.* **19**-484-1840. — ⁽⁵⁶⁹⁾ HEEREN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **7**-191. — ⁽⁵⁷⁰⁾ KESSLER. *An. Ph. Chem.*

Modes de formation des trithionates. — Langlois⁽³⁷¹⁾ a obtenu le trithionate de potassium en laissant digérer, à 50°, 60°, de la fleur de soufre avec une solution de sulfite acide de potassium. On sépare, par cristallisation, le trithionate du sulfate de potassium formé par sa décomposition partielle. Plessy⁽³⁷²⁾ fait réagir le gaz sulfureux sur une solution concentrée d'hyposulfite : $2S^2O^2K^2 + 5SO^2 = 2S^5O^6K^2 + S$. Partant de là, il interprète tout autrement que Langlois la réaction du bisulfite sur le soufre, et l'établit avec beaucoup plus de vraisemblance, comme suit :



et



Rathke⁽³⁷³⁾ abandonne simplement, à la cristallisation, un mélange de sulfite acide, et de thiosulfate de potassium. Chancel et Diacon⁽³⁷⁴⁾ saturent de gaz sulfureux un mélange de sulfure et de sulfite acide de potassium : $4KHSO^5 + K^2S + 4SO^2 = 5K^2S^5O^6 + 2H^2O$. Le sulfite acide de potassium se décompose spontanément, avec dépôt de soufre : $10KHSO^5 = 5K^2SO^4 + H^2S^5O^6 + 2S + 4H^2O$ ⁽³⁷⁵⁾, de même le thiosulfate de zinc, instable, se transforme en sulfure et trithionate : $2ZnS^2O^5 = ZnS + ZnS^5O^6$ ⁽³⁷⁶⁾. Il est douteux que l'iode, agissant sur le sulfite et l'hyposulfite de sodium, fournisse des trithionates⁽³⁷⁸⁻³⁷⁹⁻³⁸⁰⁾.

Propriétés. — La solution aqueuse de l'acide libre se décompose par concentration, même à basse température, en acides sulfureux et sulfurique, et en soufre. Les acides sulfurique, chlorique et iodique la détruisent vivement⁽³⁷⁰⁻³⁷¹⁾; par contre, d'autres acides rendent cette solution plus stable⁽³⁸¹⁾. Sa chaleur de formation est pour $S^3 + O^5 + Aq$ de 201,76 calories⁽³⁾; 211,4 calories⁽³⁶³⁾. L'amalgame de sodium, la soude et la potasse transforment l'acide ou ses sels en un mélange de sulfite et de thiosulfate⁽³⁸¹⁾; les sulfures alcalins forment exclusivement du thiosulfate : $K^2S^2O^6 + K^2S = 2K^2S^2O^5$ ⁽³⁷⁴⁾.

Trithionates. — On ne connaît bien que le sel de potassium. Les trithionates semblent être, en général, solubles dans l'eau, à l'exception des sels argentique, mercurieux et mercurique. Traités par le sulfate de cuivre, les trithionates alcalins fournissent, lentement à froid, rapidement à chaud, du sulfure de cuivre. Les monosulfures alcalins les transforment en hyposulfites : $S^2O^5M^2 + M^2S = 2S^2O^5M^2$. Les oxydants les font passer facilement à l'état de sulfates.

ACIDE TÉTRATHIONIQUE $S^4O^6H^2 = 226,26$ (S : 56,68; O : 42,45; H : 0,89)

Préparation. — On précipite une solution aqueuse tiède, de

Pogg. 74-250-1848. — ⁽³⁷¹⁾ LANGLOIS. C. R. 10-461-1840. — ⁽³⁷²⁾ MATTHEU-PLESSY. J. prakt. Chem. 33-548-1844. — ⁽³⁷³⁾ RATHKE. J. prakt. Chem. 95-1-1865. — ⁽³⁷⁴⁾ CHANCEL et DIACON. J. prakt. Chem. 90-55-1865. C. R. 56-710-1865. — ⁽³⁷⁵⁾ SAINT-PIERRE. C. R. 62-652-1866. — ⁽³⁷⁶⁾ FONDOS et GÉLIS. C. R. 16-1070-1845. — ⁽³⁷⁷⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 6-1108-1875. — ⁽³⁷⁸⁾ COLEFAX. Chem. N. 65-47-1892; 66-292-1892. — ⁽³⁷⁹⁾ COLEFAX. J. Chem. Soc. 61-1085-1894. — ⁽³⁸⁰⁾ SPRING. Chem. N. 65-247-1892. — ⁽³⁸¹⁾ FONDOS et GÉLIS. An. Ch. Ph. (3)-28-451-

5 parties d'acétate de plomb, par une solution également tiède de 2 parties de thiosulfate de sodium. Le précipité de thiosulfate de plomb, lavé soigneusement et encore humide, est additionné d'iode (environ une partie). La réaction : $2S^2O^5Pb + I^2 = PbI^2 + S^4O^6Pb$ fournit de l'iodure de plomb insoluble et du tétrathionate soluble. Celui-ci est additionné d'un léger excès d'acide sulfurique pour précipiter tout le plomb, puis l'excès d'acide sulfurique est enlevé par la quantité nécessaire d'eau de baryte. On peut ensuite concentrer la solution à froid dans le vide ⁽⁵⁹⁰⁾.

Modes de formation. — On peut encore obtenir le tétrathionate de plomb en oxydant le thiosulfate de plomb par le bioxyde de plomb, en présence d'acide sulfurique : $PbS^2O^5 + PbO^2 + 2H^2SO^4 = PbS^4O^6 + 2PbSO^4 + 2H^2O$ ⁽⁵⁹¹⁾. En général, presque tous les oxydants transforment les thiosulfates en tétrathionates; ainsi on peut employer : les sels ferriques, cupriques, le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium, le chlorate de potassium, en présence d'acide sulfurique ⁽⁵⁹²⁻⁵⁹⁵⁾. FORDOS et GÉLIS ⁽⁵⁹²⁾, qui ont découvert cet acide, le préparaient en passant par le sel de baryum, obtenu en traitant par l'iode, le thiosulfate de baryum tenu en suspension dans l'eau. La réaction de l'iode sur les thiosulfates est générale et se passe suivant l'équation : $2M^2S^2O^5 + 2I = 2MI + M^2S^4O^6$; il est cependant préférable de partir du sel de plomb, parce qu'on a constaté que, par l'oxydation du thiosulfate de baryum, il se produisait une faible quantité de trithionate. L'acide pentathionique s'oxyde sous l'influence du bioxyde de plomb et donne du tétrathionate : $4S^5O^6H^2 + 5PbO^2 = 5S^4O^6Pb + 4H^2O$ ⁽⁵⁹⁴⁾; la liqueur, provenant de l'action réciproque de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, et qui contient un mélange d'acides pentathionique et tétrathionique, étant saturée par une base et évaporée, fournit des cristaux de tétrathionate ⁽⁵⁹⁵⁾.

Propriétés. — On n'a pu obtenir l'acide tétrathionique qu'en solution aqueuse; elle est incolore, inodore, fortement acide. Sa chaleur de formation est : pour $S^4 + O^3 + Aq$ de 192,45 calories ⁽⁵⁹⁶⁾, 205,2 calories ⁽⁵⁹⁷⁾; pour $2SO^2 + O + S^2 + Aq$ de 50,27 calories ⁽⁵⁹⁶⁾. Diluée, elle supporte l'ébullition sans se décomposer, mais par ébullition de la solution concentrée, il y a décomposition de l'acide, avec formation d'acides sulfureux et sulfurique, et de soufre ⁽⁵⁹²⁾. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne la décomposent pas à froid; à chaud, ce dernier acide produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. Les oxydants, acide azotique, chlore, etc., transforment la solution diluée de l'acide tétrathionique en acide sulfurique; les réducteurs, l'amalgame de sodium en particulier, changent les tétrathionates en thiosulfates : $S^4O^3Na^2 + Na^2 = 2Na^2S^2O^5$ ⁽⁵⁹⁸⁾,

1850. — ⁽⁵⁹⁰⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-250-1848. — ⁽⁵⁹¹⁾ CHANCEL et DIACON. J. prakt. Chem. **90**-55-1865. — ⁽⁵⁹²⁾ FORDOS et GÉLIS. C. R. **15**-920-1842. — ⁽⁵⁹³⁾ SPRING et LÉVY. B. Ac. Belg. **42**-107-1876. — ⁽⁵⁹⁴⁾ CHANCEL et DIACON. C. R. **56**-710-1865. — ⁽⁵⁹⁵⁾ CURTIUS et HENKEL. J. prakt. Chem. **37**-157-1846. — ⁽⁵⁹⁶⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **6**-1555-1875. — ⁽⁵⁹⁷⁾ BER-

l'amalgame de potassium en excès fournit même un peu de sulfure alcalin; soumis à l'ébullition avec de la potasse, les tétrathionates fournissent un mélange de sulfite et de thiosulfate alcalins⁽⁵⁹⁹⁾. Le sulfure de potassium donne, par ébullition avec un tétrathionate, de l'hyposulfite et du soufre : $S^4 O^6 K^2 + K^2 S = 2 K^2 S^2 O^3 + S$ ⁽⁵⁹⁴⁾. Le sulfure de plomb, fraîchement précipité, attaque l'acide tétrathionique, en dégagant du gaz sulfureux, aussi ne doit-on pas, dans la préparation de cet acide, décomposer le tétrathionate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Tétrathionates. — Ces sels sont solubles dans l'eau; l'alcool les précipite de cette solution, la plupart du temps, à l'état cristallin. Leur stabilité est assez faible, bien que supérieure à celle des pentathionates. Les tétrathionates alcalins et alcalino-terreux se décomposent, à chaud, en donnant des mélanges de trithionates et de dithionates; ceux des métaux lourds fournissent dans ces conditions du sulfure et du sulfate du métal; les sels alcalins donnent, par ébullition avec un sulfure alcalin, un mélange d'hyposulfite et de polysulfure.

ACIDE PENTATHIONIQUE $S^5 O^6 H^2 = 258,52$ (S:62,05; O:37,46; H:0,78)

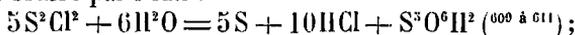
Préparation. — On fait passer un courant de gaz sulfureux dans l'eau, jusqu'à saturation; puis de l'hydrogène sulfuré, et ainsi de suite, alternativement, jusqu'à ce que la solution contienne beaucoup de soufre déposé ou en suspension; on enlève, par filtration, la plus grande partie du soufre, et la liqueur filtrée, trouble, est additionnée d'un peu de carbonate de baryte fraîchement précipité, pour enlever l'acide sulfurique formé; le soufre, qui restait encore en suspension, se trouve entraîné par le sulfate de baryum formé. La solution claire est alors concentrée au bain-marie jusqu'à la densité 1,25, et l'évaporation continuée dans le vide, à froid. On arrive ainsi jusqu'à la densité 1,6 environ⁽⁶⁰⁰⁾.

Modes de formation. — L'acide pentathionique a été découvert par Wackenroder⁽⁶⁰¹⁾, en faisant réagir ensemble l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux, comme nous l'avons dit plus haut. Cette réaction avait d'ailleurs déjà été observée par Dalton, en 1812, puis par Thomson⁽⁶⁰²⁾, mais ces deux chimistes s'étaient contentés d'observer la formation d'une liqueur acide, sans en pousser plus loin l'étude. Depuis Wackenroder, de nombreux chimistes ont repris l'étude de cette réaction: Cluzel-Schmidt⁽⁶⁰³⁾ a constaté que les deux gaz, absolument secs, ne réagissent pas l'un sur l'autre; Debus⁽⁶⁰⁴⁾, Curtius et Henkel⁽⁵⁹⁵⁾, Sobrero et Selmi⁽⁶⁰⁵⁾, Lewes⁽⁶⁰⁶⁾, ont constaté que la réaction de Wackenroder ne s'effectue pas entièrement suivant l'équation simple : $5 H^2 S + 5 S O^2 = S^5 O^6 H^2 + 4 H^2 O + 5 S$,

THELOT. C. R. 108-775-1889. — ⁽⁵⁹⁸⁾ SPRING. B. Ac. Belg. (2)-45-5-1878. — ⁽⁵⁹⁹⁾ LEWES. Ch. N. 45-184-1882. — ⁽⁶⁰⁰⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 74-249-1848. — ⁽⁶⁰¹⁾ WACKENRODER. An. Chem. Pharm. Lieb. 60-189-1846. — ⁽⁶⁰²⁾ THOMSON. Ph. Mag. 12-441-1826. — ⁽⁶⁰³⁾ CLUZEL-SCHMIDT. Z. Chem. 11-50-1875. — ⁽⁶⁰⁴⁾ DEBUS. Ch. N. 57-87-1888. — ⁽⁶⁰⁵⁾ SOBRERO et SELMI. An. Ch. Ph. (3)-28-210-1850. — ⁽⁶⁰⁶⁾ LEWES. J. Chem. Soc. 39-68-1881. —

mais qu'il se forme, en même temps, de l'acide sulfurique, de l'acide thiosulfurique et des acides tri et tétrathioniques. Ce dernier, en particulier, peut même former la majeure partie du produit de la réaction.

On peut encore préparer l'acide pentathionique, par l'action de l'acide iodhydrique et de l'iode sur le thiosulfate de plomb, suivant l'équation : $5\text{PbS}^2\text{O}^5 + 2\text{I} + 4\text{I} = \text{S}^5\text{O}^6\text{I}^2 + 5\text{PbI}^2 + \text{SO}^5$ ⁽⁶⁰⁷⁾; par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le thiosulfate de plomb ⁽⁶⁰⁸⁾; par la décomposition du chlorure de soufre par l'eau :



il s'en forme, à l'état de traces, lorsqu'on fait arriver dans un tube chauffé au rouge, un mélange de vapeur de soufre et d'eau, ou simplement en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du soufre à l'ébullition ⁽⁶¹²⁾. Risler-Beumat ^(612 bis) a dit en avoir obtenu, par dissolution du zinc dans une solution aqueuse d'acide sulfureux; peut-être ce chimiste a-t-il confondu l'hydrosulfite avec le pentathionate?

Propriétés. — L'acide pentathionique n'a été obtenu qu'à l'état de solution aqueuse concentrée; cette solution incolore, très acide, possède en même temps un goût amer; voici sa teneur en acide pour 100, suivant sa densité ⁽⁶⁰⁰⁾ :

D : 1,255.	52,1	g/100	H ² S ⁵ O ⁶
1,520.	41,8	—	—
1,475.	56	—	—
1,506.	59,6	—	—

Sa chaleur de formation est pour : $\text{S}^5 + \text{O}^6 + \text{aq}$: 185,11 calories ⁽⁶⁴¹⁾; 215,8 calories ⁽⁶⁶⁸⁾.

La solution d'acide pentathionique est stable à la température ordinaire; à l'ébullition, elle se décompose, lorsqu'elle est concentrée, et fournit de l'acide sulfurique, du gaz sulfureux, de l'hydrogène sulfuré et du soufre; les acides chlorhydrique et sulfurique, dilués, sont sans action; ce dernier, à l'état concentré, la décompose; les oxydants font passer l'acide pentathionique à l'état d'acide sulfurique ⁽⁶⁰¹⁾. Le chlore produit un dépôt de soufre, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré lorsque l'halogène n'est pas en excès.

A froid, les alcalis et les carbonates alcalins et alcalino-terreux décomposent les pentathionates en soufre et tétrathionate; à chaud, la réaction est différente et l'on obtient du soufre et un trithionate; enfin la potasse en excès et à froid les transforme suivant l'équation :



ce même réactif, à l'ébullition, fournit seulement de l'hyposulfite d'après la réaction : $2\text{S}^5\text{O}^6\text{K}^2 + 6\text{KOH} = 5\text{S}^3\text{O}^5\text{K}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$; l'amalgame de so-

⁽⁶⁰⁷⁾ TAKAMATSU et SMITH. Chem. N. 41-290-1880. — ⁽⁶⁰⁸⁾ PERSOZ. C. R. 10-575-1840. — ⁽⁶⁰⁹⁾ M. PLESSY. C. R. 21-475-1845. — ⁽⁶¹⁰⁾ PLESSY. An. Ch. Ph. (5)-20-162-1847. — ⁽⁶¹¹⁾ GRIPON. C. R. 56-1157-1865. — ⁽⁶¹²⁾ MEYERS. J. prakt. Chem. 108-123-1869; LEWES. Chem. N. 45-184-1882. — ^(612 bis) RISLER-BEUMAT. An. Ph. Chem. Pogg. 116-470-

dium les réduit avec formation de thiosulfate et plus tard de sulfure ⁽⁵⁹⁹⁾. Par ébullition avec le fer, la solution d'acide pentathionique laisse dégager de l'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se forme du sulfate et de l'hyposulfite ferreux. Le cuivre, dans les mêmes conditions, donne du sulfure de cuivre et des acides sulfureux et sulfurique ⁽⁶⁰¹⁾.

Composition et analyse. — A la suite de deux communications de Spring ⁽⁶¹⁵⁾, qui émettait des doutes sur l'existence de l'acide pentathionique, plusieurs chimistes ont repris son étude analytique et celle de ses sels. Spring, se basant sur la décomposition de l'acide pentathionique en soufre et acide tétrathionique sous l'influence des alcalis à froid, l'envisageait comme une dissolution de soufre dans une solution aqueuse de ce dernier acide. De nombreux chimistes apportèrent de nouvelles preuves confirmant l'existence de l'acide pentathionique et de ses sels : Voyez à ce sujet les travaux de Kessler ⁽⁶¹⁴⁾, Takamatsu et Smith ⁽⁶¹³⁾, Curtius ⁽⁶¹⁶⁾, Stingl et Morawski ⁽⁶¹⁷⁾, Lewes ⁽⁶¹⁸⁾ et Shaw ⁽⁶¹⁹⁾.

Fluorhydrique sulfurique (Acide fluosulfonique) $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OII} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{matrix}$. —

On le prépare en versant de l'acide fluorhydrique pur sur de l'anhydride sulfurique placé dans une petite cornue de platine refroidie par un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace; on emploie un léger excès d'acide fluorhydrique qu'on entraîne ensuite par un courant de gaz carbonique à 55° environ. La fluorhydrique sulfurique est un liquide mobile, incolore, bouillant à 162°,6 avec une légère décomposition ⁽⁶²¹⁾.

FLUORURE DE SULFURYLE $\text{SO}_2 \text{F}_2 = 102,06$ (S: 51,41; O: 51,55; F: 57,25)

Préparation. — Moissan et Lebeau l'obtiennent par union directe du gaz sulfureux, avec le fluor; on rend la réaction régulière au moyen d'un fil de platine devenu incandescent par le passage d'un courant électrique. On l'obtient aussi, mélangé d'hydrogène sulfuré, de fluorure de soufre, de fluorure de thionyle et de fluorure de silicium, en laissant brûler un courant de fluor dans l'hydrogène sulfuré humide. On en obtient même en employant ce gaz sec dans un ballon de verre, la silice fournissant l'oxygène nécessaire à sa formation.

Propriétés. — Le fluorure de sulfuryle est un gaz incolore et inodore; il se liquéfie à -52° et se solidifie à -120° . Sa tension de vapeur est 241^{mm} à -80° ; 65^{mm} à -120° . Il est soluble dans l'eau qui, à la température ordinaire, en absorbe $\frac{1}{10}$ de son volume environ. L'alcool en dissout environ 5 volumes, l'acide sulfurique ne le dissout pas. Ce

1862. — ⁽⁶¹³⁾ SPRING. An. Chem. Pharm. Lieb. **97**-116-1879; **213**-529-1882. — ⁽⁶¹⁴⁾ KESSLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **200**-256-1880. — ⁽⁶¹⁵⁾ TAKAMATSU et SMITH. J. chem. Soc. **37**-592-1880. — ⁽⁶¹⁶⁾ CURTIUS. J. prakt. Chem. (2)-**24**-225-1881. — ⁽⁶¹⁷⁾ STINGL et MORAWSKI. J. prakt. Chem. **20**-76-1879. — ⁽⁶¹⁸⁾ LEWES. J. chem. Soc. **41**-42-500-1882. — ⁽⁶¹⁹⁾ SHAW. J. chem. Soc. **43**-44-551-1885. — ⁽⁶²⁰⁾ MOISSAN et LEBEAU. C. R. **130**-1456-1900. — ⁽⁶²¹⁾ THORPE et

chlorure jouit d'une très grande stabilité : l'eau est sans action sur ce gaz, même à 150°; la potasse aqueuse le décompose en acides sulfurique et fluorhydrique. Il attaque le verre de Bohême, au rouge, en donnant du fluorure de silicium et de l'anhydride sulfurique⁽⁶²²⁾.

FLUORURE DE THIONYLE $\text{SOF}_2 = 86,06$ (S: 57,25; O: 18,59; F: 44,15)

Préparation. — On prépare un mélange de 2 molécules de fluorure d'arsenic et 5 molécules de chlorure de thionyle; on l'introduit dans des tubes par portions de 2^{cc}, puis on les scelle et l'on chauffe à 100° pendant une demi-heure environ. La réaction donne : $2\text{AsF}_3 + 5\text{SOCl}_2 = 3\text{SOF}_2 + 2\text{AsCl}_5$. Après avoir refroidi les tubes vers -80°, on les ouvre et on les laisse peu à peu se réchauffer; on recueille sur le mercure le gaz qui se dégage vers -50°. On peut purifier le produit par fractionnement, en dirigeant ce gaz dans un serpentín refroidi à -25°, qui condense le fluorure d'arsenic et le chlorure de thionyle⁽⁶²⁰⁾. (II. Moissan et P. Lebeau.)

Propriétés. — Le fluorure de thionyle est un gaz incolore, fumant à l'air et possédant l'odeur de l'oxychlorure de carbone; il est soluble dans le chlorure d'arsenic, l'éther, le benzène, l'essence de térébenthine. Liquéfié, il forme un liquide incolore bouillant à -52°. Sa densité de vapeur est normale. Il se décompose, dans un vase de verre, soit sous l'influence d'une température d'environ 400°, soit par l'étincelle d'induction, en donnant du fluorure de silicium et du gaz sulfureux. Le sodium, en fusion, l'absorbe complètement. L'eau le décompose lentement, en fournissant du gaz sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

Chlorures de l'acide sulfureux. — On n'a pas encore obtenu la chlorhydrine de l'acide sulfureux, $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$; on ne connaît que le chlorure $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

CHLORURE DE THIONYLE $\text{SOCl}_2 = 118,96$ (S: 26,95; O: 15,45; Cl: 59,60)

Historique. — Le chlorure de thionyle a été observé pour la première fois par Persoz et Bloch⁽⁶²⁵⁾ qui l'ont obtenu à l'état impur en faisant réagir le gaz sulfureux sur le pentachlorure de phosphore. Schiff, puis Carius, complétèrent l'étude de ce composé.

Préparation et modes de formation. — On l'obtient en distillant de l'anhydride sulfurique dans du tétrachlorure de soufre maintenu dans un mélange réfrigérant⁽⁶²⁴⁾. Auger et Behal⁽⁶²⁵⁾ ont donné un procédé plus commode, qui consiste à employer le bichlorure de soufre au lieu du tétrachlorure.

KIRMAN. J. chem. Soc. 61-921-1892; Z. anorg. Chem. 3-65-1892. — ⁽⁶²²⁾ MOISSAN et LEBEAU. C. R. 132-574-1901. — ⁽⁶²⁵⁾ PERSOZ et BLOCH. C. R. 28-86-1849. — ⁽⁶²⁴⁾ MICHAËLIS. Ber. Chem. Gesell. 5-929-1872. — ⁽⁶²⁵⁾ BÉHAL et AUGER. B. Soc. Ch. (2)-50-594-1888. —

Ce procédé a encore été modifié par Majert⁽⁶²⁶⁾ qui propose d'opérer sous pression, et obtient un rendement quantitatif, d'après l'équation

$$\text{SO}^2 + \text{SCl}^2 = \text{SOCl}^2 + \text{SO}^2.$$

Wurtz l'a obtenu par oxydation directe du soufre dissous dans le chlorure de soufre ou le sulfure de carbone, par l'anhydride hypochloreux, à -12° ⁽⁶²⁸⁾.

Le sulfure de carbone seul en fournit aussi dans les mêmes conditions⁽⁶²⁹⁾.

Ce chlorure se forme encore par l'action du pentachlorure de phosphore sur les sulfites, les thiosulfates, les acides iséthionique et éthylsulfurique⁽⁶³⁰⁾, les dithionates; dans l'action du trichlorure de phosphore⁽⁶³¹⁾ ou du pentachlorure de phosphore⁽⁶³²⁾ sur le chlorure de sulfuryle; de l'oxychlorure de phosphore sur le sulfite de calcium⁽⁶³⁰⁾; enfin par décomposition spontanée de l'oxytétrachlorure de soufre⁽⁶³³⁾.

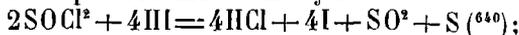
Propriétés physiques. — Le chlorure de thionyle est un liquide incolore, attaquant fortement les muqueuses, fumant à l'air. Sa densité à 0° est de 1,675. Il bout à 78° ⁽⁶³⁴⁾, 82° ⁽⁶³⁰⁾. Sa vapeur commence à se dissocier vers 150° ; à 440° elle donne une densité de vapeur correspondant à la dissociation : $4\text{SOCl}^2 = 5\text{Cl}^2 + 2\text{SO}^2 + \text{S}^2\text{Cl}^2$ ⁽⁶³⁴⁾. Son poids moléculaire, déterminé par ébullioscopie dans le benzène et dans le chloroforme, est normal⁽⁶³⁵⁾; employé comme solvant en ébullioscopie, le chlorure de thionyle agit comme ionisant⁽⁶³⁶⁾. Sa constante diélectrique est de 9,05 à 22° ⁽⁶³⁷⁾, sa chaleur de formation est de 40,8 calories; sa chaleur spécifique de $+17^\circ$ à $+60^\circ$ est 0,242 et sa chaleur de vaporisation a été trouvée égale à 54,45 calories par gramme⁽⁶³⁸⁾.

Propriétés chimiques. — La chaleur décompose le chlorure de thionyle : à 440° il fournit un mélange de gaz sulfureux, de chlore et de chlorure de soufre. L'eau froide décompose le chlorure de thionyle, avec formation de gaz sulfureux et d'acide chlorhydrique; à chaud, il se forme en même temps un peu de soufre et d'acide sulfurique⁽⁶³⁰⁻⁶³¹⁾. Les acides minéraux oxygénés fournissent des chlorhydrines ou des chlorures; ainsi, d'après Moureu, l'acide sulfurique est transformé en chlorhydrine sulfurique et chlorure de pyrosulfuryle, l'acide nitrique donne du chlorure d'azotyle, les acides phosphorique et borique, des produits de condensation chlorés⁽⁶³⁹⁾.

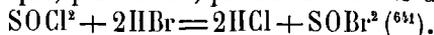
L'antimoine, en poudre, transforme le chlorure de thionyle en anhydride sulfureux et passe à l'état de pentachlorure⁽⁶⁵⁴⁾.

⁽⁶²⁶⁾ MAJERT. Patent-Blatt. Classe 12 i, n° 156870. — ⁽⁶²⁷⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 102-111-1857. — ⁽⁶²⁸⁾ WURTZ. C. R. 62-460-1866. — ⁽⁶²⁹⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 66-747-1868. — ⁽⁶³⁰⁾ CURTIS. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-505-1858; 111-95-1859. — ⁽⁶³¹⁾ MICHAËLIS. Z. Ch. (2)-6-460-1870. — ⁽⁶³²⁾ MICHAËLIS et MATTHIAS. Ber. Chem. Gesell. 6-1452-1875. — ⁽⁶³³⁾ HEUMANN et KÜCHLIN. Ber. Chem. Gesell. 16-1625-1885. — ⁽⁶³⁴⁾ ODDO. Gazzet. ch. ital. (2)-31-222-1091. — ⁽⁶³⁵⁾ WALDEN. Z. anorg. Chem. 25-209-1900. — ⁽⁶³⁷⁾ SCHLUNDT. J. of phys. Chem. 5-505-1901. — ⁽⁶³⁸⁾ OGIER. C. R. 94-82-1882. — ⁽⁶³⁹⁾ MOUREU. C. R. 119-557-1894. — ⁽⁶⁴⁰⁾ BESSON. C. R. 123-884-1896. — ⁽⁶⁴¹⁾ BESSON. C. R. 122-520-1896. —

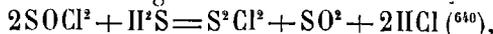
L'acide iodhydrique gazeux réagit à froid sur le chlorure de thionyle, mais il ne se forme pas d'iodure de thionyle :



l'acide bromhydrique, par contre, produit la double décomposition normale :



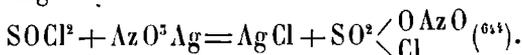
L'hydrogène sulfuré sec agit assez lentement :



puis $2\text{SOCl}_2 + 2\text{H}^2\text{S} = 4\text{HCl} + \text{SO}^2 + 5\text{S} \text{ (640 à 642)}.$

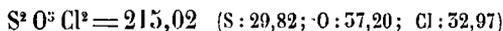
En présence de chlorure d'aluminium, cette dernière réaction s'effectue avec violence (643). Le soufre s'empare de son chlore à 180°, température à laquelle il se dissocie légèrement, et donne, comme produits finaux, du chlorure de soufre et de l'anhydride sulfureux (650-651). Le gaz ammoniac fournit, par une réaction complexe, du sulfure d'azote et des polythionates (627 à 632). Le trichlorure de phosphore décompose à chaud le chlorure de thionyle : $\text{SOCl}_2 + 3\text{PCl}_3 = \text{PCl}_5 + \text{POCl}^3 + \text{PSCl}^3 \text{ (632)}$; avec le pentasulfure de phosphore, et à 150°, on obtient de l'anhydride phosphorique et du chlorure de soufre (650-651).

L'azotate d'argent sec le transforme en chlorure nitrosulfurique :



Le chlorure de thionyle réagit sur les substances organiques comme le fait l'oxychlorure de phosphore (650-651).

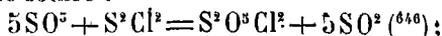
CHLORURE DE PYROSULFURYLE (*Chlorure de disulfuryle*) $\begin{matrix} \text{Cl} \diagdown \text{O} \diagup \text{Cl} \\ \text{S O}^2 \quad \text{S O}^2 \end{matrix}$



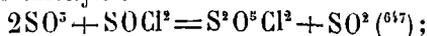
Préparation. — On pourra employer tous les modes de formation cités plus bas : les procédés qui consistent à faire réagir l'anhydride sulfurique sur le chlorure de soufre ou le perchlorure de phosphore, semblent très avantageux. Le produit brut, obtenu, doit être d'abord fractionné par distillation dans le vide, en prenant les portions bouillant vers 53° sous 15 millimètres. On l'agit alors avec du mercure, à la température ordinaire, pour lui enlever le chlore qu'il pourrait contenir, puis, après l'avoir additionné de pentachlorure de phosphore, pour détruire l'acide sulfureux et la chlorhydrine sulfurique, on le fractionne de nouveau soigneusement dans le vide. Il doit alors, s'il est bien pur, se prendre en masse cristalline lorsqu'on le refroidit vers — 50° (645).

Modes de formation. — On peut faire réagir l'anhydride sulfurique :

Sur le chlorure de soufre :

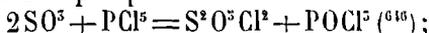


Sur le chlorure de thionyle :

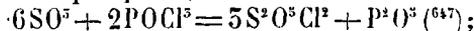


(642) PRINZ. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **223**-571-1884. — (643) RUFF. *Ber. Chem. Gesell.* **34**-1749-1901. — (644) THORPE. *J. Chem. Soc.* **41**-42-297-1882. — (645) BESSON. *C. R.* **124**-401-1897. — (646) ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* **44**-291-1858. — (647) MICHAELIS. *Z. Chem. Ph. Math.*

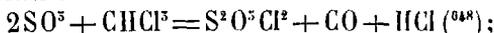
Sur le pentachlorure de phosphore :



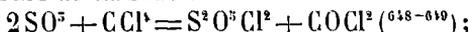
Sur l'oxychlorure de phosphore, en chauffant à 160° en tube scellé :



Sur le chloroforme :



Sur le tétrachlorure de carbone :



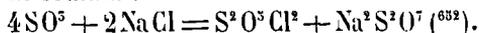
Sur l'hexachlorure de carbone :



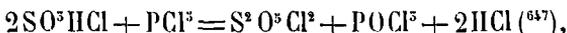
Sur le chlorure de silicium :



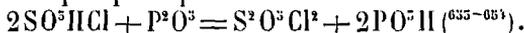
Sur le chlorure de sodium :



La chlorhydrine sulfurique réagit aussi sur le pentachlorure de phosphore :



et sur l'anhydride phosphorique :



Propriétés physiques. — La plupart des auteurs cités précédemment ont obtenu le chlorure de pyrosulfuryle souillé de chlorhydrine sulfurique, aussi les données fournies par eux sont-elles tant soit peu erronées. Konowaloff, après l'avoir soigneusement rectifié, l'a obtenu bouillant à 155° sous 752 millimètres, tandis que Rose, Michaëlis, Rosenstiehl, Ogier, indiquent des points d'ébullition variant de 140° à 150°.

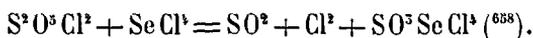
Besson (645), après l'avoir purifié comme on l'a vu plus haut, a trouvé comme constantes : PF : — 59°. PE : 145° sous 765 millimètres et 55° sous 15 millimètres. Il faut noter que ce chlorure, se décomposant légèrement à la distillation, sous la pression atmosphérique, Konowaloff n'a pu l'obtenir pur par rectification, puisqu'il n'a pas fait usage du vide; de là, probablement, la différence considérable entre le point d'ébullition donné par cet auteur et celui que donne Besson. A la température ordinaire, le chlorure de pyrosulfuryle se présente comme un liquide incolore, fumant à l'air, de densité 1,872 à 0°. Sa densité de vapeur, trouvée trop faible par Rose, Rosenstiehl et Ogier, est normale à 180°, d'après Konowaloff. Sa chaleur de formation, à l'état gazeux, à partir des éléments, est de 75,1 calories; sa chaleur spécifique moyenne entre 15° et 150° est 0,258; sa chaleur de vaporisation est de — 6,58 calories (653).

Propriétés chimiques. — Le chlorure de pyrosulfuryle se dis-

7-(2)-149-1871. — (648) ARMSTRONG. *J. prakt. Chem.* (2)-1-244-1870. — (649) SCHÜTZENBERGER. *C. R.* 69-552-1869. — (650) PREDHOMME. *B. Soc. Chim.* 14-585-1870. — (651) GUSTAVSON. *Ber. Chem. Gesell.* 5-552-1872. — (652) ROSENSTIEHL. *C. R.* 53-658-1861. — (653) BILLITZ et HEUMANN. *Ber. Chem. Gesell.* 16-485-1885. — (784) KONOWALOFF. *C. R.* 95-1284-1882. — (655) OGIER. *C. R.* 94-82-1882. — (656) HEUMANN et KÖCHLIN. *Ber. Chem. Gesell.* 16-470-1885.

socié déjà faiblement à l'ébullition sous pression normale⁽⁶³⁵⁾, et très fortement à haute température, en chlore, et en anhydrides sulfureux et sulfurique. L'eau l'hydrate sans violence, et donne la chlorhydrine sulfurique⁽⁶³⁵⁾ qui fournit immédiatement, s'il y a excès de réactif, les acides sulfurique et chlorhydrique.

Le soufre, le phosphore, l'antimoine, se transforment en chlorures^(635 à 636), le mercure l'attaque, vers 60°, en prenant son chlore et mettant en liberté les anhydrides sulfurique et sulfureux⁽⁶⁴⁵⁾; le trichlorure et le pentachlorure de phosphore donnent de l'oxychlorure de phosphore et du gaz sulfureux⁽⁶³⁷⁾; les chromates fournissent du chlorure de chrome⁽⁶³⁷⁾; l'acide bromhydrique donne un mélange de brome, d'anhydride sulfurique et sulfureux, de chlorhydrine sulfurique, d'acides sulfurique et chlorhydrique; l'acide iodhydrique réagit de même et fournit, en outre, du soufre et de l'hydrogène sulfuré; l'hydrogène sulfuré réagit comme l'acide bromhydrique et fournit de plus, à chaud, du chlorure de soufre; enfin, l'hydrogène phosphoré le réduit avec formation de sulfure de phosphore S³P⁴⁽⁶³⁵⁾; le chlorure de sélénium donne la réaction :



CHLORHYDRINE SULFURIQUE : *Acide chlorosulfurique, acide chlorohydrosulfureux.*

S O² O H Cl = S O³ H Cl = 116,52 (S : 27,51 ; O : 41,20 ; Cl : 50,42 ; H : 0,87).

Historique. — Ce corps dont l'étude a été faite surtout par Williamson⁽⁶³⁹⁾ présentait, à cette époque, un grand intérêt théorique. Il était le premier exemple d'une combinaison chimique appartenant à la fois à deux types, le type eau et le type acide chlorhydrique, réunis ensemble

par un radical diatomique $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{Cl} \rightleftharpoons \text{SO}^2 \left\langle \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{Cl}$. De là le nom de chlor-

hydrines attribué aux combinaisons appartenant à ce type mixte.

Préparation. — Il suffit de saturer de gaz chlorhydrique sec, de l'acide sulfurique de Nordhausen à teneur aussi forte que possible en anhydride, placé dans une cornue⁽⁶⁰⁰⁻⁶⁰¹⁾. Lorsque le gaz n'est plus absorbé, on procède à la distillation, et l'on rectifie ensuite le produit passant vers 158°.

Si l'on veut obtenir un produit incolore, il faudra éviter que le liquide ou les vapeurs ne viennent en contact avec les bouchons. Un appareil en verre rodé sera indispensable.

Modes de formation. — On peut aussi obtenir la chlorhydrine sulfurique en faisant passer du gaz chlorhydrique sur un mélange d'an-

— (637) ROSENSTIEHL, C. R. 53-658-1861. — (638) CLAUSNIZ, Ber. Chem. Gesell., 11-2010-1878. — (639) WILLIAMSON, Proc. Roy. Soc. 7-11-1856. — (600) BECKURTZ et OTTO, Ber. Chem. Gesell. 5-925-1872 ; 11-2058-1878. — (601) BEHREND, Ber. Chem. Gesell. 8-1004-1875. —

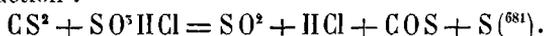
hydride phosphorique et d'acide sulfurique⁽⁶⁶²⁾; par l'action du chlore sur le gaz sulfureux humide, en présence de noir de platine chauffé au rouge⁽⁶⁶³⁾; par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxylétrachlorure de soufre⁽⁶⁶⁴⁾; en faisant réagir sur l'acide sulfurique, le chlore ou le chlorure de soufre⁽⁶⁵⁹⁾, le trichlorure de phosphore⁽⁶⁶⁵⁾, le pentachlorure de phosphore^(659 à 666), l'oxychlorure de phosphore⁽⁶⁶⁷⁾. Le chlorure de sulfuryle fournit, avec une molécule d'eau⁽⁶⁶⁷⁾, ou une molécule d'acide sulfurique⁽⁶⁶⁷⁾, la chlorhydrine sulfurique.

Propriétés physiques. — La chlorhydrine sulfurique est un liquide incolore, d'odeur piquante, fonnant à l'air; sa densité est : 1,716 à 18° et son point d'ébullition : 158°,4⁽⁶¹⁷⁾. Elle se dissocie au-dessus de son point d'ébullition; car, la densité de sa vapeur, qui est de 4,1 vers 160°⁽⁶⁶⁸⁾, tombe à 2,27 entre 180° et 216°^(666 à 670). Sa chaleur de formation est, pour $\text{SO}^2 + \text{HCl}$ de 4,14 calories; sa chaleur spécifique, entre 15 et 80° de 0,282 calories; sa chaleur latente de vaporisation de — 12,8 calories⁽⁶⁷⁰⁾.

Propriétés chimiques. — Nous avons vu que la chaleur dissocie la chlorhydrine sulfurique; la densité de vapeur, prise vers 200°, indique que la dissociation s'est effectuée suivant : $\text{SO}^2\text{HCl} = \text{SO}^2 + \text{HCl}$ ⁽⁶⁶⁶⁾; si l'on élève encore la température, il se forme en outre du chlorure de sulfuryle et de l'acide sulfurique⁽⁶⁷¹⁾ et d'après Clausnizer⁽⁶⁷²⁾, Beckurtz et Otto⁽⁶⁷³⁾, de l'anhydride sulfureux, de l'acide sulfurique et du chlore. Enfin, vers le rouge, on obtient un mélange de gaz sulfureux, de vapeur d'eau et de chlore⁽⁶⁷¹⁾. La chlorhydrine sulfurique, chauffée en tube scellé à 180°, se scinde en chlorure de sulfuryle et acide sulfurique⁽⁶⁷⁴⁾. Cette transformation, qui est presque totale à 210°⁽⁶⁷⁵⁾; a lieu déjà à 70° si la chlorhydrine est en présence d'agents catalytiques tels que le mercure, l'étain, l'antimoine ou leurs chlorures, les chlorures de platine, de cuivre, de soufre, d'iode, etc.⁽⁶⁷⁶⁾. L'eau agit violemment en donnant des acides sulfurique et chlorhydrique⁽⁶³⁹⁻⁶⁴⁷⁾; l'hydrogène sulfuré l'attaque à la température ordinaire⁽⁶⁷⁷⁾ avec formation de soufre, de chlorure de soufre et d'acide sulfurique; le soufre agit de même à chaud; il se dégage, en même temps, de l'acide chlorhydrique. Le phosphore blanc l'attaque vers 25°; la réaction devient même facilement explosive; avec le phosphore rouge, elle est plus facile à conduire, et ne se produit qu'à chaud; elle donne naissance aux acides phosphorique, sulfureux, sulfu-

⁽⁶⁶²⁾ MULLER. Ber. Chem. Gesell. 6-227-1873. — ⁽⁶⁶³⁾ RAILTON. J. chem. Soc. (2)-7-183-1869. — ⁽⁶⁶⁴⁾ BILLITZ et HEUMANN. Ber. Chem. Gesell. 16-602-1883. — ⁽⁶⁶⁵⁾ GEUTHER. Ber. Chem. Gesell. 5-925-1872. — ⁽⁶⁶⁶⁾ WILLIAMS. J. chem. Soc. (2)-7-304-1869. — ⁽⁶⁶⁷⁾ Handbuch. ODLING. 1-171. — ⁽⁶⁶⁸⁾ BAUMSTARK. An. Chem. Pharm. Lieb. 140-75-1866. — ⁽⁶⁶⁹⁾ HEUMANN et KÜCHLIN. Ber. Chem. Gesell. 16-602-1883. — ⁽⁶⁷⁰⁾ OGIER. C. R. 96-646-1885. — ⁽⁶⁷¹⁾ RUFF. Ber. Chem. Gesell. 34-3509-1901. — ⁽⁶⁷²⁾ CLAUZNIZER. Ber. Chem. Gesell. 11-2008-1878. — ⁽⁶⁷³⁾ BECKURTZ et OTTO. Ber. Chem. Gesell. 5-925-1872. — ⁽⁶⁷⁴⁾ BEHREND. Ber. Chem. Gesell. 8-1004-1875. J. prakt. Chem. (2)-15-25. — ⁽⁶⁷⁵⁾ O. RUFF. Ber. chem. Gesell. 34-5509-1901. — ⁽⁶⁷⁶⁾ Wom et RUFF. Patent-Blatt. Cl. 12 i 129862. — ⁽⁶⁷⁷⁾ PRINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 223-371-1884.

rique et chlorhydrique, et à l'oxychlorure de phosphore. L'arsenic, l'antimoine, l'étain, fournissent les chlorures : AsCl_3 , SbCl_3 , SnCl_4 ; enfin le charbon s'oxyde à haute température, avec formation d'oxyde de carbone et d'acides chlorhydrique, sulfureux et carbonique⁽⁶⁷⁸⁾. Le pentachlorure de phosphore⁽⁶⁷⁷⁾, l'anhydride phosphorique⁽⁶⁷⁹⁻⁶⁸⁰⁾ fournissent tous deux du chlorure de pyrosulfuryle. Le sulfure de carbone réagit à 100° sur la chlorhydrine sulfurique en donnant de l'oxysulfure de carbone d'après la réaction :



Parmi les sels minéraux, le chlorure de sodium réagit à basse température en donnant, avec départ d'acide chlorhydrique, le sel de sodium correspondant à la chlorhydrine : $\text{SO}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Na}^{(682)}\right.$, le sulfate de potassium fournit du pyrosulfate, avec dégagement de gaz chlorhydrique⁽⁶⁸³⁾; l'azotate de sodium réagit avec formation de chlorure d'azotyle et de sulfate acide de sodium $\text{AzO}^3\text{Na} + \text{S}^{\text{O}}\text{HCl} = \text{AzO}^2\text{Cl} + \text{S}^{\text{O}}\text{HNa}^{(684)}$; l'azotate d'argent fournit du chlorure d'argent et de l'acide nitrosulfurique $\text{SO}^2(\text{OH})(\text{AzO}^2)$ ^(678 et 685). La chlorhydrine sulfurique réagit sur de nombreux composés organiques; en général, il y a départ d'acide chlorhydrique et formation de dérivés sulfonés, ce qui prouve que l'atome de chlore est directement relié à celui de soufre^(686 à 689).

CHLORURE DE SULFURYLE : (*Acide chlorosulfurique*) $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 154,96$
(S : 25,75; O : 25,74; Cl : 52,55).

Préparation. — On obtient très facilement le chlorure de sulfuryle en faisant passer sur du camphre, placé dans un ballon, des courants simultanés de gaz sulfureux et de chlore bien secs. On aura soin de commencer par saturer le camphre de gaz sulfureux, puis de régler le passage des deux gaz de façon à ne jamais avoir de chlore en excès, pour éviter l'altération du camphre qui joue ici simplement le rôle de solvant. On refroidira le ballon pendant l'opération, puis on rectifiera le produit formé en prenant les portions bouillant vers 70°, 75°. On peut, dans cette préparation, remplacer le camphre par de l'acide formique⁽⁶⁹⁰⁾.

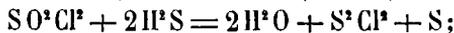
Modes de formation. — Regnault⁽⁶⁹¹⁾ qui a découvert ce chlorure, l'obtenait en exposant à la lumière solaire le mélange des deux gaz; Melsens⁽⁶⁹²⁾ a observé que l'union du chlore et du gaz sulfureux était bien plus rapide en présence de l'acide acétique ou du charbon de bois. Behrend le prépare en chauffant, en vase clos, la chlorhydrine sulfurique

— (678) HEUMANN et KÖCHLIN. Ber. Chem. Gesell. **15**-416-1882; Z. Chem. (2)-**7**-449-1871. — (679) BILLITZ et HEUMANN. Ber. Chem. Gesell. **16**-482-1885. — (680) KONOWALOFF. C. R. **96**-1146-1885. — (681) DEWAR et CRANSTON. Z. Chem. Ph. Math. **73**4-1869. — (682) MÜLLER. Ber. Chem. Gesell. **6**-227-1873. — (683) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **126**-167-1863. — (684) THORPE. J. chem. Soc. **41**-297-1882. — (685) MÜLLER. Ber. Chem. Gesell. **6**-227-1873. — (686) DE PURGOLD. Ber. Chem. Gesell. **6**-502-1873. — (687) CLAESSON. J. prakt. Chem. (2)-**19**-231-1879. — (688) BAUMSTARK. An. Ch. Ph. Lieb. **140**-75-1866. — (689) SCHULTZE. J. prakt. Chem. **23**-351-1881; **24**-168-1881. — (691) REGNAULT. An. Ch. Ph. **69**-470-1838. —

à 180° pendant 14 heures environ⁽⁶⁹⁵⁾. Enfin Gustavson⁽⁶⁹¹⁾ l'a obtenu en chauffant à 120°, en tube scellé, du chlorure de bore et de l'anhydride sulfurique : $2 \text{B Cl}^2 + 4 \text{S O}^2 = 3 \text{S O}^2 \text{Cl}^2 + \text{B}^2 \text{O}^3 . \text{S O}^2$. Michaëlis⁽⁶⁹³⁾ a prouvé que la réaction du pentachlorure de phosphore, sur l'anhydride sulfurique, ou sur le sulfate de plomb, n'en fournit pas, malgré les indications de Williamson⁽⁶⁹⁶⁾, de Schiff⁽⁶⁹⁷⁾ et de Carius⁽⁶⁹⁷⁾.

Propriétés physiques. — Le chlorure de sulfuryle est un liquide incolore, fumant à l'air. Sa densité à 0° est 1,7045; à 10° : 1,6888; à 20° : 1,6711. Son point d'ébullition a été fixé à 69°,2^(697 bis); d'après Behrend 70°,5⁽⁶⁹⁸⁾ et Ogier 69°,9⁽⁶⁹⁹⁾. Sa densité de vapeur, normale jusqu'à 180°, diminue graduellement et indique, à 440°, une dissociation totale en chlore et gaz sulfureux⁽⁷⁰⁰⁾. La chaleur de formation du chlorure de sulfuryle à partir des éléments est de 82,54 calories⁽⁶⁹⁹⁾; 89,78⁽⁷⁰¹⁾; à partir de l'anhydride sulfureux, elle est de 18,7 calories. Sa chaleur spécifique, prise entre 15° et 65°, est 0,255, et sa chaleur latente de vaporisation est de 52,4 calories pour 1 gramme. La constante diélectrique est de 9,15 à 22°^(701 a). Employé comme solvant, il agit comme ionisant⁽⁶⁹⁶⁾.

Propriétés chimiques. — L'eau décompose le chlorure de sulfuryle en fournissant d'abord la chlorhydrine qui, par un excès d'eau, donne des acides sulfurique et chlorhydrique. Cette réaction, avec $n \text{H}^2 \text{O}$, dégage 62,9 calories⁽⁷⁰¹⁾. Baeyer et Villiger^(701 s) ont observé que le chlorure de sulfuryle fournit, avec l'eau à 0°, un hydrate cristallisé assez stable à 0° et se dissociant à la température ordinaire en eau et chlorure de sulfuryle. Sa formule serait $\text{S O}^2 \text{Cl}^2, 15 \text{H}^2 \text{O}$. Il ne réagit pas sur le bicarbonate de sodium, à froid. Carrara^(701 4) n'a pu reproduire cet hydrate, et nie son existence, soit à l'état solide, soit à l'état dissous. L'hydrogène sulfuré réagit suivant les équations : $\text{S O}^2 \text{Cl}^2 + \text{H}^2 \text{S} = 2 \text{HCl} + \text{S O}^2 + \text{S}$
et :

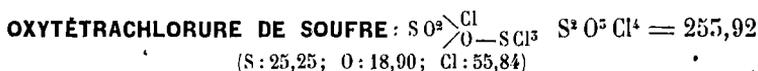
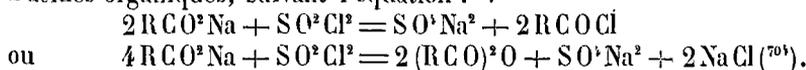


les acides bromhydrique et iodhydrique réagissent violemment, à froid, avec formation de brome ou d'iode et de gaz sulfureux^(701 5). Le soufre attaque le chlorure de sulfuryle vers 200°; mais, en présence de chlorure d'aluminium, l'action a lieu à la température ordinaire, avec formation de proto- et de bichlorure de soufre. De même, l'iode en présence du chlorure d'aluminium le décompose facilement : $\text{S O}^2 \text{Cl}^2 + 2 \text{I} = 2 \text{ICl} + \text{S O}^2$, et : $3 \text{S O}^2 \text{Cl}^2 + 2 \text{I} = 2 \text{ICl}^3 + 3 \text{S O}^2$ ^(701 6).

Le phosphore amorphe, l'arsenic et l'antimoine sont convertis en chlo-

(692) MELSENS. C. R. 76-92-1875. — (693) BEHREND. Ber. Chem. Gesell. 8-1004-1875. — (694) GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 6-9-1873. — (695) MICHAËLIS. Jenaische Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften 6-235 et 292. — (696) WILLIAMSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 92-242-1854. — (697) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-291-1858. — (697 bis) PAWLESKI. Ber. Chem. Gesell. 30-765-1897. — (698) BEHREND. J. prakt. Chem. (2)-15-23-1877. — (699) OGIER. C. R. 94-82-1882. — (700) HEUMANN et KÜCHLIN. Ber. Chem. Gesell. 16-602-1885. — (701) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-2613-1885. — (701 a) SCHLUNDT. J. of phys. Chem. 5-505-1901. — (701 b) BAEYER et VILLIGER. Ber. Chem. Gesell. 34-756-1901. — (701 c) CARRARA. Atti. Reale Acad. Lincei Roma (5)-8-1-190 Gazzet. ch. Ital. (1)-31-450-1901. — (701 d) BESSON. C. R. 122-467-1896. — (701 e) RUFF.

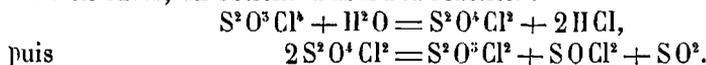
rures, avec départ de gaz sulfureux; le trichlorure de phosphore fournit du chlorure de thionyle et de l'oxychlorure de phosphore; l'ammoniaque réagit, d'après Rose, avec formation de sel ammoniac et de sulfamate d'ammoniaque⁽⁷⁰²⁾. Regnault⁽⁷⁰⁵⁾ admet qu'il se forme de la sulfamide. Le chlorure de sulfuryle réagit sur les substances organiques presque toujours comme chlorurant. Il y a substitution d'un atome de chlore à un d'hydrogène qui part à l'état d'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se forme de l'anhydride sulfureux. On en a breveté l'emploi pour la préparation des chlorures et des anhydrides d'acides avec les sels d'acides organiques, suivant l'équation :



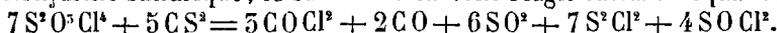
Ogier a décrit sous ce titre un composé auquel il a attribué la formule $\text{S}^2 \text{O Cl}^4$, et qu'il aurait obtenu par la réaction $2 \text{S O Cl}^2 + \text{S}^2 \text{Cl}^2 + \text{Cl}^2 = 2 \text{S}^2 \text{O Cl}^4$ ⁽⁷⁰⁵⁾. L'étude de ce chlorure, reprise par Knoll⁽⁷⁰⁶⁾, a montré qu'il n'était qu'un mélange de chlorure de soufre, chlorure de thionyle et chlorure de sulfuryle. Nous étudierons ici le composé $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Cl}^4$.

Préparation. — Ce composé a été d'abord signalé par Millon⁽⁷⁰⁷⁾ et nommé chlorure de soufre cristallisé. On le prépare par la méthode de Michaëlis et Schifferdecker⁽⁷⁰⁸⁾ en saturant de chlore, à -18° , un mélange de chlorure de soufre et de chlorhydrine sulfurique; la liqueur se solidifie peu à peu: on la laisse revenir à la température ordinaire et chasse l'excès de chlore par un courant de gaz carbonique.

Propriétés. — A l'état pur, c'est une masse incolore, cristalline, fusible à 57° , facilement décomposée par la chaleur d'après la réaction : $4 \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Cl}^4 = \text{S}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^2 + 5 \text{S O Cl}^2 + 4 \text{Cl} + \text{S O}^2$ ⁽⁶⁵³⁾; il suffit même de l'abandonner à elle-même, à la température ordinaire, pour la voir se décomposer lentement en chlorure de thionyle et chlorure de sulfuryle⁽⁶⁵³⁾. L'eau décompose facilement l'oxytétrachlorure de soufre; si ce dernier reste en excès, on obtient d'abord la réaction :



Avec beaucoup d'eau, il y a décomposition de ces chlorures avec formation des acides correspondants, sulfurique, sulfureux et chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré réagit énergiquement avec formation de chlorhydrine sulfurique; le sulfure de carbone réagit suivant l'équation :

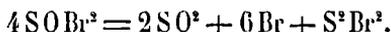


Ber. Chem. Gesell. **34**-1749-1901. — ⁽⁷⁰²⁾ ROSE. An. Ch. Ph. Pogg. **33**-255-1854; **42**-415-1837; **61**-397-1844. — ⁽⁷⁰³⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. **69**-170-1858. — ⁽⁷⁰⁴⁾ Verein für chemische Ind. Frankfurt. Patent-Blatt. N. 65593. — ⁽⁷⁰⁵⁾ OGIER. C. R. **94**-446-1882. — ⁽⁷⁰⁶⁾ KNOLL. Ber. Chem. Gesell. **31**-2183-1898. — ⁽⁷⁰⁷⁾ MILLON. C. R. **6**-207-1858. — ⁽⁷⁰⁸⁾ MICHAËLIS et SCHIFFERDECKER.

BROMURE DE THIONYLE $\text{SOBr}^2 = 207,98$ (S : 15,41 ; O : 7,69 ; Br : 76,90)

Préparation. — On l'obtient par l'action du bromure de sodium sur le chlorure de thionyle⁽⁷⁰⁰⁾ ; il se forme aussi, mélangé de chlorobromure de thionyle, par l'action du gaz bromhydrique sur le chlorure de thionyle⁽⁷¹⁰⁾, ou par l'action du bromure d'aluminium sur ce même chlorure⁽⁷¹¹⁾.

Propriétés. — Le bromure de thionyle est un liquide jaune orangé, de densité : 2,61 à 0° ; point de fusion : — 50° ; point d'ébullition : 68° sous 40^{mm}⁽⁷¹¹⁾. Chauffé à 150° en tube scellé, il se décompose suivant l'équation :



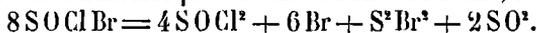
Le mercure lui enlève son brome, avec formation de soufre et de gaz sulfureux.

CHLOROBROMURE DE THIONYLE $\text{SOClBr} = 165,47$

(S : 19,61 ; O : 9,78 ; Cl : 21,68 ; Br : 48,91)

Préparation. — On l'obtient, suivant Besson⁽⁷¹⁰⁾, par l'action du gaz bromhydrique sur le chlorure de thionyle, en même temps que du bromure de thionyle ; les deux produits sont ensuite séparés par distillation fractionnée.

Propriétés. — Le chlorobromure de thionyle est un liquide jauné clair, de densité : 2,51 à 0°. Point d'ébullition : 115° ; il subit par ébullition une légère décomposition. Instable déjà à la température ordinaire, il se décompose totalement lorsqu'on le chauffe en tube scellé, et fournit alors :



L'eau le décompose rapidement en acides sulfureux, chlorhydrique et bromhydrique ; le mercure l'attaque, s'empare du brome et fournit du chlorure de thionyle, du gaz sulfureux et du soufre.

V, AUGER,

Chef de Travaux
à l'Institut de chimie appliquée
de l'Université de Paris.

FERDECKER, An. Chem. Pharm. Lieb. **170**-22-1875. — ⁽⁷⁰⁰⁾ HARTOG et SMS. Chem. N. **67**-82-1895. — ⁽⁷¹⁰⁾ BESSON. C. R. **122**-520-1896. — ⁽⁷¹¹⁾ BESSON. C. R. **123**-884-1896.

INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique existe, dans la nature, combiné avec des oxydes métalliques tels que la chaux, la baryte, la strontiane, le fer, le plomb, etc. Il est rare qu'on le trouve à l'état de liberté dissous dans l'eau. Cependant, certaines rivières en renferment. Boussingault a signalé un torrent des Cordillères qui charrie 17 millions de kilogrammes d'acide sulfurique par an.

La production annuelle de l'acide sulfurique, qui s'accroît chaque jour, doit dépasser actuellement 2 millions de tonnes pour l'Europe seulement.

D'après Hasenclaver, l'Allemagne produisait, en 1897, 845 582 tonnes d'acide à 66°.

La France atteint à peu près le même chiffre, mais il est relatif à de l'acide moins concentré, sans doute à cause de l'industrie des superphosphates qui en absorbe de grandes quantités.

Historique. — On trouve l'acide sulfurique mentionné au VIII^e siècle par l'arabe Geber qui parle d'un *spiritus* que l'on peut dégager de l'alun et qui est capable de dissoudre les métaux.

Basile Valentin, en 1250, indique, dans son livre intitulé *l'Apocalypse chimique*, une préparation consistant à traiter le sulfate de fer par le sable, et, dans le *char triomphal de l'antimoine*, il montre que la combustion du soufre, mêlé de salpêtre, donne naissance à un produit possédant les propriétés de l'acide sulfurique. Il obtenait, dans les deux cas, le même composé, ce qui fut démontré par Libavius en 1595. La première préparation industrielle date de 1666; elle a été réalisée par Lemery et Lefèvre. Ils se servaient également du salpêtre.

L'invention des chambres de plomb est due à Roebuck, de Birmingham (1746). Le prix de revient de l'acide, préparé en 1796, dans les usines de Glasgow, était de 800 francs la tonne, et le prix de vente de 1520 francs.

Vers la même époque (1774), De la Folie imagina d'introduire la vapeur d'eau dans les chambres de plomb et, en 1793, Clément et Désormes montrèrent que l'oxydation du gaz sulfureux a lieu, pour les 9/10, aux dépens de l'air, et que les composés du nitre ne servent que d'intermédiaires. C'était là, au point de vue théorique, la première découverte importante sur ce sujet.

Michel Perret, en 1837, est parvenu à remplacer la combustion du soufre par celle des pyrites de fer pour produire le gaz sulfureux, réali-

[C. CHABRIÉ.]

sant, par là, une véritable révolution économique dans l'industrie qui nous occupe.

En 1855, Gay-Lussac a établi à Chauny, dans la belle soufrière de la Société de Saint-Gobain, la fameuse tour qui porte son nom et qui fonctionne, encore aujourd'hui, avec l'aide d'autres tours semblables disposées à côté d'elle. Le système de condensation de l'acide le long des chambres de plomb, qui permet de suivre la marche de la fabrication, est dû à Scheurer-Kestner, qui l'établit dans son usine de Thann (Alsace).

C'est en 1861 que Glover a fait construire à Newcastle sa tour de concentration dont nous verrons l'usage plus loin.

Enfin, dans les vingt-cinq dernières années écoulées, de nombreux perfectionnements ont été imaginés. L'industrie de l'acide sulfurique est peut-être sur le point d'être transformée complètement. Nous étudierons les innovations de la période contemporaine, en décrivant les diverses parties de la fabrication. (Voir Lunge, édition française, Masson et C^{ie}.)

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ ORDINAIRE

L'acide sulfurique se prépare en oxydant le gaz sulfureux produit par la combustion du soufre ou surtout des pyrites au moyen des oxydes supérieurs de l'azote qui sont réduits, mais que l'air ramène facilement à l'état d'oxydes supérieurs.

On peut aussi oxyder le gaz sulfureux, par l'air, en présence d'amiante platinée ou de tout autre corps capable de condenser les gaz.

En fait, c'est toujours l'oxygène de l'air qui est fixé sur le gaz sulfureux, mais l'agent, qui provoque la combinaison, est un réactif chimique dans le premier cas, et un réactif physique dans le second.

Comme la plus grande quantité d'acide sulfurique ordinaire, c'est-à-dire ne contenant pas d'anhydride, est encore préparée par l'action des composés nitrés, nous exposerons d'abord sous le nom de fabrication de l'acide ordinaire le procédé classique des chambres de plomb, puis, dans une autre partie de ce chapitre, nous traiterons de la fabrication de l'anhydride sulfurique et des acides renfermant de l'anhydride en insistant, spécialement, sur les procédés modernes qui ont permis de combiner, par action de contact, l'anhydride sulfureux avec l'oxygène de l'air.

En réalité, l'on peut préparer de l'acide hydraté en mouillant de l'anhydride ou un acide riche en anhydride, mais il est clair que, dans l'exposé, il sera préférable d'examiner successivement les deux méthodes connues sous le nom de procédé des *chambres de plomb* et de *procédé de contact*.

Matières premières employées pour fabriquer l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. — 1^o SOUFRE. —

Nous ne rappellerons pas les méthodes d'extraction du soufre usitées en Italie sous le nom de *procédé des calcarones* (voy. p. 355); qu'il suffise d'attirer l'attention sur l'action nuisible du sulfate de chaux dans cette opération à cause de la propriété du soufre de donner, avec ce sel, du gaz sulfureux qui s'échappe et du sulfure de calcium. C'est ce qui a donné naissance à l'expression « le gypse mange le soufre ».

Dans la Romagne on a longtemps distillé le minerai dans des fours (calcarelles) qui ont été transformés en cylindres de fer à Swoscowice, en Galicie, où se trouve un dépôt de soufre qui avait 25 kilomètres carrés. Aujourd'hui, on divise le minerai en roche et en menu. La roche est extraite par fusion, en la soumettant à une température de 140-150°, au moyen de vapeur d'eau, et le soufre du menu en est retiré, par épuisement au moyen du sulfure de carbone.

On trouve du soufre en Amérique (district de Humboldt), au Chili (à Chillan), en Islande, en France (à Florac et près d'Apt). Les gisements naturels sont loin d'être tous exploités.

En Bohême, le soufre est obtenu par distillation des pyrites dans des cylindres de terre. Chaque four contient 7 rangées de 3 cornues. Le résidu de la distillation est un sulfure, répondant assez bien à la formule Fe^7S^8 qu'on transforme en sulfate par oxydation à l'air, et qu'on sépare, par lavage, des matières insolubles qui l'accompagnent.

Il est important de ne pas soumettre à la distillation des pyrites contenant des sulfates ou de l'eau, ce qui produirait de l'acide sulfurique.

2° PYRITE. — La pyrite de fer est ou blanche ou jaune. La pyrite blanche, cristallisée en prismes rhomboïdaux droits, s'effleurit; la pyrite jaune, cubique, ne présente pas cette propriété. La pyrite cuivreuse $FeCuS^2$, clinorhombique, accompagne souvent la pyrite jaune.

Si le prix du soufre diminuait assez, on pourrait avoir intérêt à préférer le soufre à la pyrite pour la production du gaz sulfureux, destiné à la préparation de l'acide sulfurique. Seule, la pyrite cuivreuse trouverait encore son emploi à cause du cuivre qu'on peut extraire du résidu de son grillage.

On a commencé à remplacer le soufre par la pyrite dans l'industrie de l'acide sulfurique lorsque la maison Taix et C^{ie}, de Marseille, eut obtenu, en 1858, le monopole de l'exportation du soufre du royaume de Naples, et qu'elle en eut profité pour tripler le prix de vente de cet élément.

Ce fut l'origine de l'immense service rendu par Michel Perret qui fut, le premier, à montrer que la pyrite pouvait remplacer le soufre dans l'industrie qui nous occupe. Il fut rapidement suivi et déjà, en 1867, l'Angleterre ne consommait que 20 000 tonnes de soufre natif alors que la totalité du soufre, employé par elle, s'élevait à 170 000 tonnes. Elle empruntait déjà 150 000 tonnes de soufre aux pyrites.

L'Amérique brûle encore le soufre de Sicile et de quelques États amé-

ricains. L'Angleterre traite les pyrites cuivreuses de l'Espagne, du Portugal et de la Norvège. La France et l'Allemagne emploient leurs pyrites indigènes non cuivreuses.

L'analyse d'une pyrite de Vedrin, près Namur, faite par Girard et Marin, a donné :

S : 50,00; Fe : 45,61; Zn : 1,75; As : traces; gangue insoluble dans les acides : 2,85; CO^2Ca : 1,64; O : 0,18; H^2O : 0,10.

L'analyse d'une pyrite du filon cuivreux de Saint-Bel a donné :

S : 57,89; Fe : 29,92; Cu : 4,61; Zn : 6,36; partie insoluble dans les acides : 21,25; As : 0,06; H^2O : 0,09.

(Voy. aussi Lunge, *Fabrication de la soude*, t. I, p. 68-79, Paris, Masson, 1879.)

L'analyse des pyrites peut être faite par la méthode de Fresenius. Il est à remarquer que la valeur relative de deux échantillons de pyrite s'évalue par le rapport des quantités de soufre qui brûle dans leur combustion. Ainsi, une pyrite contenant 45 pour 100 de soufre qui est telle qu'elle ne livre à la combustion que 40 pour 100 de soufre, et qui en conserve 5 pour 100 dans son résidu grillé, sera considérée comme n'en possédant que 40 pour 100. Une autre, qui en contiendra 55 pour 100 et qui gardera aussi 5 pour 100 dans la partie fixe, sera bonne pour 50 pour 100.

Alors le rapport des valeurs de ces deux minerais ne sera pas $\frac{45}{55}$, mais $\frac{40}{50}$. Il y a lieu aussi de tenir compte des impuretés qui, sauf le cuivre (et encore à la condition qu'il soit dans une proportion supérieure à 1 pour 100), sont toutes nuisibles.

Le zinc et le plomb forment des sulfates difficiles à décomposer; le calcaire se transforme en sulfate de chaux, ce qui cause une perte de soufre; la fluorine donne de l'acide fluorhydrique qui attaque la maçonnerie des fours et un peu le plomb des chambres; l'arsenic se sublime en masses qui obstruent les tuyaux de dégagement; il souille l'acide et nécessite une purification onéreuse.

Lorsque les pyrites sont longtemps exposées à l'air ou à la pluie, elles donnent du sulfate de fer qui, à la calcination, dégage de l'acide sulfurique qui attaque les fours. Les fours à pyrite sont plus coûteux que les fours à soufre. Le poids de la matière première à transporter est plus grand dans le cas de la pyrite. On a prétendu, de plus, que les chambres de plomb duraient trois fois plus longtemps lorsque le gaz sulfureux provenait de la combustion du soufre : il semble que cela est fort exagéré. Cependant, certaines usines trouvent leur compte à brûler du soufre dont le prix a diminué depuis que le soufrage des vignes a fait baisser sa valeur.

5° AUTRES MINERAIS DE SOUFRE. — 1° *Blende*. — Une blende, contenant 25 pour 100 de soufre, en fournit 18 pour 100, transformable en gaz sulfureux. Mais il y a lieu d'examiner la teneur des blendes en fluor, cet

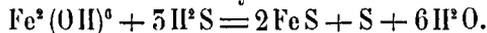
élément donnant de l'acide fluorhydrique qui nuit beaucoup au matériel utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique (1).

2° *Galène*. — On ne peut songer à se servir de la galène pure qui ne renferme que 15,4 pour 100 de soufre et donne, par le grillage, du sulfate de plomb qui pour dégager du gaz sulfureux exige une température très élevée. Mais certaines galènes impures, renfermant 16 à 17 pour 100 de plomb seulement, peuvent être employées (Bode). En général, un mélange de sulfures naturels n'est utilisable que s'il contient 25 pour 100 de soufre au moins, pour l'usage qui nous intéresse ici. Le minerai du lilon cuivreux de Saint-Bel peut être traité.

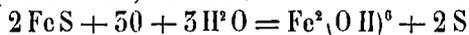
3° *Mattes de plomb et de cuivre*. — On a pu, dans le Mansfeld, à l'aide d'un four spécial (modèle de Gerstenhœfer), utiliser des mattes cuivreuses contenant 28 pour 100 de fer, 35 pour 100 de cuivre et 28 pour 100 de soufre.

A Freiberg et dans le Harz, on emploie des mattes de plomb qui donnent des gaz dans lesquels l'anhydride sulfureux entre pour 4 à 5 pour 100 et peuvent être envoyés dans les chambres de plomb pour servir à faire de l'acide sulfurique.

4° *Soufre des usines à gaz d'éclairage*. — La houille contient de la pyrite de fer qui engendre de l'hydrogène sulfuré; on absorbe ce gaz, par un mélange de sciure de bois et d'hydrate de fer.



La masse, exposée à l'air, devient :



et l'on obtient ainsi un excellent minerai de soufre artificiel utilisé à Liesing près de Vienne, à Berlin et à Aubervilliers (usine de la C^{ie} de Saint-Gobain).

5° Enfin, la compagnie de Saint-Gobain a pris, le 28 février 1874, un brevet (n° 102 377) dont le but était d'employer le soufre du sulfate de soude sacrifié dans la fabrication des glaces.

Ce sulfate de soude, chauffé avec de la silice et du charbon, donnait un mélange de gaz sulfureux et d'oxyde de carbone. D'après l'équation de la réaction, les proportions des deux gaz seraient à peu près égales et il semble que, si la pratique confirmait la théorie, un pareil mélange ne serait pas utilisable pour être transformé en acide sulfurique.

6° *NITRATE DE SOUDE OU NITRE DU CHILI*. — Le nitrate de soude, qui sert à préparer l'acide azotique employé comme oxydant du gaz sulfureux dans la préparation de l'acide sulfurique, vient des gisements découverts en 1821 par Mariano de Rivero près du port péruvien d'Yquique.

Les nitrères sont à 1000 mètres d'altitude. La couche supérieure appelée *costra* contient moins de 20 pour 100 de nitrate, mêlé à des feldspaths et à des phosphates; elle a 1^m,50 à 2 mètres d'épaisseur.

La couche sous-jacente, *caliche*, est très dure; elle renferme 40 à

(1) *Prosr. Chem. Zeit.* (1)-12-25-1902.

75 pour 100 de nitrate, et un peu d'iode à l'état d'iodate. Une analyse du caliche blanc due à Machattie a donné :

Nitrate de soude.	70,62
Iodate de soude.	1,90
Chlorure de sodium.	22,59
Sulfate de soude.	1,80
Sulfate de magnésic.	0,51
Sulfate de chaux.	0,87
Matières insolubles.	0,92
Eau.	0,99
	100,00

Le minerai est lessivé et les eaux mères sont conservées pour l'extraction de l'iode. Le minerai lavé est envoyé aux usines. L'analyse d'un échantillon plutôt médiocre fait par R. Wagner a donné :

Nitrate de soude	94,03
----------------------------	-------

le reste était surtout formé de chlorures de potassium, de sodium et de magnésium.

Les sacs sont vidés à l'usine. Les sacs vides retiennent des chlorures qu'on peut extraire de leur tissu par lavages, et que l'on fait cristalliser. Le sac lavé, puis séché, est vendu aux fabricants de papier.

On a retiré environ 800 grammes de nitrate par sac. Au Chili, en Bolivie, il y a des gisements moins importants et moins bien exploités. Le 12 juillet 1873 le gouvernement du Pérou a monopolisé, entre ses mains, l'exploitation du nitrate et a réduit l'exportation à 225 000 tonnes par an, ce qui a provoqué une hausse de prix.

On sait que, depuis, le Chili, après une guerre victorieuse contre le Pérou, s'est emparé des nitrières péruviennes, dont le bénéfice annuel est à peu près employé à l'entretien d'une flotte de guerre, qui assure au Chili une situation très forte dans les eaux de l'océan Pacifique.

Nous ne traiterons pas ici de la fabrication de l'acide nitrique (voy. article *Azote*).

Description schématique de la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode des chambres de plomb. — Le gaz sulfureux, produit dans les fours de grillage, arrive mêlé d'air dans la première des trois chambres de plomb après avoir traversé un appareil appelé tour de Glover dont nous verrons l'usage. Dans les chambres de plomb, le gaz sulfureux rencontre de l'acide azotique et de la vapeur d'eau qui le transforment en acide sulfurique. L'excès d'air et les composés nitreux volatils, résultant de ces réactions, sortent de la troisième chambre de plomb et traversent de bas en haut la tour de Gay-Lussac dans laquelle ils sont mis en contact avec de l'acide sulfurique purifié qui dissout les produits nitreux. Cet acide sulfurique, chargé de produits nitreux, est renvoyé dans la tour de Glover qui, comme nous l'avons dit, est traversée par le gaz sulfureux venant des fours, gaz qui réduit les produits nitreux en donnant du bioxyde d'azote qu'il entraîne avec lui dans les chambres de

plomb. Donc, l'effet combiné des tours de Gay-Lussac et de Glover est de restituer aux chambres de plomb l'azote apporté par l'acide nitrique qu'on y a introduit. Théoriquement, on n'aurait qu'à faire un premier apport d'acide azotique, il serait ensuite inutile d'en ajouter puisque son azote repasserait continuellement dans la fabrication et que l'oxygène serait fourni par l'introduction de l'air.

On voit aussi que la tour de Glover, recevant des fours du gaz sulfureux sec et chaud, agira encore sur l'acide sulfurique nitreux qui lui vient de la tour de Gay-Lussac en le concentrant puisque son eau sera entraînée par le gaz sulfureux en même temps que le bioxyde d'azote. Donc, l'acide sulfurique, qui sera condensé à la partie inférieure du Glover, sera dénitré et déjà assez concentré.

C'est cet acide qui sera ensuite envoyé, pour une part, aux appareils de purification et de concentration pour être vendu, et, pour une autre part, à la tour de Gay-Lussac pour dissoudre les gaz nitreux à leur sortie des chambres de plomb.

L'acide sulfurique des chambres de plomb est écoulé directement au dehors, ou, mieux, est monté en haut de la tour de Glover et la traverse du haut en bas, ce qui le concentre et le prive des composés nitreux qu'il a pu dissoudre dans les chambres.

Le croquis suivant permet de suivre l'explication qui vient d'être donnée et facilitera les descriptions que nous allons indiquer.

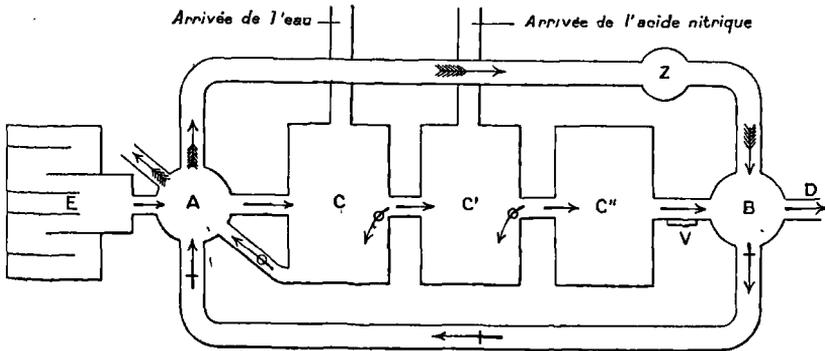


Fig. 1.

A. Tour de Glover. — B. Tour de Gay-Lussac. — C, C', C'', Chambres de plomb. — D. Cheminée. — E. Fours à pyrites. — \longrightarrow Gaz sulfureux. — \dashrightarrow Acide sulfurique nitreux. — \dashrightarrow Acide sulfurique des chambres. — \dashrightarrow Acide sulfurique dénitré. — Z. Monte-acide (depuis le sol jusqu'en haut de la tour de Gay-Lussac).

Étude des gaz des fours. — Pour qu'il y ait tirage dans une cheminée, il faut que la densité des gaz qu'on y envoie soit inférieure à celle de l'air ambiant. Il est facile de calculer la densité des gaz qui s'échappent des fours dans lesquels on brûle du soufre. Nous parlerons

ensuite du cas plus fréquent correspondant à la combustion des pyrites.

Lorsque du soufre brûle pour donner du gaz sulfureux, il absorbe un volume d'oxygène égal au volume de gaz sulfureux produit. Lorsque l'on veut envoyer, avec le gaz sulfureux, la quantité d'oxygène qui sera nécessaire à sa transformation ultérieure en acide sulfurique, on est conduit à ajouter une masse d'oxygène égale à la moitié de celle qui a servi à transformer le soufre en gaz sulfureux. En outre, l'expérience apprend qu'il faut 5,18 pour 100 de plus d'oxygène que ne l'indique la théorie. Enfin, puisqu'il s'agit de l'oxygène de l'air, il faut tenir compte du volume de l'azote que l'on se trouve dans la nécessité d'entraîner dans le mélange gazeux.

Ces considérations montrent qu'il est facile de calculer la composition du mélange gazeux qui sort des fours. Un litre de ce mélange renferme :

SO ² :	0 ^l ,1125	correspondant à	0 ^{gr} ,5226
O :	0 ^l ,0977	—	0 ^{gr} ,4597
Az :	0 ^l ,7000	—	0 ^{gr} ,9934

Le poids du litre de ce mélange, à 0°, et sous 760^o, est de 1^{gr},4547.

Comme, en réalité, ces gaz sont à une température supérieure à 100°, le poids du litre devient seulement 1^{gr},0647. Or, le poids du litre d'air est de 1,2049 à 20° ou de 1^{gr},1463 si la température extérieure atteint 55°.

Donc, le tirage sera toujours assuré.

La présence de la vapeur d'eau, dans les gaz des fours, diminuera encore la densité de la masse gazeuse et ne fera qu'activer le tirage.

L'appel d'air sera d'autant plus grand que la cheminée est plus élevée, c'est pourquoi l'on fait arriver les gaz à la partie supérieure des chambres et non en bas.

Considérons maintenant le volume de l'air nécessaire pour brûler un poids déterminé de soufre. Puisque nous savons que, dans 1^{gr},4547 de gaz des foyers, il y a 0^{gr},5226 de gaz sulfureux contenant 0^{gr},1615 de soufre, nous avons tous les éléments pour connaître le poids d'air indispensable à la combustion de 1 kg de soufre. Le calcul montre qu'il faut 6199 litres d'air sec à 0°, ou 6654 litres d'air sec à 20°, ou 6809 litres d'air humide à 20°, toujours sous 760 mm. Comme un poids déterminé de l'air correspond à un volume d'autant plus grand que la température est plus élevée, ou la pression barométrique plus basse, il en résulte que le volume d'air varie d'une fabrique à l'autre, avec le climat et l'altitude de l'usine.

Il est donc très important de régler la quantité d'air qui pénètre dans les appareils. Pour cela, on dispose de deux registres au moins. Le premier règle l'entrée de l'air sous la grille des fours, l'autre est placé à la sortie des gaz (tuyau d'échappement). Analysons leurs effets. Si le registre de sortie est trop fermé, la pression s'élève dans les chambres, puis dans les fours; le tirage diminue. On a trop de gaz sulfureux et pas assez d'air dans les chambres.

Si le registre de sortie est trop ouvert, il en résulte une diminution de

pression dans les chambres; l'air y pénètre par les fissures et devient trop abondant par rapport au gaz sulfureux.

Si le registre d'entrée du four est trop ouvert, il y a trop d'air appelé et la pression augmente dans les chambres; la pression y serait trop

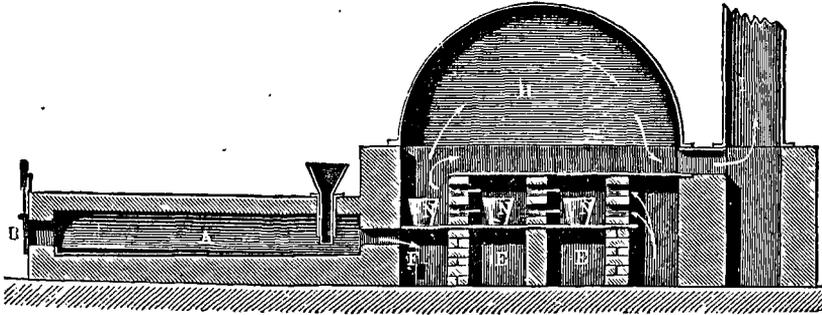


Fig. 2.

faible et l'acide sulfureux trop abondant, s'il n'était pas assez largement ouvert.

En général, la surface de l'ouverture du registre de sortie doit être environ égale aux $\frac{2}{3}$ de celle du registre d'entrée.

Examinons ce qui se passe lorsque l'on brûle des pyrites au lieu de

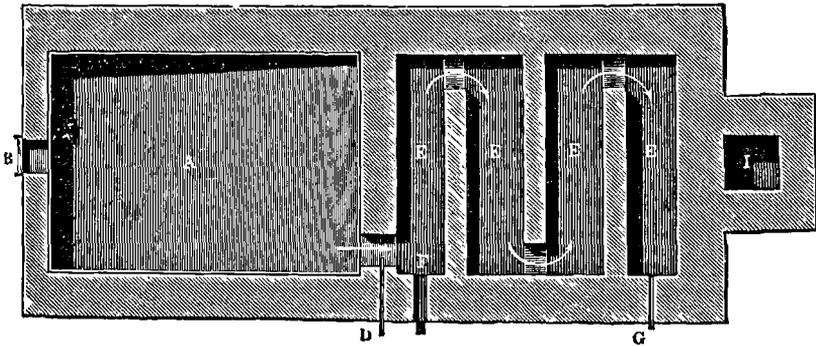
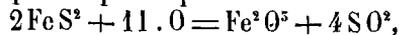


Fig. 5.

soufre, en supposant la pyrite formée de 46,66 pour 100 de fer et de 53,34 pour 100 de soufre.

La théorie est exprimée par l'équation :



ce qui nous montre tout de suite qu'il faudra plus d'air que dans le cas du soufre, l'oxyde de fer prenant une partie de l'oxygène. Aussi, en faisant les calculs et en tenant compte de ce que l'expérience a prouvé que cet excès d'oxygène nécessaire doit être de 6,4 pour 100 au lieu de

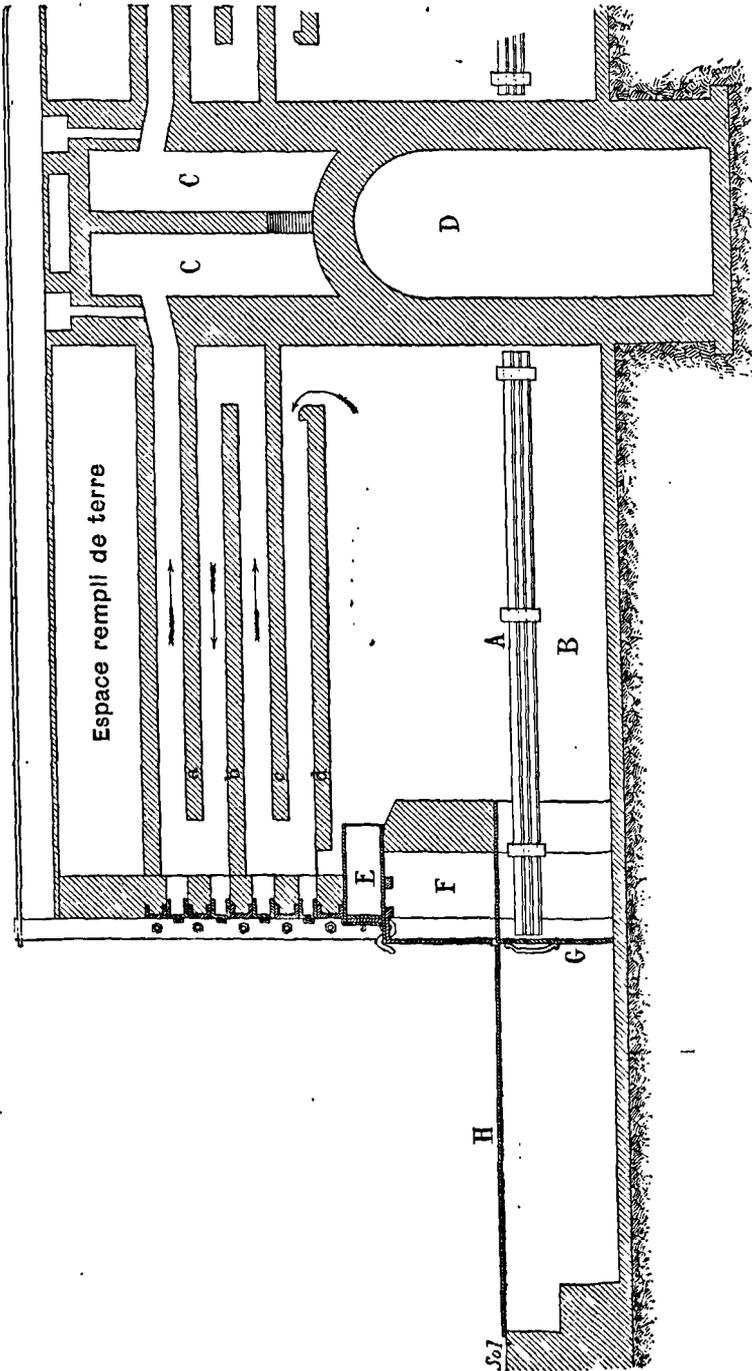


Fig. 4.

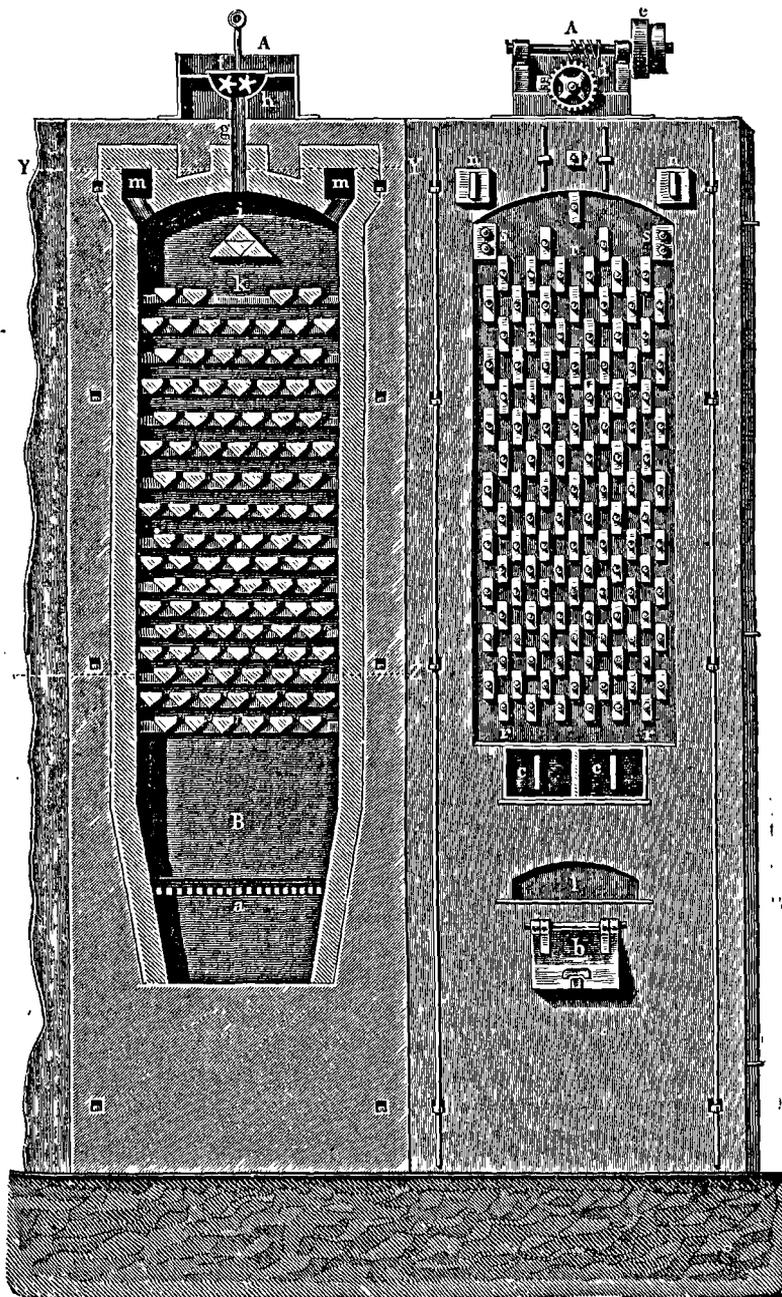


Fig. 5.

5,18 pour 100 sur le nombre théorique, on trouve qu'il faut 8407^{lit.},2 d'air (au lieu de 6199 lit.) pour brûler 1 kg de soufre.

On constate, de plus, que le poids du litre du mélange gazeux est plus faible dans le second cas (1,4122 au lieu de 1,4547). Donc, le tirage se fera mieux dans les fours à pyrite que dans les fours à soufre; c'est un avantage. Mais, le volume des gaz, correspondant à la combustion d'un poids déterminé de soufre, devra être plus grand dans la proportion d'environ un tiers, ce qui conduira à augmenter le volume des chambres de plomb; c'est un inconvénient. La meilleure composition des gaz a été indiquée par Gerstenhofer; elle correspond à 10,65 pour 100 de gaz

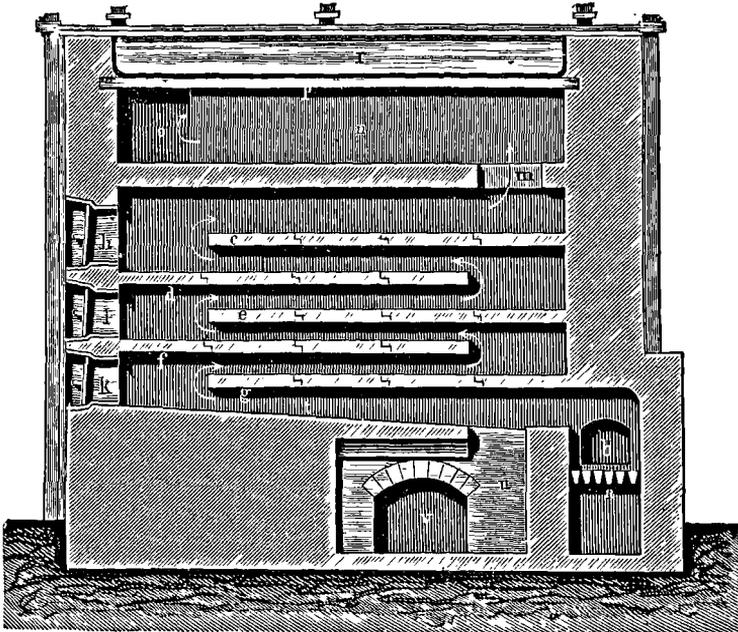


Fig. 6.

sulfureux et 10,35 pour 100 d'oxygène dans le cas du soufre et de 8,80 pour 100 de gaz sulfureux et 9,60 pour 100 d'oxygène dans le cas des pyrites.

Nous ne traiterons pas des méthodes analytiques, employées pour déterminer quantitativement les proportions de ces gaz; mais nous indiquerons les principaux fours de grillage qui ont servi et servent souvent encore dans les fabriques d'acide sulfurique.

Pour brûler le soufre, on a employé le four Harrison-Blair qui a donné de très bons résultats (fig. 2 et 3).

Le soufre, volatilisé et brûlé en A, donne des gaz qui passent dans les compartiments E E E, puis circulent à l'étage supérieur, où ils rencontrent des marmites renfermant des nitrates. Les gaz sulfureux et nitreux se rendent ensuite dans la cheminée I.

Le four Ollivier et Perret (fig. 4) est un four à pyrites qui permet de

brûler la roche et le fin. On brûle la roche en bas et le fin sur les étages supérieurs, et l'on fait tomber ensuite les cendres des étages les plus élevés successivement sur chacun des étages inférieurs plus voisins du foyer jusqu'à combustion complète.

L'appareil de Gerstenhoefer sert surtout à brûler le fin (fig. 5). On allume en *a* le foyer et l'on chauffe le four. On verse, avec régularité, la poussière de pyrite à l'aide d'un distributeur placé à la partie supérieure de l'appareil. Cette poudre tombe sur les seize rangées de barreaux réfractaires. Lorsqu'elle arrive aux barreaux inférieurs, on éteint le foyer *a* et la poussière continue à brûler sans l'aide d'autre combustible. Le maniement de cet appareil est délicat, les barreaux mobiles sont fragiles, mais il a permis d'employer des minerais pulvérulents difficiles à traiter dans d'autres conditions.

Le four classique de Malétra (fig. 6) rappelle celui d'Ollivier et Perret. L'ouvrier fait tomber les cendres, toutes les six heures, de la sole inférieure dans le cendrier, puis amène le minerai, placé sur la sole immédiatement supérieure sur celle qu'il vient de rendre vide et ainsi de suite jusqu'à ce que la sole, qui domine toutes les autres, soit libre. Alors, on y apporte une quantité de pyrite suffisante pour la couvrir complètement, sur une épaisseur de quelques centimètres. Ce four est d'un maniement simple, il donne des résultats excellents dans la pratique; aussi a-t-il été le plus employé. 16 fours semblables brûlent en 24 heures 5600 kg de pyrite à 48 pour 100 de soufre, c'est-à-dire 2888 kg de soufre.

Travail dans les chambres de plomb et dans les appareils qui y sont annexés. — Si nous supposons que les chambres n'ont pas encore servi, il y a quelques indications spéciales à donner.

Le fond des chambres étant formé d'une cuve de plomb (à fond plat) dans laquelle les parois de plomb verticales, qui forment les murs des chambres, viennent plonger sans arriver cependant au contact, il faut répandre dans la cuvette un liquide qui ferme la partie inférieure de la chambre. Il vaudrait mieux ne rien mettre que de se servir de l'eau qui, avec l'acide nitrique introduit, donnerait un liquide corrosif pour le plomb. On emploie donc de l'acide sulfurique marquant 45°.

On fait d'abord arriver l'acide azotique et la vapeur d'eau pendant cinq ou six heures, puis seulement les gaz des fours. On appelle *tête* des chambres l'endroit où arrivent les gaz des fours dans la première chambre, et *queue* la partie de la troisième chambre par laquelle les gaz sortent en se dirigeant vers la tour de Gay-Lussac.

On voit que l'allure est bonne, quand la pression, dans la première chambre, est d'environ 2 mm d'eau supérieure à la pression atmosphérique. Cet excès de pression doit être encore positif, mais très faible, dans la seconde chambre, et très faible mais négatif dans la troisième.

Dans l'intérieur des chambres, la vitesse de la masse gazeuse doit être de 20 à 25 cm par minute, donc très petite. Dans le four, il faut que la

flamme monte droit et que le four ne refoule pas. Le réglage du tirage doit être bon, c'est-à-dire tel que la température des gaz et leur pression soient compatibles avec ces conditions.

Il est important de régler l'alimentation de la vapeur d'eau.

Cette vapeur est fournie par une chaudière chauffée par les fours à pyrite.

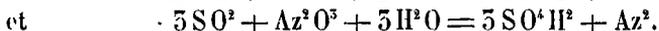
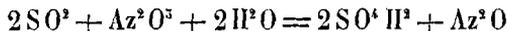
La vapeur s'échappe par un orificé de section déterminée sous une pression qui est enregistrée par un manomètre. De sorte que l'on sait, lorsqu'on a constaté que les chambres marchent bien, quelle pression doit être maintenue.

Les jets de vapeurs sont, avec avantage, disposés dans les tuyaux de communication des chambres afin d'aider au tirage, mais on peut se contenter de faire arriver la vapeur d'eau dans la première chambre.

On dit que l'alimentation de la vapeur d'eau est bien réglée quand le degré de l'acide sulfurique est de 57° à 58° dans la première chambre (au plus 59°), de 55° dans la deuxième et de 50° dans la troisième. L'excès de la vapeur d'eau a pour inconvénient de faire baisser le degré de l'acide sulfurique dans la cuvette (qui forme le fond de la chambre). Alors, l'acide nitrique peut y rester dissous et ne plus réagir sur le gaz sulfureux. Ce gaz, ne se transformant plus en acide sulfurique, ne fixe plus l'eau qui continue d'affluer dans la chambre. Il en résulte que cette eau se condense et vient encore augmenter la dilution de l'acide de la cuvette. Donc la fabrication s'arrête, et le plomb de la cuvette commence à être attaqué par l'acide azotique assez abondant et assez dilué. Si l'on veut remonter la chambre, il faut faire un sacrifice de nitrate et l'opération est toujours difficile.

Si la chambre *repart*, on en est averti par ce que son contenu gazeux, observé par un regard, reprend la couleur rouge alors qu'il avait la teinte grise.

L'excès d'eau aurait encore l'inconvénient de transformer les composés nitreux en azote et protoxyde d'azote qui ne sont plus réoxydables par l'oxygène de l'air. On aurait :



Le manque d'eau, moins grave que l'excès, donne du sulfate de nitrosyle qui se dépose en cristaux dans les tuyaux de communication des chambres, ou se dissout dans l'acide de la cuvette, car l'acide, à 55°, est déjà capable de les dissoudre. Si l'eau est assez abondante, on sait que ce composé est dédoublable en acide sulfurique et acide azoteux.

Si l'on fait passer tout l'acide produit dans les chambres par une tour dénitrante, l'inconvénient de produire du sulfate de nitrosyle en dissolution n'est pas grave.

Quant à la trop grande concentration de l'acide sulfurique, on sait qu'elle peut atteindre 60° sans dommage.

Mais l'inconvénient de marcher un moment avec trop peu d'eau est

qu'il faut en lancer en excès ensuite et cela présente les inconvénients déjà signalés.

On suit la marche des réactions avec des appareils spéciaux. L'*introduction de l'acide nitrique* doit être réglée, comme celle de l'eau du reste, d'une manière différente si l'on opère avec ou sans un condenseur de Gay-Lussac.

On peut faire $1/4$ de plus d'acide avec un même cubage de chambres si l'on se sert d'un gay-lussac parce que l'on peut faire travailler la dernière chambre sans craindre l'excès des vapeurs nitreuses qui, sans gay-lussac, seraient perdues avec l'oxygène non utilisé.

Dans la première chambre, l'acide nitrique se trouve en présence d'un excès de gaz sulfureux, il est sans cesse ramené à l'état de bioxyde incolore, donc la première chambre doit être incolore, la seconde peut être un peu rougeâtre, la troisième doit être rouge, ce que l'on constate à l'aide d'un regard spécial appelé lanterne.

Si la lanterne de queue n'était pas rouge, c'est que le gaz sulfureux sortirait sans avoir été oxydé.

Pour étudier la proportion des composés nitreux dans les chambres, on essaye l'acide de la cuvette et celui des gouttes qui suintent le long des murs avec une solution de sulfate ferreux. L'acide de la cuvette ne doit jamais contenir de proportion notable de composés nitreux (sulfate de nitrosyle). Nous en savons la signification.

L'acide des gouttes doit être plus nitreux car elles représentent le travail dans l'atmosphère gazeuse, tandis que l'acide, plus étendu de la cuvette, ne doit pas retenir de proportion notable de composé nitreux.

Si l'acide des gouttes dans la première chambre et celui de la cuvette sont trop nitreux, on diminue l'arrivée de l'acide nitrique. Dans la troisième chambre, les deux acides doivent être nitreux.

La lanterne de queue doit être rouge, avons-nous dit. Elle peut être grise si l'on a trop de vapeur ou bien si l'on n'en a pas assez. S'il y en a trop peu, l'acide sulfurique de la troisième chambre, trop concentré, retient l'acide nitrosulfurique en solution. Si l'on a trop de vapeur, l'acide trop dilué de la troisième chambre dissout l'acide nitrique. Le degré aréométrique de l'acide sulfurique prélevé indique dans quel sens on doit modifier le débit de la vapeur d'eau.

Examinons, enfin, la température.

Les opinions ne sont pas concordantes sur les limites de température compatibles avec un bon travail. Il semble cependant que l'on ne doive pas dépasser 65° , en été, parce que l'acide nitrique se décomposerait en azote et protoxyde d'azote. Elle ne doit pas être inférieure à 40° , parce que l'acide nitrique deviendrait soluble dans l'acide sulfurique.

Les trois sources de chaleur dans les chambres sont :

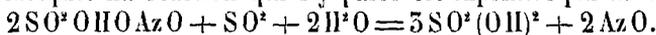
- 1° Les gaz qui sortent des fours ;
- 2° La vapeur d'eau lancée dans les chambres ;
- 3° Les réactions réalisées dans les chambres.

On peut diminuer la première cause surtout en allongeant les tuyaux qui, de 3 mètres, peuvent atteindre 90 mètres si l'on fait arriver les gaz par la troisième chambre et non par la première en renversant la marche des chambres. La deuxième est aussi diminuée en faisant arriver la vapeur sous la pression de 1 atmosphère et moins à la place de 2 et 5 comme on le fait souvent. D'après Schwarzenberg le volume des gaz des chambres doit être renouvelé en 5 heures 45 minutes. L'acide qui sort directement des chambres marque 50-55° Baumé; celui qui sort du Glover est à 60-62°.

On ne peut guère concentrer, dans des bassines de plomb, à l'air libre, l'acide pour l'amener à plus que 62°. Donc, pour arriver à 66°, il faut employer des appareils spéciaux que nous examinerons plus loin.

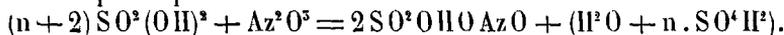
L'acide dit acide à 66° *ordinaire* renferme 95-94 pour 100 d'acide de formule SO^4H^2 et marque en réalité 65°,50 à 65°,75. L'acide dit acide à 66° *plein* contient 97-98 pour 100 de SO^4H^2 et marque 65°,75 à 66°. L'acide à 66° *pur* titre 99,5 à 99,75 et marque exactement 66° Baumé.

La tour de Glover renferme des briques, des tessons de bouteilles ou tout autre matière silicatée destinée à diviser l'acide sulfurique nitreux venant du gay-lussac et qui traverse de haut en bas l'appareil qui est, au contraire, parcouru de bas en haut par les gaz chauds venant des fours et qui, en sortant de cette tour, passent dans les chambres. La tour de Glover mesure 10 mètres de hauteur sur 2^m,70 de diamètre. Sa section est cylindrique. La réaction qui s'y passe est exprimée par la formule :



La tour de Gay-Lussac est haute de 14 mètres et son diamètre n'a que 1^m,80. Elle renferme de gros morceaux de charbon sur lesquels vient tomber l'acide sulfurique versé à sa partie supérieure à l'aide d'un distributeur automatique.

L'acide réagit sur les dérivés nitreux qui sortent des chambres ainsi que l'indique l'équation :



Bien des théories ont été données sur la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. Clément et Desormes, Davy, Berzélius, Péligot, Weber et Winckler, Lunge et Sorel ont proposé des systèmes d'équations rendant assez bien compte des faits.

Les équations ne sont pas les mêmes selon que l'on considère l'une ou l'autre des chambres. Ainsi, tandis que l'acide nitrique ne paraît pas exister dans la première chambre, il semble possible qu'il réagisse directement dans les suivantes. On peut concevoir que le gaz sulfureux réduise d'abord le peroxyde d'azote :



puis $\text{Az}^2\text{O}^5 + \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{AzO}$. $2\text{AzO} + 2\text{O} = \text{Az}^2\text{O}^4$
et $2\text{SO}^2\text{AzOOH} + \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Az}^2\text{O}^5$.

Ce sont ces réactions qui auraient lieu dans la première chambre. Dans les autres, on peut penser que l'on a :



et que les oxydes des Az^2O^5 et AzO reproduisent les réactions données ci-dessus.

On a modifié la forme ancienne des chambres de plomb. J. Delplace arriverait à de meilleurs résultats en donnant, à la première chambre, la forme annulaire; la seconde serait au centre de la première et les gaz, en sortant, traverseraient deux tours de Gay-Lussac.

Benker interpose, après les fours, un appareil filtrant à sec qui retient les poussières et les produits arsenicaux.

Sur la garniture des tours de Gay-Lussac et de Glover.

— 1° TOUR DE GAY-LUSSAC. — Nous avons dit que la tour de Gay-Lussac est généralement garnie de morceaux de coke. Toutefois, ces blocs se laissent pénétrer par le sulfate de plomb et, après un certain temps, ils perdent leur porosité. Quelques fabricants se sont demandés s'il n'y aurait pas intérêt à remplacer le coke par la brique ordinaire ou par les briques courbes. D'après les résultats obtenus par onze fabricants qui ont communiqué leurs idées à P. Spence et fils, il semble acquis que la surface de contact est beaucoup plus grande avec le coke qu'avec la brique, qu'il faut éviter les petits morceaux de coke, que les dépôts de sulfates de fer et de plomb se produisent surtout à la partie supérieure de la tour, et qu'on peut laisser ces dépôts se faire dans des réservoirs où il est possible de faire passer l'acide avant de l'envoyer dans la tour, que la quantité d'acide sulfurique nitreux, emmagasinée dans le coke, favorise la régularité de la fabrication, ce qui ne peut être obtenu avec des substances moins poreuses. Il semble donc que le coke doive être conservé. Cependant Spence et fils ont fait garnir leurs tours de briques. Il faut attendre les résultats de leurs expériences.

2° TOUR DE GLOVER. — D'après Fritz Lütj, la grande prospérité de l'industrie allemande est due en partie aux perfectionnements des organes servant à la préparation de l'acide sulfurique et surtout de ceux de la tour de Glover (*Voy. Z. ang. Chem.* 21, 1896). Il est certain

que, d'après Hasenclaver, la production de l'acide à 60° qui était, en Allemagne, de 558 149 tonnes en 1882, s'est élevée à

627 592 tonnes en 1890, et s'est encore beaucoup accrue depuis.

La tour de Glover, établie d'abord en 1842 à Chauny, puis en 1859 à Washington, a apporté une économie considérable dans cette industrie et elle a été perfectionnée par la suite.

D'abord on l'emplissait de quartz, et l'espace occupé par les gaz était de 12 pour 100 ou de 15 pour 100 du volume total de la tour. En remplaçant le quartz par des plaques de même substance, le volume utile atteignait 55 et avec les cylindres il était de 58 pour 100.

Mais les plaques horizontales ne sont presque pas léchées par les gaz

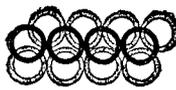


Fig. 7.



Fig. 8.

ascendants, sur leur face supérieure, et ne sont guère mouillées par l'acide descendant sur leur face inférieure sur lesquelles précisément le contact des gaz se produit plus complètement.

Les cylindres échappent à ces critiques, mais ils ne semblent pas satisfaire les industriels, vraisemblablement parce qu'ils favorisent l'ascension très rapide des gaz (fig. 7 à 11).

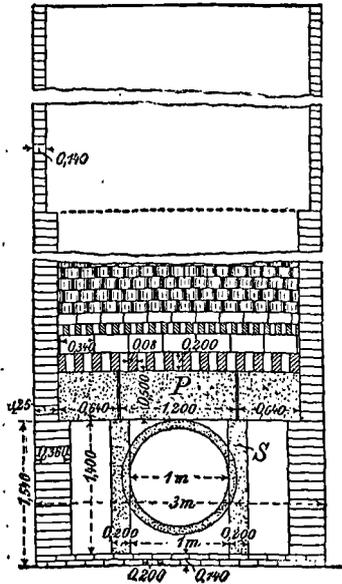


Fig. 9.

Il est important, lorsque l'on nettoie une tour de Glover, de ne la laver à l'eau ou à l'acide froids que lorsqu'on l'a laissée se refroidir, ou bien

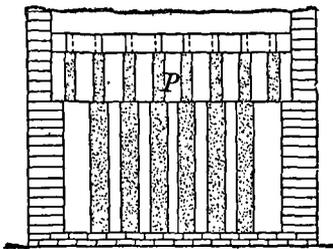


Fig. 10.

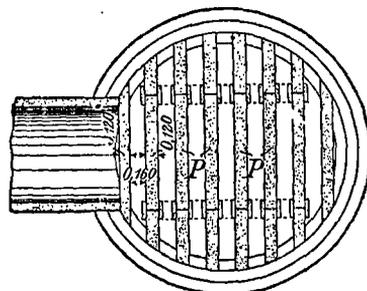


Fig. 11.

de la laver avec ces liquides chauds; il est utile aussi de ne pas laisser l'air atmosphérique pénétrer dans la tour une fois sa mise en marche. Toutes les perturbations de chaleur ou d'humidité altèrent beaucoup le garnissage de matière silicatée.

Lüty a donné des indications intéressantes sur l'installation intérieure

d'une tour de Glover supposé de 3 mètres de diamètre intérieur. Le garnissage de cylindres doit s'élever jusqu'au niveau de la conduite de dégagement des gaz.

Élimination des impuretés de l'acide sulfurique. — Pour beaucoup d'usages, on peut ne pas purifier l'acide sulfurique. Pour d'autres, au contraire, cela est indispensable : par exemple, l'acide destiné à la pharmacie ne doit pas contenir d'arsenic.

On fait toujours la purification sur l'acide sortant des chambres avant concentration. Les impuretés sont :

Les acides arsénieux (surtout dans le Glover) et arsénique (surtout dans le Gay-Lussac), l'oxyde d'antimoine, le sélénium, le thallium, le fer, le plomb, le cuivre, l'alumine, la chaux, les alcalis, les acides sulfureux, nitreux, nitrique, les matières organiques.

La plupart ont peu d'importance.

Le plomb se dépose sous la forme de sulfate lorsqu'on dilue l'acide, et le fer se sépare spontanément en sulfate $(SO^4)^2Fe^2$ anhydre formant des cristaux très durs (c'est ce composé qui colore l'acide à 66° en rose).

L'arsenic ne se trouve pas dans l'acide préparé avec l'acide sulfureux fait au moyen du soufre, tandis qu'il existe dans celui qui est préparé en partant des pyrites.

Les composés nitreux nuisent aux appareils de plomb et de platine employés pour la concentration.

Nous nous occuperons donc seulement de la purification dans le cas de l'arsenic et des composés nitreux. Les autres impuretés n'ont pas d'inconvénient et ne valent pas la peine d'être retirées de l'acide lui-même.

Mais certaines d'entre elles sont intéressantes à extraire des suies, des boues et des poussières des manches des fours et des chambres à poussières.

Ainsi, nous nous occuperons de l'extraction du thallium et du sélénium des boues et des poussières.

Nous rechercherons, dans les résidus ou cendres de pyrite grillée, le cuivre et l'argent.

Enfin, lorsqu'on veut avoir de l'acide sulfurique chimiquement pur, on doit savoir le préparer, mais ce n'est plus à proprement parler un acide industriel (voy. p. 370).

Nous allons donc étudier :

Dans l'acide. . . .	}	1° L'élimination de l'arsenic.
		2° L'élimination des matières nitreuses, dans le cas d'une fabrication mal conduite, autrement il n'y en a pas.
		5° La préparation de l'acide pur.
Dans les boues et	}	4° La recherche du thallium.
poussières. . . .		5° La recherche du sélénium.
Dans les cendres	}	6° La recherche du cuivre.
des pyrites. . . .		7° La recherche de l'argent.

Et ensuite seulement, nous parlerons de la concentration de l'acide.

ÉLIMINATION DE L'ARSENIC. — L'arsenic se trouve surtout à l'état d'acide

arsénieux dans le glover (à cause du gaz sulfureux réducteur), et à l'état d'acide arsénique dans le gay-lussac (à cause des produits nitreux oxydants).

Il ne constitue pas un inconvénient dans l'acide destiné à la fabrication du sulfate de soude; il ne doit pas être toléré dans l'acide qui sert à des préparations de produits alimentaires (lavage du noir animal des raffineries, préparation de la levure, matières colorantes destinées à des sirops, etc.), et devient nuisible dans l'acide qui sert au décapage des tôles, parce qu'il est réduit à l'état d'arsenic métallique qui fait des taches sur le fer, sur lesquelles l'étain ne se fixe plus.

On élimine l'arsenic par divers procédés :

1° On oxyde l'acide arsénieux par le bichromate ou le permanganate de potasse (procédé un peu cher), et l'on distille. (On a d'abord détruit les composés nitreux par l'acide oxalique à 1/2 pour 100 à 110°.)

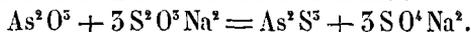
L'acide arsenique fixe reste dans la cornue. L'acide sulfurique distille alors sans arsenic.

2° On le transforme en chlorure d'arsenic et l'on distille.

Le chlorure d'arsenic passe à 154°; il est facile à séparer de l'acide sulfurique.

3° On le précipite à l'état de sulfure d'arsenic. C'est le mode le plus employé. On peut, dans ce but, se servir des sulfures de baryum, de sodium, ou de l'hyposulfite de sodium, qui est d'un prix peu élevé, ou de celui de baryum, qui est un peu cher, mais qui présente l'avantage de ne pas introduire de sel soluble.

La réaction est la suivante avec le sel de sodium :



Le plus souvent, on se sert de l'hydrogène sulfuré. On place alors l'acide sulfurique à purifier, dilué jusqu'à ne marquer que 46° Baumé, dans une cuve en plomb contenant 2000 kilos d'acide. On chauffe à 75°.

On fait arriver le gaz sulfhydrique sous le double fond de la cuve. Ce double fond est formé d'une plaque perforée placée à 0^m,05 du vrai fond. Il a pour but de diviser et de faire barboter le gaz dans le liquide. L'excès de l'hydrogène sulfuré se dégage par une tubulure ménagée dans le couvercle de l'appareil et il est brûlé.

Un acide contenant 0,11 à 0,14 pour 100 d'acide arsénieux n'en renferme plus que 0,005 après 6 heures d'un pareil traitement.

Le sulfure d'arsenic précipité est séparé par filtration sur de l'amiante.

L'hydrogène sulfuré est préparé par l'action de l'acide sulfurique à 50°-52 Baumé venant des chambres (50 kilog.) sur le protosulfure de fer (48 kilog.). Ces quantités sont relatives au traitement de 2000 kilog. d'acide sulfurique arsenifère.

Le protosulfure de fer est obtenu par la fusion de 280 parties de vieille ferraille avec 115 parties de soufre.

Le sulfate de fer provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sul-

fure de fer est recueilli et mis à cristalliser. La liqueur acide est neutralisée par de la ferraille.

ÉLIMINATION DES COMPOSÉS NITREUX. — Le meilleur procédé est encore celui de Pelouze; il consiste à traiter l'acide par le sulfate d'ammoniaque. L'ammoniaque transforme le trioxyde d'azote, le peroxyde et l'acide azotique en azote et en eau en opérant à température convenable.

BLANCHIMENT DE L'ACIDE SULFURIQUE COMMERCIAL. — G.-A. Le Roy a déposé un pli cacheté; le 2 août 1889, à la Société industrielle de Rouen (inscrit sous le n° 243) pour enlever à l'acide sulfurique commercial sa légère teinte brune. Son procédé consiste à ajouter du permanganate de potasse (1 à 0,05 gr. au moins par 100 kilog.) dans l'acide dont la température doit être inférieure à 50°-60°. Il est avantageux d'introduire le permanganate en solution sulfurique, parce qu'on peut graduer volumétriquement la dose. Si l'on a mis un petit excès de permanganate, et qu'il en résulte une teinte un peu rosée de l'acide, on l'additionne d'une très faible quantité d'acide oxalique en solution dans l'acide sulfurique aqueux. Il en résulte une formation de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau.

Préparation de l'acide sulfurique pur. — Pour avoir l'acide *tout à fait pur*, il faudra le fabriquer avec du gaz sulfureux et du bioxyde d'azote purs, de l'air et de l'eau distillée dans un appareil en verre sans aucun joint ni bouchon en caoutchouc ou en liège.

Les gaz ne devront provenir que de l'action de réactifs purs, et la température sera aussi basse que possible.

Ordinairement, les purifications que nous avons indiquées, et une bonne distillation suffisent.

Si l'on distille, dans une grande cornue en verre, de l'acide à 66°, et qu'on opère sur 50 kilogrammes, on n'a de bonne ébullition que 5 ou 6 heures après le début de l'opération.

Après 12 heures, 1/20 de l'acide a distillé. On le perd. 24 heures après (soit 56 heures après le début), il ne reste que 1/8 à 1/10 de l'acide dans la cornue. Il y a évidemment de grandes difficultés à distiller ainsi de l'acide sulfurique dans un appareil en verre à cause des soubresauts du liquide. On ne conserve que ce qui a passé entre la 12^e et la 56^e heure.

Extraction de certains éléments de l'acide sulfurique.

— 1° **THALLIUM.** — On a trouvé, dans certaines chambres à poussières, dans celles de l'usine d'Aussig par exemple, qui emploie la pyrite de Meggen, du sulfate de thallium accompagné d'oxyde de fer, de sulfate de fer, d'anhydride arsénieux combiné avec les éléments de l'anhydride sulfurique (composé cristallisé de M. Reich), des oxydes de plomb et de zinc, des traces d'antimoine et d'argent. Dans ce mélange, le thallium entre dans la proportion de 0,1 à 0,5 pour 100. Il paraît que, dans un cas, Carstangen en a trouvé 3,5 pour 100.

Cet élément, pouvant être substitué aux métaux alcalins dans le cristal,

et possédant un poids atomique très élevé (204), il en résulte qu'il donne un moyen d'obtenir des cristaux très denses et extrêmement réfringents, au point que l'on a pensé à l'employer dans la bijouterie. On pouvait voir, à l'Exposition universelle de 1900, dans la section de la chimie rétrospective, un fort beau collier ainsi fabriqué.

Pour extraire le thallium des poussières, on les traite par une petite quantité d'acide sulfurique pour transformer le sulfate basique de thallium, qui est insoluble, en sulfate soluble. On reprend plusieurs fois par l'acide sulfurique, puis on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, et le thallium dans la solution par le chlorure de sodium ou par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de thallium est dissous par l'acide sulfurique et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique. On le traite ensuite, à froid, par des lames de zinc qui mettent en liberté le thallium, ce dernier est lavé à l'eau bouillie et comprimé dans des doubles de papier. On le fond sans dépasser 288°-290°, afin d'éviter les pertes par volatilisation, puis on le coule dans des moules en papier. On le fond dans un courant d'hydrogène, on le conserve dans l'eau bouillie (qui, avec le temps, dissout un peu d'oxyde de thallium), ou mieux, dans une solution de sulfate de zinc (Schaffner).

Le thallium a été rencontré surtout dans les pyrites de Belgique. d'Alais et de quelques variétés de pyrites espagnoles.

On sait que le thallium a été découvert par Sir William Crookes en 1861.

2° SÉLÉNIUM. — C'est Berzélius qui a découvert cet élément, en 1817, dans les boues des chambres de plomb de la fabrique de Gripsholm, où l'on brûlait le soufre des pyrites de Falun.

On le trouve ordinairement dans les boues des chambres et dans les poussières des fours. On peut le retirer de différentes manières.

D'après le procédé Otto on dissout d'abord tout ce qui est soluble par un grand excès d'eau.

Puis le résidu est traité par l'eau régale. La solution acide est reprise par l'acide sulfurique qui déplace les acides volatils.

On ajoute de l'eau et l'on précipite le sélénium par le sulfite d'ammoniacque versé par petites portions.

Le premier précipité est formé d'un chlorure double de sélénium et de mercure, le second est le sélénium lui-même (Lunge).

Le chlorure double, traité par l'acide nitrique, est évaporé à sec, neutralisé par la soude et fondu avec de l'azotate de soude. On reprend par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir et l'on précipite par le gaz sulfureux.

Le sélénium a pour densité 4,26 à 4,8; il fond vers 400°; il bout environ à 700°. Sa couleur rouge sert à suivre la marche de la fabrication de l'acide sulfurique, car, lorsque l'acide sulfurique des chambres devient nitreux, le sélénium se transforme en acide sélénicux incolore et l'acide n'est plus coloré en rouge.

Utilisation des cendres de pyrite non cuivreuse. — Les cendres des pyrites contiennent un peu de soufre (0,5 pour 100 au moins) et sont en poudre, deux conditions qui s'opposent le plus souvent à leur traitement métallurgique pour en extraire le fer.

On peut les transformer facilement en sulfate de fer, qui est utilisé comme désinfectant.

Extraction du cuivre des cendres de pyrite cuivreuse. — Il est rare qu'une fabrique d'acide sulfurique, même une soudière, traite elle-même ses résidus de pyrite cuivreuse.

Quelquefois même, elle achète la pyrite cuivreuse pour le soufre qu'elle contient, à charge de restituer ses cendres. Ainsi la « Tharsis sulphur and Copper extracting Company » ne vend aux fabriques que le soufre des pyrites qu'elle leur adresse.

Les pyrites cuivreuses renferment rarement plus de 4 pour 100 de cuivre.

On a trouvé, dans les résidus de l'usine d'Oker, 7,85 pour 100 de cuivre, mais en général les pyrites, et surtout celles employées en Angleterre, ne renferment que 3,8 pour 100 de cuivre et 0^{sr},0565 d'argent par tonne.

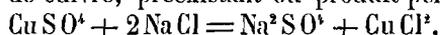
Le traitement ne peut se faire par voie sèche, à cause du peu de cuivre et de la présence du soufre.

On suit un procédé hydrométallurgique qui comprend :

- 1° Un grillage chlorurant de la cendre ;
- 2° Une lixiviation de la cendre chlorurée ;
- 3° Une cémentation ou précipitation du cuivre ;
- 4° Une fusion du cuivre.

Les réactions, qui se passent dans le grillage, sont les suivantes : le sulfure de cuivre se transforme partiellement en sulfate ; une certaine quantité de ce sel existait d'ailleurs dans ces cendres.

Tout ce sulfate de cuivre, préexistant ou produit pendant la réaction, donne :



il se forme un peu du chlorure Cu^2Cl^2 qui ne sera pas soluble dans l'eau et sera perdu (au moins dans la manipulation générale). Il faut atteindre la température de décomposition du sulfate de fer (qui existe dans les cendres ou s'y forme par le grillage du sulfure) pour n'avoir pas de sels de fer solubles par la lixiviation ; mais il ne faut pas atteindre la température plus élevée de volatilisation des chlorures de cuivre ou celle de la décomposition du sulfate de cuivre.

Il faut atteindre le rouge sombre sans le dépasser.

Les réactions sont un peu plus complexes que ne l'indique la formule énoncée plus haut.

En effet, le sulfate de fer se décompose en donnant de l'acide sulfurique qui, avec le chlorure de sodium, produit du gaz chlorhydrique ; mais il engendre aussi de l'anhydride sulfurique et de l'oxygène qui provoque la formation du chlore avec le chlorure de sodium.

L'acide chlorhydrique et le chlore réagissent sur les oxydes de *cuivre*, de *zinc* et d'*argent*, et donnent des chlorures (les deux premiers solubles dans l'eau, le dernier dans les solutions salines d'où l'on pourra l'extraire).

Les gaz de la réaction sont condensés dans un appareil analogue à celui qui est employé dans la fabrication de l'acide chlorhydrique.

Ces gaz donnent, après condensation, une solution d'acides sulfurique et chlorhydrique dilués qui servira à la lixiviation.

On a imaginé, pour le grillage, différents fours dont les uns sont chauffés au gaz, les autres à la houille. On a aussi imaginé un four, dont la sole est tournante, ce qui brasse mieux le mélange et permet de ne pas élever à l'excès la température.

A Oker, on a obtenu 75 pour 100 de cuivre, sous forme soluble dans l'eau, 20 pour 100 soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et 5 pour 100 sous une forme insoluble.

Une cuite, d'après Wedding, se compose de 2250 kilogrammes de minerai avec 17 pour 100 de sel.

Un bon ouvrier l'achève en six heures.

La lixiviation se fait, à chaud, dans des caisses en bois de 5^m,40 de côté et de 1^m,20 à 1^m,60 de haut, en sapin de 75 millimètres d'épaisseur. Les joints sont garnis au minium, à l'étoupe et au goudron. On consolide avec des tirants en bois ou en fer. On les place sur un sol asphalté, incliné, pour recueillir le liquide des fuites.

On lave, en épuisant par l'eau chaude trois fois, ce qui enlève tout le cuivre soluble dans l'eau et 95 pour 100 de l'argent contenu.

Ensuite, on lave six fois aux acides du condensateur (quelquefois on ajoute de l'acide chlorhydrique qu'on doit alors acheter).

La masse insoluble, après ces neuf lavages, est livrée comme minerai de fer qui est estimé. C'est le *purple ore* ou *bleue billy* des Anglais.

Les premiers lavages se font avec les dernières eaux de lavage d'une opération précédente.

La cémentation consiste à précipiter le cuivre soit par de gros morceaux de fer, afin que les petits morceaux de fer ne se mélangent pas au cuivre précipité, soit avec de la mousse de fer préparée en réduisant l'oxyde de fer par le charbon à une température assez basse pour ne pas avoir de carbure de fer.

Le cuivre précipité est filtré à travers un filtre-presse.

On peut faire l'opération dans des bassins ou dans des tonneaux roulants. Il est nécessaire de chauffer.

Pratiquement, il faut 1 p. de fer dissous pour 1 p. de cuivre précipité.

Le cuivre précipité des solutions aqueuses est assez pur pour être fondu, celui des solutions acides doit être traité, d'abord à la *fonte pour matte*, ce qui veut dire qu'on traite le minerai par des marcs de soude et des scories siliceuses à la température de fusion.

Les scories gardent tout le fer; le cuivre passe dans la matie ou sulfure de cuivre qu'un grillage ramène à l'état d'oxyde.

Le cuivre, extrait ainsi des résidus de pyrite, est fort estimé pour sa pureté et sa ductilité.

Les liquides peuvent, par concentration, donner du sulfate de soude et de l'ocre, mais la manipulation est assez coûteuse à cause de la concentration de liquides acides qui attaquent les fours.

EXTRACTION DE L'ARGENT. — On ne peut penser à retirer l'argent que des premières liqueurs d'épuisement qui contiennent 95 pour 100 de l'argent total.

On y précipite l'argent à l'état d'iodure insoluble dans les solutions alcalines. On y titre d'abord l'argent pour ne mettre que la quantité nécessaire du réactif qui est formé d'une solution d'iodure de zinc et de potassium titrée de manière que son volume soit le dixième du volume à traiter. Il faut un petit excès d'iode, car il se précipite aussi de l'iodure de plomb; l'iodure d'argent se précipite avec l'iodure de plomb; on ne peut cependant les séparer par précipitation fractionnée.

Le précipité renferme aussi du sulfate de plomb qui se sépare par refroidissement.

Le mélange boueux est décomposé par des feuilles de zinc. On régénère ainsi la solution d'iodure de zinc. On obtient un précipité qu'on lave et qu'on vend aux fondeurs d'argent.

Il contient 6 pour 100 d'argent. Par tonne de minerai (cendres de pyrite) on gagne 2 fr. 10 tous frais payés à retirer l'argent.

Concentration. — On peut concentrer l'acide venant du *glover* :

- 1° A feu nu : la flamme lèche l'acide ;
- 2° Dans des bassines chauffées en dessous, par des foyers spéciaux ;
- 3° Dans des bassines chauffées par la chaleur des fours à pyrite ;
- 4° Dans des bassines chauffées à la vapeur ;
- 5° Dans des bassines, traversées par un fil de platine échauffé par un courant électrique ;
- 6° Par un courant d'air chaud ;
- 7° Par congélation ; on recueille les cristaux d'acide monohydraté (Lunge).

L'acide non concentré à 50°-55° est employé pour les superphosphates.

L'acide, que l'on concentre, atteint la température de 127° et arrive à 200° lorsqu'il marque 60°.

A 62°, il marque 215°, puis sa température s'élève à 338° et reste stationnaire.

Un des appareils de concentration, les plus employés, se compose de bassins en plomb communiquant par des siphons. Leur profondeur varie de 40 centimètres pour le premier à 30 centimètres pour le dernier.

Enfin, l'acide passe dans un alambic en platine, d'où l'on soutire l'acide concentré (et refroidi ensuite) à l'aide d'un siphon.

L'eau et les vapeurs acides se dégagent et sont condensées dans un serpentín en platine.

La concentration ainsi pratiquée était en usage dans toutes les usines, il y a environ vingt-cinq ans.

Depuis, on a fait des essais en vue de supprimer le platine ou de le protéger.

En Angleterre, où l'ancienne concentration dans des appareils en verre avait été remplacée par une opération effectuée dans le platine d'après les conseils de Wollaston, on revint, vers 1880, aux vases en verre, parce que l'économie du non-emploi du platine était plus grande que celle du combustible qui doit être dépensé en plus lorsque la concentration est faite dans le verre. Mais, sur le continent, le combustible est plus cher et le platine est resté en honneur. Quelquefois, on a pu le remplacer par la fonte, mais cet usage n'a pu prévaloir que dans les cas où la présence de sels de fer est sans inconvénients.

Comme le prix du platine s'est fortement accru, puisqu'il est passé de 750 francs par kilogramme de métal ouvré en 1869 à 1600 francs en 1892, prix qui a encore beaucoup augmenté depuis, on s'est d'abord préoccupé de le protéger contre l'usure. C'est ce qu'ont fait d'une part Scheurer-Kestner dans son appareil platine-fonte et Heraeus de Hanau en doublant, d'une feuille d'or, ses alambics en platine réduisant ainsi de 9/10 l'usure de l'appareil.

Scheurer-Kestner a fait des expériences précises sur l'usure du platine suivant le degré de concentration (C. R. 1875 et B. Soc. Ch. 1892). Il a montré qu'un acide, débarrassé des produits nitreux, dissout environ 1 gramme de platine par 1000 kilogrammes d'acide sulfurique concentré à 94 pour 100. Il en dissout 6 à 7 grammes, s'il est à 98 pour 100 et 9 grammes s'il est à 99,5 pour 100. Aussi, ce savant a-t-il prescrit de concentrer l'acide dans le platine jusqu'à ce qu'il soit à 95 pour 100, puis ensuite, dans la fonte qui, à l'inverse du platine, est moins attaquée lorsque l'acide est déjà très concentré.

Le platine iridié résiste mieux que le platine ordinaire. Scheurer-Kestner l'avait dit en 1875 et Hasenclaver l'observa aussi depuis, mais Heraeus fit voir que l'acide, qui dissout 1 kilogramme de platine, ne dissout que 144 grammes d'or. Comme le platine coûtait 2250 francs le kilogramme, et l'or 5500 francs au moment des travaux d'Heraeus, l'avantage était évident, la dépense étant réduite à ses 22/100 en métal précieux. (*W. C. Heraeus. Chem. Zeit.*, 1892, p. 11.)

On coule l'or fondu sur des barres de platine et on lamine le tout; l'or adhère fort bien au platine.

Lüty (*Zeit. f. angew. chem.*, juillet 1892, p. 585) a publié une étude complète sur la concentration, dans le verre, au moyen de cornues chauffées par des bains de sable. Elles sont fabriquées par la maison Thomas Webb et fils, à Manchester et coûtent environ 54 francs la pièce.

La pânse a 0^m,98 de haut sur 0^m,58 de diamètre. Les ajutages sont en plomb.

La vidange des cornues est faite au moyen d'un siphon de plomb allié à 2/3 pour 100 d'antimoine.

Les cornues sont corrodées, et, après 10 à 12 mois, elles tombent en poussière tout à coup si l'on continue à s'en servir.

La dépense en charbon est très élevée, elle est de 0^r,674 pour obtenir 100 kg d'acide à 66°, environ 5 fois plus grande que celle qui serait nécessaire avec les appareils en platine.

Chez Chance frères, à Oldenburg, près Birmingham, on chauffe au gaz; il y a économie sur l'emploi du charbon pratiqué à Mulheim.

Ch. Négrier a breveté, en 1890, un procédé de concentration dans la porcelaine, bien décrit par A. Kretschmar (*Chem. Zeit.*, 1892, p. 418). On peut ainsi concentrer de l'acide sulfurique nitreux ou même d'autres acides, tels que l'acide phosphorique par exemple.

L. Kessler, de la maison Faure et Kessler de Clermont-Ferrand, a construit, en 1890, un appareil qui se rapproche du précédent et sur lequel il constitue un progrès par suite de l'emploi de l'air chaud pour entraîner les produits volatils.

Herbert N. Morris (*Journ. of Soc. of ch. ind.*, 1898, 435) a étudié le moyen d'éviter ou de condenser les fumées blanches qui se dégagent lorsque l'on concentre l'acide sulfurique. Il a remarqué que l'on évitait leur formation en empêchant tout contact entre les vapeurs, l'air atmosphérique et les gaz du foyer. Il a conseillé de les diriger dans des grandes chambres où elles se condensent. Lorsque l'évaporation a lieu à l'air libre, leur formation est inévitable, mais il est bon alors de les diriger à travers une tour dans laquelle on injecte de la vapeur d'eau. On empêche ainsi ces fumées acides de nuire au milieu où elles sont produites. Au point de vue pratique et économique, les indications de Herbert N. Morris ne résolvent pas définitivement la question, de l'avis de leur auteur même; en prenant comme chambre de condensation l'une des chambres de plomb servant à faire de l'acide sulfurique.

Revenant sur la question de la concentration de l'acide dans des appareils en fer, E. Hartmann (*Chem. Zeit.*, 1899, 147) a montré que la concentration d'une tonne d'acide, à 66° B., entraîne l'usure d'une quantité de fonte valant 2 marks, même en ne comptant pas la valeur de l'appareil usé. Les chaudières en fonte durent quatre mois, neuf mois et un an selon qu'elles contiennent de l'acide plus ou moins concentré. L'élévation du prix du platine doit donc faire prendre ces résultats en considération. De plus, Hartmann a montré que l'acide à 66°, ainsi obtenu, ne renfermait en dissolution que 0.015 pour 100 seulement de sesquioxide; un autre échantillon n'en donnait que 0,010 pour 100 parce que les combinaisons de fer, produites par l'attaque de la chaudière par l'acide, se déposent dans l'acide à 66° B.

Procédés divers proposés pour fabriquer l'acide sulfurique. — Les nombreux procédés que l'on a cherché à mettre en œuvre se rattachent à quatre types :

1° Ce sont les procédés qui ont pour but de supprimer les chambres de plomb.

Persoz fait barboter du gaz sulfureux dans de l'acide nitrique ; Kuhlmann brûlait de l'hydrogène sulfuré, produit par les mares de soude et faisait passer le mélange gazeux, formé de gaz sulfureux et sulfurique, également à travers de l'acide azotique. On a voulu aussi remplacer les chambres par un système mixte de chambres et de tours et même de tours sans chambres ; ce sont les essais de Thyss, Engelecke et Krause, D^r Plath Bettenhausen, Stolberg, etc. (voy. le rapport de M. Pierron sur l'industrie de l'acide sulfurique à la séance du 25 juillet 1900 au Congrès international de chimie appliquée).

Le seul procédé, vraiment intéressant, qui permet de supprimer les chambres de plomb, est le procédé de contact, que nous examinerons à propos de la fabrication de l'acide contenant de l'anhydride.

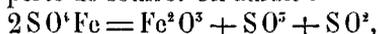
2° On a voulu remplacer l'acide nitrique par un autre oxydant. C'est l'ancien procédé de Haehner (brevet du 28 mars 1854), dans lequel l'agent d'oxydation de l'acide sulfureux était le chlore. Macfarlane a depuis repris la même idée. On a même proposé l'oxydation électrolytique. Il ne semble pas que ces essais aient donné de bons résultats.

3° On a voulu extraire l'acide sulfurique des sulfates naturels. Tilghmann a fait passer de la vapeur d'eau sur du sulfate de calcium ; il a obtenu un mélange de gaz sulfureux et sulfurique et d'oxygène et un résidu de chaux vive. Cary-Mantraud, en décomposant, au rouge, le même sulfate de chaux par le gaz chlorhydrique, a recueilli les mêmes gaz que Tilghmann, mais le résidu était du chlorure de calcium. La décomposition des sulfates et bisulfates par la chaleur seule ou avec addition d'oxydes divers a été également essayée.

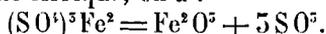
4° Certains autres procédés ont encore été proposés, qui ne rentrent pas dans les catégories précédentes. Je ne citerai que celui de Keller. On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension du sulfate de plomb. Il se forme du sulfure qui se précipite. L'acide sulfurique, formé, l'est en dissolution. On décante et l'on concentre. Le sulfure de plomb est grillé, ce qui régénère le sulfate, et l'on peut recommencer indéfiniment le cycle des opérations précédentes. Le procédé est ingénieux, il ne semble pas s'être développé.

FABRICATION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE ET DES ACIDES SULFURIQUES RENFERMANT DE L'ANHYDRIDE

Pendant bien longtemps, la fabrication de l'acide sulfurique dit acide fumant a été poursuivie par la maison Jean-David Starck, qui l'obtenait par la calcination du sulfate de fer préalablement peroxydé. Le sulfate ferreux donnerait, en plus de l'anhydride sulfurique, du gaz sulfureux, d'où résulterait une perte de soufre. On aurait :



tandis qu'avec le sulfate ferrique, on a :



Le sulfate de fer employé provient d'un schiste pyriteux qu'on laisse s'oxyder à l'air.

La végétation est dévastée à plusieurs kilomètres autour de l'usine Starck à cause des vapeurs acides qui s'en échappent.

On obtient, par ce procédé, et aussi par la calcination du bisulfate de soude, de l'anhydride sulfurique mêlé d'acide grâce à la vapeur d'eau condensée en même temps que celle de l'anhydride. Ce mélange fume à l'air, d'où lui vient son nom. Si on le refroidit, on voit se produire des cristaux fusibles à 35° qui sont formés d'acide pyrosulfurique $\text{S}^2\text{O}^7\text{II}^2$, ce qui tient à l'union d'une molécule d'anhydride SO^5 avec une molécule d'acide SO^4II^2 . Cet acide pyrosulfurique est appelé aussi *acide de Nordhausen* ou *huile de vitriol solide*. Le *colcothar*, restant dans les cornues, n'est pas perdu. On le livre au commerce, et il sert à fabriquer 19 nuances et 41 variétés de matières colorantes. On obtient ces nuances diverses par des traitements dans lesquels la chaleur et le chlorure de sodium jouent un rôle important. Ainsi, la nuance jaune est obtenue par la calcination de l'oxyde durant une heure, avec addition de 2 pour 100 de chlorure de sodium. La nuance brune résulte d'une addition de $\frac{1}{2}$ pour 100 de chlorure de sodium et d'un refroidissement lent; la teinte violette se produit par une calcination prolongée pendant six heures, avec chauffage progressif et refroidissement brusque, etc.

Actuellement, l'acide de Nordhausen a perdu beaucoup de son intérêt depuis que l'anhydride est produit économiquement par le procédé dit de contact, que nous allons exposer.

Procédé de contact. — Cette méthode utilise la propriété que le gaz sulfureux et l'oxygène secs possèdent de se combiner en présence d'un corps poreux et sous l'action d'une élévation suffisante de la température (300° environ).

Nous empruntons à l'intéressante conférence faite par Haller devant la Société industrielle de Mulhouse les descriptions et les figures qui sont relatives au procédé de contact.

HISTORIQUE. — En 1851, Pérégrine Philips, fabricant de vinaigre à Bristol, a pris un brevet pour fabriquer l'acide sulfurique par l'intermédiaire de la mousse de platine.

Il faisait passer le gaz sulfureux, produit par du soufre ou des pyrites, avec de l'air dans des tubes de platine ou de porcelaine contenant du fil ou de la mousse de platine à une température convenable.

L'anhydride sulfurique produit passait dans des chambres cylindriques, doublées de plomb et remplies de fragments de quartz, sur lesquels tombait de l'eau ou de l'acide hydraté qui dissolvait l'anhydride. Le produit résultant, condensé en bas de la chambre, était remonté en haut d'où il retombait en s'enrichissant davantage en anhydride qui affluait continuellement dans la chambre haute de 10 mètres sur 2^m,66 de large.

En 1852, Dobereiner a montré que 2 volumes de gaz sulfureux, mêlés de 1 volume d'oxygène passant sur de la *mousse de platine humide*, donnaient de l'acide sulfurique.

En 1853, Kuhlmann (de Lille) a entrepris dans son usine de Loos la même fabrication et ne l'a abandonnée qu'en observant que la mousse de platine perd ses propriétés catalytiques quelque temps après.

Woehler et Mahla ont remplacé le platine par les oxydes de cuivre, de fer, de chrome et par le verre pilé (Magnus 1852), par le quartz broyé (Plattner). Les 4 derniers donnaient d'assez bons résultats. Winckler se servit d'amiante platinée; Messel et Squire de ponce platinée sur laquelle passaient les gaz obtenus par la décomposition au rouge de l'acide monohydraté, bien desséchés. Ces gaz se transformaient en anhydride.

La Société badoise reprit la question et la rendit pratique. Majert et C^{ie} à Schlebusch, Zimmer à Mannheim et Scheurer à Thann ont fabriqué de l'anhydride à 98 pour 100 qui était vendu autrefois 5 fr. 10 le kilogramme.

Nous examinerons successivement les diverses parties de la fabrication telle qu'elle est pratiquée à la Société badoise.

1° TRAITEMENT PRÉLIMINAIRE DU MÉLANGE DES GAZ. — On connaît les impuretés que les pyrites peuvent introduire dans le gaz sulfureux, soit par leur volatilité, soit par l'entraînement des poussières. L'arsenic, le phosphore, le mercure sont surtout nuisibles pour l'appareil catalytique (attaque, encrassement).

On purifie le gaz en lançant un jet d'air ou de gaz déjà purifié et un jet de vapeur d'eau dans les gaz chauds au moment de leur sortie des fours à pyrite.

Il en résulte une *dilution* qui empêche l'acide sulfurique entraîné d'attaquer l'appareil réfrigérant en plomb ou en fer. Les poussières solides deviennent des boues, se déposent et ne s'incrustent pas. L'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré ne peuvent se produire dans ces conditions.

On regarde si les gaz sont limpides à travers une colonne de plusieurs mètres de longueur et l'on constate qu'ils sont purs en analysant par

l'appareil de Marsh une dérivation des gaz ayant barboté 24 heures dans de l'eau distillée.

On *refroidit* ensuite les gaz par leur passage dans un tuyau de fer ou de briques, puis, dans un système de tuyaux de plomb. Ils sont alors à 100° au plus.

On les *lave* au moyen de laveurs ou de tours d'arrosage où circule de l'eau pure ou acidulée par de l'acide sulfurique ou du bisulfite de soude; puis, on les sèche dans un appareil à acide sulfurique avec le plus grand soin.

On aspire les gaz pour les faire mieux circuler dans les laveurs.

On doit éviter la présence de substances qui pourraient donner naissance à de l'hydrogène phosphoré ou à de l'hydrogène arsénié.

2° RÉGLAGE DES CONDITIONS DE TEMPÉRATURE PENDANT LA COMBINAISON. — Pour que la réaction $\text{SO}^2 + \text{O} = \text{SO}^3 + 52^{\text{cal}},2$ se produise, il faut que la température soit assez élevée; mais, si on l'élève trop, la combinaison dégageant de la chaleur, on atteint le rouge, puis le rouge blanc, et alors on a la réaction inverse :



qui diminue le rendement. La capacité de la substance de contact est plus faible et les appareils en fer sont oxydés. Le maximum d'inconvénient existe lorsque les gaz quittent l'appareil au point le plus chaud.

On refroidit, soit par des bains de métaux en fusion, soit en envoyant les gaz froids, qui devront réagir, à l'extérieur de l'appareil, puis on les fait passer dans un appareil qui les porte à la température voulue; ensuite, ils arrivent sur la substance de contact ainsi refroidie extérieurement.

L'amianté platinée est obtenue au moyen d'amianté trempée dans une solution de chlorure de platine alcalinisée par du carbonate et du formiate de soude, puis soumise à l'action de la chaleur. Après réduction, on lave soigneusement et l'on sèche.

3° APPAREILS. — On peut provoquer une réfrigération ou un chauffage par un gaz extérieur dans l'espace annulaire (fig. 1 et fig. 1^A), le gaz arrive en *n*, s'échauffe s'il le faut dans les espaces *h* et *h'* ou seulement dans l'un des deux. Si l'on ne chauffe ni en *h* ni en *h'*, le gaz extérieur refroidit la masse de contact *b* échauffée par la réaction et élève la température en *a*, espace dans lequel les gaz réagissants arrivent pour prendre la température convenable.

On peut enfermer le conduit contenant la masse réagissante dans un manchon S, contenu lui-même dans l'espace annulaire *h* pouvant servir de source de chaleur ou de froid (fig. 2). Les gaz réagissants traversent alors le manchon S, le refroidissent en s'échauffant eux-mêmes. En G et en H sont des appareils servant au chauffage ou à la réfrigération des gaz, à leur sortie (H) du manchon S ou avant leur entrée (G) dans ce manchon S. Dans les fig. 2^A et 2^B nous notons les cloisons C forçant les gaz à lécher

la paroi du tube R, dans lequel se produit la réaction, et le mélangeur N avant l'entrée des gaz dans D d'où ils passent dans les appareils R.

Dans la fig. (2^e) les conduits A d'arrivée du gaz dans le manchon S sont démesurément agrandis pour former eux-mêmes un manchon annulaire autour du premier.

Dans la fig. (2^a) les gaz concentrés sont envoyés directement par J en D. Les gaz refroidissants sont chassés par un ventilateur et suivent le chemin ordinaire. En sortant, ils donnent leur chaleur à un appareil H

qui chauffe les gaz réagissants avant qu'ils arrivent en D. Il y a des robinets permettant le passage de ces gaz et des gaz réagissants dans H sans qu'ils se mélangent.

La figure 3^a montre une marche inverse des gaz dans l'espace S afin que les gaz froids arrivent à l'endroit P qui est le plus chaud du tube R. Il est alors en réfrigérant. Les gaz réagissants passent par O vers D en traversant (ou non) H. Les figures 4 et 4^a montrent un autre mode d'introduction des gaz dans R.

EXEMPLE CONCRET DE LA MANIÈRE D'OPÉRER. — Nous supposons que le mélange gazeux contienne 12 pour 100 d'anhydride sulfureux et 12 pour 100 d'oxygène en volumes. On chauffe d'abord l'appareil par l'espace annulaire h fig. 2^a jusqu'à

avoir $t^{\circ} = + 500^{\circ}$ dans le couvercle D, puis on fait passer les gaz par A dans S.

On arrive à obtenir le maximum de rendement (vérifié par les analyses) à l'aide des soupapes V, V' et du chauffeur G, le tout réglant la pression et la température. On fait, dans notre cas, entrer les $\frac{2}{3}$ du mélange par A dans S puis D, et $\frac{1}{3}$ directement dans D.

On obtient alors 580° dans D et 254° dans D' (à la sortie de R) (fig. 2^e).

On a ainsi 96 à 98 pour 100 de la possibilité théorique, soit 40 à 50 kilogrammes d'anhydride sulfurique en 24 heures.

En prolongeant le contact, on arrive à 99 pour 100 du rendement théorique (mais on va moins vite).

Il se produit une faible pression dans le tube R qui exige l'emploi de pompes pour forcer les gaz à passer. L'excès de pression favorise bien la combinaison, mais augmente les dépenses.

Fig. 1.

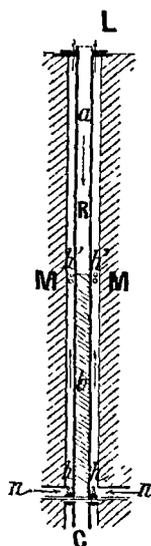


Fig. 1A.

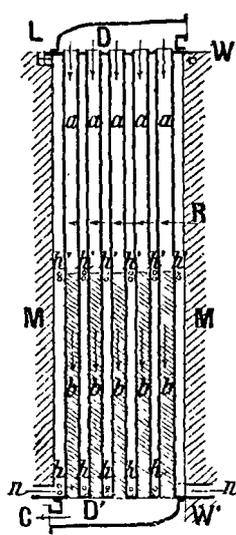


Fig. 12.

La Société badoise arrive à ne pas dépasser une atmosphère à l'aide de

Fig. 2.

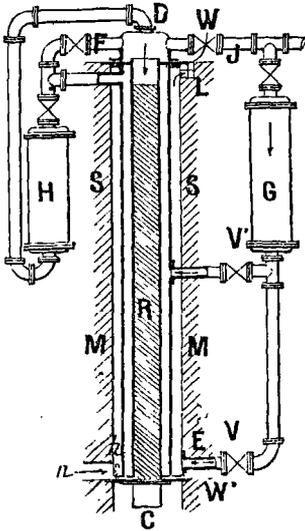


Fig. 2^A

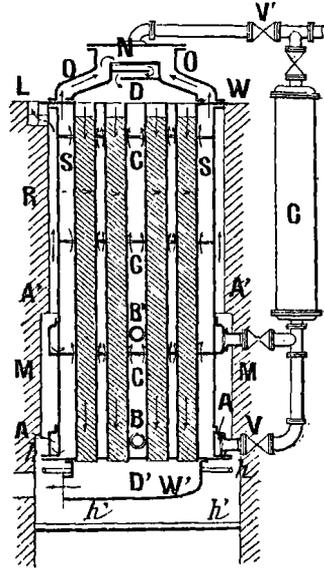


Fig. 15.

Fig. 2^B

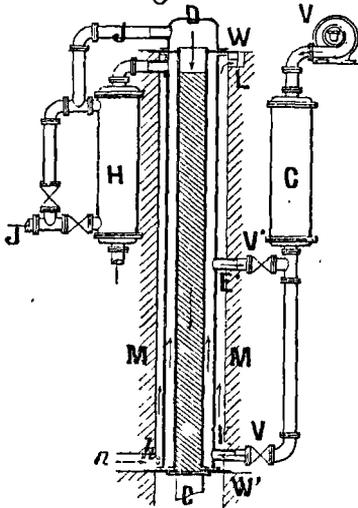


Fig. 2^C

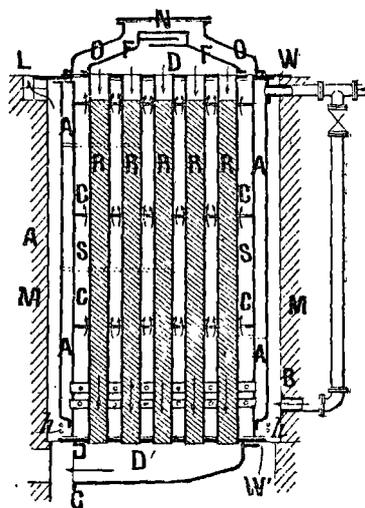


Fig. 14.

disques percés de trous sur lesquels se trouve l'amiante platinée (fig. 5 et

[G. CHABRIÉ]

fig. 5^a). Les autres brevets et les autres substances de contact telles que

Fig. 3.

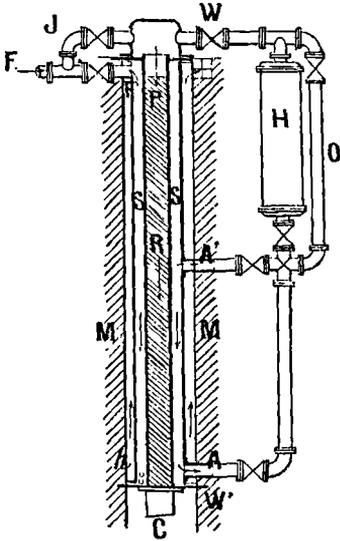


Fig. 3^A.

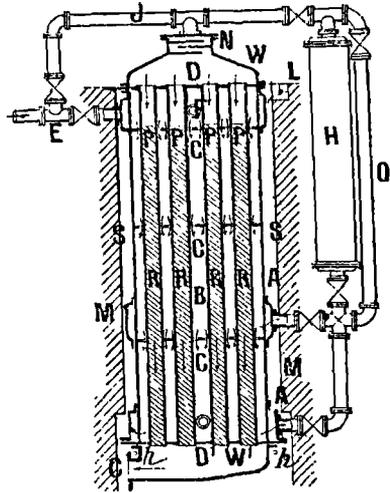


Fig. 15.

Fig. 3^B.

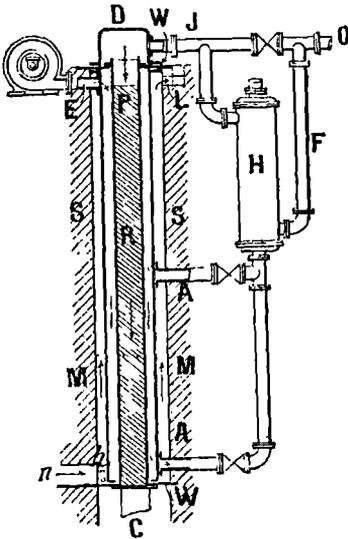


Fig. 4.

Fig. 4^A.

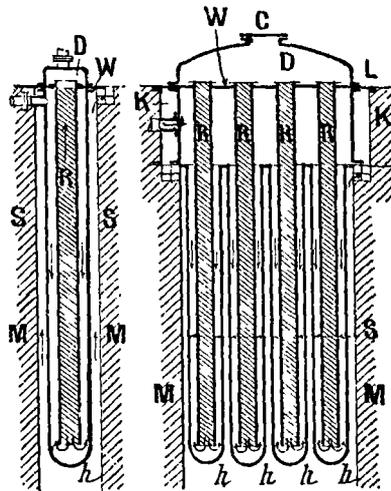


Fig. 16.

l'oxyde de fer provenant du grillage des pyrites n'ont pas donné de bons résultats.

Résumé du procédé :

- 1° Préparation de la masse de contact amiante-platine;
- 2° Purification des gaz réagissants;
- 3° Réglage et maintien de la température entre les conditions de $S_2O^2 + O = SO^3$ et celles de $SO^5 = SO^2 + O$.

Fig. 5

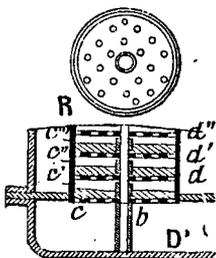


Fig. 5A

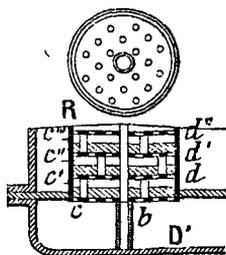


Fig. 17.

ÉVOLUTION DES DIVERSES FABRICATIONS DE L'ACIDE SULFURIQUE. — 1° L'acide de Nordhausen, produit par distillation, tend à disparaître.

En 1792	cet acide coûtait	50 florins,	soit	112 fr. 50,	les	50 kilogr.	ou	2 fr. 25	le kilogr.
— 1875	—	10	—	soit	22 fr. 50,	—	—	ou	0 fr. 45
En 1852	on en produisait	850	quintaux	métriques.					
— 1846	—	25,000	—						
— 1875	—	55,000	—						

En 1858, Starck seul livrait 19 260 quintaux d'acide fumant et 5 000 quintaux de caput mortuum.

En 1872, le même fabricant produisait 54 410 quintaux d'acide fumant et 19 752 de caput.

En 1875, il y avait encore 120 fourneaux en marche pour cet acide qui s'éteignirent en partie devant la concurrence de l'anhydride fourni par la méthode de contact introduite par C. Winckler en Saxe. Aussi, en 1893, il n'y avait plus que 15 à 16 fourneaux en marche.

2° Anciennement, on préparait l'acide par la combustion du soufre en présence de vapeur d'eau sans salpêtre; il coûtait 112 fr. le kilogramme :

En 1740	5 ^{rs} ,75	—	(on se servait du salpêtre.)
— 1797	0 ^{rs} ,80	—	
— 1799	0 ^{rs} ,54	—	
— 1800	0 ^{rs} ,04	et moins.	

3° Le procédé de la Société badoise est plus économique que le précédent pour l'acide plus concentré que 50°, mais l'acide à 50° Baumé peut être employé pour fabriquer les superphosphates.

Le procédé des chambres de plomb peut donc lutter avec le procédé de contact pour la fabrication des acides peu concentrés.

L'acide de contact est plus pur, renferme moins d'arsenic, et l'installation coûte les 2/3 de celle des chambres de plomb. L'acide de contact étendu est bon pour les accumulateurs à cause de l'absence des produits nitreux; il est employé avec avantage à la sulfonation des produits organiques et à l'oxydation de la naphthaline pour la préparation de l'indigo artificiel. On ne peut donc pas prévoir quel sera l'avenir des chambres de plomb devant le développement des usines qui utilisent le procédé de contact.

Usages de l'acide sulfurique. — Il peut paraître puéril d'énumérer les usages de l'acide sulfurique. Il n'y a pas de laboratoire où l'on étudie, analyse, fabrique des produits chimiques dans lesquels cet acide ne soit parmi les produits les plus employés. Son importance est telle que pendant longtemps la consommation de cet acide a servi à comparer le développement industriel des différents pays.

Lorsqu'il contient de l'anhydride, il sert spécialement à dissoudre l'indigo. On l'emploie en chimie organique dans les sulfonations et même les oxydations.

Pour ne citer que les principales applications, nous dirons que l'acide ordinaire sert à la préparation du sulfate de sodium et du gaz chlorhydrique, à celle des superphosphates de chaux qui constitue une industrie très prospère en France, à la métallurgie, à l'industrie de l'alcool, au tannage, à la préparation des acides organiques, des acides fluorhydrique et borique, au décapage des métaux, à l'épuration des huiles, aux explosifs, etc., etc....

C. CHABRIÉ,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

SÉLÉNIUM $Se = 79,4$

État naturel. — Le sélénium présente de grandes analogies avec le soufre, aussi se substitue-t-il assez fréquemment à ce dernier, mais en faibles proportions, seulement dans quelques minéraux sulfurés.

C'est ainsi que la pyrite de Falun (Suède), d'où Berzélius⁽¹⁾ a pu retirer ce métalloïde, en renferme une certaine quantité; on le retrouve également dans les pyrites d'Hautmont (Nord), de Kruslitz et de Lukawitz (Bohême), de Theux et d'Oneux (Belgique); Scheurer-Kestner et Rosenstiehl⁽²⁾ en ont retiré des quantités appréciables des pyrites de Saint-Bel près Lyon; tout récemment Guichard⁽³⁾ a signalé sa présence dans la *molybdénite*.

La *chalcopyrite* de Rammelsberg et d'Anglesea en renferme des traces; l'*onofrite* est un sélénio-sulfure de mercure, $4HgS, HgSe$, les galènes cubiques d'Atwidaberg et de Falun en contiennent de petites quantités (Berzélius)⁽⁴⁾.

L'existence du sélénium, dans certains minéraux sulfurés, explique également sa présence dans les soufres natifs de Vulcano (iles Lipari, Strommeyër), et de Kilanea (Dana).

Le sélénium entre encore dans la composition de certaines espèces minéralogiques, assez peu répandues, dont il constitue le seul élément électro-négatif; ce sont les véritables minerais du sélénium.

L'*euchairite* est le premier minéral sélénifère qui fut signalé par Berzélius⁽⁴⁾; c'est un séléniure double de cuivre et d'argent (Cu^2Se, Ag^2Se); ce savant découvrit ensuite la *berzeline*, séléniure cuivreux, dans le même gisement.

Ces deux minéraux provenaient d'une mine de cuivre abandonnée, située à Skrikerum en Smoland; Nordenskiöld⁽⁵⁾ y découvrit plus tard la *crookésite*, séléniure de cuivre et de thallium.

La présence de l'*euchairite* a été encore signalée par Domeyko⁽⁶⁾ dans certains minerais de cuivre provenant des mines de Cachcuta (Chili).

Dans le Harz on rencontre un certain nombre de minéraux sélénifères, notamment à Clausthal, Tilkerote et Lehrbach; tels sont la *clausthalite*, séléniure de plomb découvert plus tard dans la République Argentine, la *lehrbachite*, séléniure de mercure et de plomb, la *tiemanite*, séléniure de mercure, la *naumannite*, séléniure de plomb que Rose⁽⁷⁾ découvrit,

(1) BERZÉLIUS. Traité de chimie (édit. franç.) 1850. — (2) SCHEURER-KESTNER et ROSENSTIEHL. B. Soc. Ch. (2)-9-43-1868. — (3) GUICHARD. B. Soc. Ch. (3)-23-147-1900. — (4) BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-9-259 et 556-1818. — (5) NORDENSKIÖLD. B. Soc. Ch. (2)-7-409-1867. — (6) DOMEYKO. An. Min. (6)-5-458-1864. — (7) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 14-471-1828. —

à peu près pur, dans des échantillons de sélénium de plomb du Harz oriental mais qui est presque toujours associée aux séléniums d'argent et de cuivre.

On a signalé la présence, aux environs de Mexico, d'un gisement assez riche de sélénium de bismuth, mais le véritable minerai du sélénium, le seul qui soit directement exploité aujourd'hui, est la *zorgite*, sélénium double de cuivre et de plomb, souillé de fer et d'argent, et qui renferme jusqu'à 51 pour 100 de ce métalloïde. Ce minerai paraît exister en assez grande quantité dans la République Argentine (Plata).

Historique. — Le sélénium fut découvert en 1817 par Berzélius (1) ; l'illustre chimiste rapporte ainsi sa découverte :

« Je fis rassembler tout le dépôt produit par la fabrication de l'acide sulfurique, en n'employant pendant quelques mois que du soufre de Falhun, et, après en avoir réuni une grande quantité, je le soumis à un examen détaillé, qui m'y fit découvrir un corps inconnu, dont les propriétés ressemblaient beaucoup à celles du tellure.

« Cette analogie me détermina à l'appeler *sélénium* du mot grec *σελήνη*, qui signifie la lune, tandis que *tellus* est le nom de notre planète. »

Préparation. — 1° **Extraction du sélénium des boues de chambre de plomb et de l'acide sulfurique.** — Le sélénium, associé au soufre, dans la plupart des pyrites, se transforme en anhydride sélénié volatil lorsque l'on grille ces dernières pour les utiliser à la préparation de l'acide sulfurique.

L'anhydride sélénié accompagne donc le gaz sulfureux, mais il est réduit par ce dernier dans les chambres de plomb et le sélénium se trouve alors, sous forme d'une poudre rouge, mélangé aux boues qui se déposent dans ces chambres.

Il en sera de même lorsque, dans cette fabrication, on remplacera les pyrites par du soufre préparé à l'aide de ces dernières et renfermant également du sélénium.

À l'heure actuelle la maison Billaut (Chenal-Douillet, Paris) extrait le sélénium de résidus du traitement des pyrites des mines de Hautmont (Nord), titrant environ 15 pour 100. Ces boues sont traitées par l'eau régale qui transforme le sélénium en acide sélénié, celui-ci est réduit ensuite par le gaz sulfureux et le sélénium précipité est lavé, fondu et coulé dans des moules.

C'est du limon qui se déposait sur le sol des chambres de plomb de la fabrique d'acide sulfurique de Gripsholm, où l'on utilisait le soufre de Falhun, que Berzélius (1), pour la première fois, put retirer le sélénium.

La méthode, à laquelle il eut recours, est fort longue; elle consiste à traiter les boues par de l'eau régale et à précipiter la liqueur, débarrassée de l'excès d'acide et reprise par l'eau, par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité, qui se forme, est constitué par un mélange de sulfure,

de sélénium et de sulfures métalliques; on le redissout, dans l'eau régale, qui transforme les sulfures en sulfates et le sélénium en acide séléniéux.

L'addition de potasse à cette liqueur en précipite les oxydes métalliques; après filtration, on évapore à sec; le résidu est mélangé à du sel ammoniac et chauffé dans une cornue de verre. Il se forme du sélénite d'ammonium qui, à haute température, est décomposé en sélénium libre avec dégagement d'azote et de vapeur d'eau. La masse, reprise par l'eau, abandonne du sélénium insoluble; on le lave, le dessèche et on le distille dans une petite cornue pour le purifier.

On peut substituer, à l'eau régale, un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ou de chlorate de potassium (Wöhler)⁽⁸⁾.

Wöhler⁽⁹⁾ emploie encore le procédé suivant: la boue sélénière, lavée et desséchée, est additionnée d'une partie de nitre et d'une partie et demie de carbonate de potassium; le mélange est projeté par petites portions dans un creuset porté au rouge; le sélénium passe à l'état de séléniate alcalin. La masse, reprise par l'eau, est mise à bouillir avec de l'acide chlorhydrique; ce dernier réduit l'acide séléniéux en acide séléniéux dont on précipite le sélénium en flocons rougeâtres par un courant de gaz sulfureux.

Liebe⁽¹⁰⁾ simplifia la méthode de Berzélius. Après avoir traité les boues par l'eau régale, additionnée d'acide sulfurique, il chasse l'excès d'acide par la chaleur, reprend par l'eau et neutralise la liqueur par le carbonate de soude. Après évaporation à sec, le résidu, qui renferme du sélénite de sodium, est mélangé à du chlorure ammoniac et convenablement chauffé. Le sélénite est réduit; la masse, reprise par l'eau, qui dissout les sels, abandonne du sélénium.

Rose⁽⁷⁾ traite, par un courant de chlore, les boues desséchées et portées au rouge; le soufre et le sélénium se transforment en tétrachlores volatils qui, au contact de l'eau, se décomposent en acides chlorhydrique, sulfurique et séléniéux. Par addition de sulfite de sodium à cette liqueur acide, le sélénium est mis en liberté.

Brunner⁽¹¹⁾ substitue, au chlore, un courant d'air qui transforme le sélénium chauffé en anhydride séléniéux volatil qui se sublime. On purifie ce dernier par solution dans une liqueur alcaline dont on précipite le sélénium par un courant de gaz sulfureux.

Magnus⁽¹²⁾ emploie une méthode semblable, mais remplace le courant d'air par une source d'oxygène solide: le bioxyde de manganèse.

Petterson⁽¹³⁾ traite les boues lavées par une solution assez concentrée de cyanure de potassium et décompose le séléniocyanate, ainsi formé, par addition d'acide chlorhydrique.

Nilson⁽¹⁴⁾ emploie le même procédé, mais débarrasse le sélénium pré-

⁽⁸⁾ WÖHLER. Contribution pratique à la chimie analytique. Göttingue 1835. — ⁽⁹⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-575-1859. — ⁽¹⁰⁾ LIEBE. An. der Pharm. (2)-104-150-1860. — ⁽¹¹⁾ BRUNNER. Diet. Wurtz (2)-2-1460-1867. — ⁽¹²⁾ MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. 20-165-1850. — ⁽¹³⁾ PETTERSON. Ber. Chem. Gesell. 6-1466 et 1477-1875. — ⁽¹⁴⁾ NILSON. Ber. Chem. Gesell.

cipité des traces de cuivre, de fer et de mercure qu'il renferme en le transformant, d'abord en anhydride sélénieux qu'il purifie par sublimation, puis en dissolvant ce dernier et en précipitant le sélénium par le gaz sulfureux.

Depuis l'introduction de la tour de Glover dans l'installation des chambres de plomb, le sélénium s'accumule surtout dans cette partie de l'appareil et l'acide sulfurique, qui s'en écoule, se charge à tel point de ce métalloïde qu'il présente parfois, à la sortie de la tour, une coloration rougeâtre sanguinolente.

Pour en séparer le sélénium, il suffit d'étendre l'acide de quatre volumes d'eau, et d'y faire passer un courant de gaz sulfureux (Personne) ⁽¹⁵⁾.

Kienlen ⁽¹⁶⁾ a trouvé que l'acide sulfurique du Glover peut renfermer jusqu'à 28 mg de sélénium par litre, et, celui des chambres de plomb, jusqu'à 54^{mg}, 2.

L'acide sulfurique, qui provient des fabriques impériales d'Ozaka, est si riche en sélénium que Divers ⁽¹⁷⁾ le considère comme pouvant constituer une source industrielle de ce métalloïde.

Borntrager ⁽¹⁸⁾, en faisant arriver dans la tour de Glover de l'acide sulfurique exempt de produits nitreux, a pu obtenir une réduction complète de l'anhydride sélénieux par le gaz sulfureux et l'acide, qui s'en écoule, est alors rendu trouble par du sélénium rouge en suspension. Cet acide laisse déposer une boue rougeâtre qui, desséchée à 120°, contient jusqu'à 12 pour 100 de sélénium. Pour le purifier, on le distille à l'abri du contact de l'air et on le débarrasse des anhydrides arsénieux et sélénieux qui le souillent par lavage à la soude.

D'après Jouve ⁽¹⁹⁾ l'acide sulfurique, même pur, que livre le commerce renfermerait souvent des traces de sélénium.

Kienlen ⁽¹⁶⁾ a observé, le premier, que lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique sélénifère, dans la fabrication du carbonate de soude par le procédé Leblanc, ce métalloïde, volatil au rouge sombre, se trouve entraîné par les vapeurs chlorhydriques pendant la calcination du sulfate de soude, et se dépose dans les premières bonbonnes de condensation. Cet acide en est parfois chargé au point de présenter une fluorescence rouge; il peut alors tenir en suspension jusqu'à 25 mg de sélénium par litre.

Le dépôt abondant, qui se forme à la longue dans les bonbonnes de condensation de l'acide chlorhydrique, constitue une boue rougeâtre qui, après dessiccation, peut renfermer jusqu'à 45 pour 100 de sélénium.

Pour en extraire industriellement ce métalloïde, Kienlen propose la méthode suivante : les boues, délayées dans de l'eau, sont traitées à froid par un courant de chlore. Le sélénium est ainsi transformé en tétrachlorure qui, décomposé immédiatement par l'eau, donne de l'acide sélénieux. Celui-ci est peroxydé par l'excès de chlore et passe à l'état d'acide sélénique.

7-1719-1874. — ⁽¹⁵⁾ PERSONNE. B. Soc. Ch. (2)-18-175-1872. — ⁽¹⁶⁾ KIENLEN. B. Soc. Ch. (2)-37-440-1882. — ⁽¹⁷⁾ DIVERS. Chem. N. 44-229-1881. — ⁽¹⁸⁾ BORNTRAGER. Polyt. J. Dingler 248-505-1885. — ⁽¹⁹⁾ JOUVE. B. Soc. Ch. (3)-25-489-1901. — ⁽²⁰⁾ KEMPER. Ar. der

La liqueur est alors additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition; l'acide sélénique est réduit en acide sélénieux avec dégagement de chlore, et le sélénium en est précipité, par addition de sulfite acide de sodium, sous forme de flocons rouges qui s'agglomèrent, par ébullition de la liqueur, en une masse grise, spongieuse. Cette masse, après lavages et dessiccation, est fondue à feu nu et coulée dans l'eau ou dans des moules de verre.

2° **Extraction du sélénium des suies de fonderies.** — Dans les fonderies de Mansfeld (Saxe), les minerais sulfurés, légèrement sélénifères, sont grillés dans des fours spéciaux; les gaz qui s'en échappent entraînent des vapeurs de sélénium qui se condensent dans les cheminées d'appel.

Kemper⁽²⁰⁾ a trouvé jusqu'à 9 pour 100 de sélénium libre dans ces poussières. Bottger⁽²¹⁾ propose la méthode suivante pour en extraire le métalloïde : les suies sont mises en suspension dans l'eau et, par décantation, on en sépare les parties les plus légères; le résidu est lavé à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau pure et, après dessiccation, on le fond avec du carbonate de potassium ou de sodium; il se forme ainsi un séléniure alcalin. La masse pulvérisée est traitée par l'eau bouillie qui dissout le séléniure; par abandon à l'air, cette liqueur laisse déposer le sélénium.

3° **Extraction du sélénium des séléniures naturels.** — Wöhler⁽⁹⁾ transformait les séléniures métalliques en séléniures alcalins dont les solutions, au contact de l'air, abandonnaient leur sélénium. A cet effet, le séléniure, finement pulvérisé, était traité par l'acide chlorhydrique qui décomposait les carbonates. La poudre, lavée et desséchée, était alors mélangée à son poids de flux noir, et chauffée modérément, pendant une heure, dans un creuset. Après refroidissement, la masse était pulvérisée et traitée, sur un filtre, par de l'eau chaude bouillie. La liqueur brune, ainsi obtenue, traversée par un courant d'air, laissait déposer des flocons rouges de sélénium, qu'on recueillait et purifiait par distillation.

Les minerais sélénifères étant peu répandus, l'industrie préférerait retirer le sélénium des boues des chambres de plomb jusqu'à l'époque, peu reculée, où l'on découvrit, dans la République Argentine, des gisements assez abondants d'un minerai riche en sélénium : la *zorgite*.

La *zorgite* est un séléniure double de cuivre et de plomb impur qui répond à la composition moyenne suivante :

Sélénium	50,80
Cuivre	15,00
Plomb	41,00
Fer.	6,00
Argent	1,66
Argile et quartz	4,50
	98,96

Pharm. (2)-104-25-1860. — ⁽²¹⁾ BOTTGER, J. prakt. Chem. 64-512-1854. — ⁽²²⁾ BILLAUDOT.

Par le traitement de ce minerai, Billaudot⁽²²⁾ a pu obtenir des plaques de sélénium de 5 cm d'épaisseur et pesant jusqu'à 12^{kg},600 (Exposition internationale d'électricité 1881); le prix de revient de ce corps a été abaissé de 1000 à 40 francs le kilogramme.

Voici le procédé d'extraction suivi par cet industriel : le minerai, finement pulvérisé, est traité par l'eau régale qui transforme le sélénium en acide sélénieux, et les métaux en chlorures. Après évaporation de l'excès d'acide, la liqueur sirupeuse est reprise par l'eau qui précipite la majeure partie du chlorure de plomb. Dans la liqueur filtrée, on précipite le sélénium, en flocons rouges, par un courant de gaz sulfureux. On le débarrasse, par lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau, des chlorures qui l'imprègnent, on le fond dans des creusets de plombagine et on le coule en plaques ou dans des moules.

La maison Billaudot, pour préparer en grande quantité la modification vitreuse, utilisée à la construction de quelques appareils de physique, coule le sélénium fondu dans des lingotières de cuivre, plongées dans de l'eau froide et, avant qu'il ne se soit solidifié, un courant d'eau froide est également lancé sur sa surface. Ce refroidissement brusque transforme la totalité du sélénium en sa variété vitreuse, seule propre aux applications physiques.

Purification du sélénium. — Le sélénium du commerce renferme généralement une assez forte proportion de soufre et de petites quantités de tellure. Pour le purifier, Oppenheim⁽²³⁾ le fond avec 7 à 8 parties de cyanure de potassium dans un matras traversé par un courant d'hydrogène; il se forme ainsi un mélange de sulfocyanate, de séléniocyanate et de tellurate de potassium. La masse est reprise par l'eau et cette liqueur, traversée par un courant d'air, laisse déposer la totalité du tellure. Après filtration, on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique; après vingt-quatre heures, le sélénium est complètement précipité; le soufre reste en solution à l'état de sulfocyanate non décomposé.

Divers et Shimosé⁽²⁴⁾ indiquent une méthode qui permet de débarrasser complètement le sélénium du tellure et d'en séparer la presque totalité du soufre. On dissout le sélénium dans de l'acide sulfurique concentré et bouillant; ce métalloïde est oxydé en acide sélénieux qu'on réduit ensuite, après dilution de la liqueur, par un courant de gaz sulfureux. Le précipité rouge est alors séparé par filtration, soigneusement lavé à l'eau, puis à l'alcool, et mis à sécher à l'air sur des plaques de porcelaine poreuse. Le sélénium, ainsi purifié, ne donne plus les réactions du tellure et ne renferme que des traces de soufre.

Hugot⁽²⁵⁾ traite le sélénium du commerce par l'acide nitrique dilué; après évaporation à sec, pour chasser toutes traces de cet acide, il sublime l'anhydride sélénieux qui en résulte, le redissout dans l'eau et en

Encyclopédie chimique 5-198-1885. — (23) OPPENHEIM. J. prakt. Chem. 71-279-1857. — (24) DIVERS et SHIMOSÉ. Chem. N. 51-199-1885. — (25) HUGOT. An. Ch. Ph. (7)-21-54-

précipite les traces d'acide sulfurique par l'eau de baryte. La liqueur filtrée est acidulée par l'acide chlorhydrique et traitée par un courant de gaz sulfureux, qui en précipite le sélénium sous forme d'une poudre brune. L'auteur n'indique pas si le sélénium, ainsi débarrassé du soufre, ne renferme plus de tellure.

Les propriétés physiques du sélénium, variant avec la modification allotropique envisagée, il nous paraît bon d'étudier d'abord les diverses formes sous lesquelles se présente cet élément.

États allotropiques. — Le sélénium, comme le soufre, peut être obtenu sous des formes différentes, suivant que sa condensation moléculaire est plus ou moins grande. Ces diverses modifications n'ont été bien connues que par la suite des travaux des savants qui les ont étudiées, ce qui explique que les données physiques que l'on relève dans la bibliographie de cet élément concordent si rarement entre elles; en effet, elles se rapportent souvent à des variétés mal connues et parfois même à des mélanges de plusieurs formes allotropiques.

Même à l'heure actuelle, les conditions précises, dans lesquelles ces divers états peuvent prendre naissance, sont encore mal déterminées et il paraît impossible de les obtenir absolument exempts de la forme voisine.

Saunders⁽²⁶⁾, qui a fait tout récemment une revue très importante des travaux que relate la littérature chimique à ce sujet, en déduit la conclusion, appuyée sur de nombreuses expériences personnelles, et conforme aux idées de Mitscherlich, que le sélénium existe sous trois formes distinctes auxquelles correspondent plusieurs variétés :

1° Le sélénium liquide comprenant trois variétés solides à la température ordinaire : le sélénium vitreux, le sélénium amorphe (électropositif et électronégatif) et le sélénium colloïdal ou soluble.

2° Le sélénium cristallisé rouge, comprenant très probablement deux variétés, affectant des formes cristallines différentes, mais dérivant du même système.

3° Le sélénium cristallisé gris ou métallique que certains auteurs ont considéré comme constituant deux variétés différentes.

Les deux premières formes sont plus ou moins solubles dans le sulfure de carbone, la troisième est complètement insoluble dans ce dissolvant neutre.

Voici les principales propriétés distinctives de ces trois états allotropiques.

1° Le *sélénium liquide* se présente, sous cet état, jusqu'à 220°; au-dessous de cette température, il devient de plus en plus visqueux mais reste mou jusqu'à 60°; à 50-40°, il devient dur et cassant. Il constitue alors la *variété vitreuse* dont la cassure est conchoïdale et dont les esquilles laissent passer une lumière rouge. Réduite en poudre, celle-ci est d'abord grise, mais, par une pulvérisation plus parfaite, elle prend une teinte rouge et peut alors être confondue avec la variété amorphe.

1900. — (26) SAUNDERS. The journal of physical chemistry 4-425-1900. — (27) SACC. An. Ch.

Le *sélénium amorphe* prend naissance, sous l'aspect d'un précipité rouge, dans la réduction de l'acide sélénieux par le gaz sulfureux; cette variété, lorsqu'elle est sèche, est une poudre qui ne présente aucun indice de cristallisation. Chauffée à 40-50°, elle s'agglomère en une masse molle qui, par refroidissement, devient dure et cassante et possède alors les propriétés de la variété vitreuse. Les *séliumns électro-positif et électro-négatif* de Berthelot sont plus ou moins solubles dans le sulfure de carbone, mais appartiennent à cette variété.

Le *sélénium soluble ou colloïdal* est obtenu par la réduction de l'acide sélénieux dans certaines conditions; cette variété, lorsqu'elle a été fraîchement préparée, est légèrement soluble dans l'eau qu'elle colore fortement en rouge. Avec le temps, elle s'agglomère et perd cette propriété.

2° Le *sélénium rouge cristallisé* se sépare, par évaporation lente, d'une solution de ce métalloïde dans le sulfure de carbone; il se forme encore par le contact suffisamment prolongé d'une des variétés précédentes avec le sulfure de carbone ou avec certains autres solvants chimiques. Il semble que cette dernière forme puisse exister dans deux modifications différentes d'un même système moins stables l'une que l'autre.

3° Le *sélénium cristallisé gris ou métallique* est obtenu par l'action de la chaleur sur les formes précédentes. D'après Saunders⁽²⁶⁾, ce serait la forme la plus stable à toutes les températures inférieures au point de fusion 217°. Les deux autres formes et leurs variétés seraient instables et le sélénium cristallisé rouge présenterait un état de stabilité intermédiaire entre les formes liquide et métallique.

Les divers états allotropiques du sélénium ont été d'abord entrevus, puis étudiés, par de nombreux savants; en signalant les conditions de formation de chacun d'eux, nous ferons l'historique de leur découverte.

1° **Sélénium liquide.** — *a) VARIÉTÉ VITREUSE.* — C'est la forme sous laquelle il est livré par le commerce. Vu en masse, sa couleur est noire, sa cassure est vitreuse, conchoïdale, ses esquilles sont translucides et rouge rubis; en poudre très fine, il est rougeâtre.

Chauffé, il se ramollit vers 50°, et il est complètement liquide à 220°; si la chauffe a été rapide, la transformation en la forme métallique ne s'est pas produite (Saunders)⁽²⁶⁾. Sacc⁽²⁷⁾, en 1847, avait prétendu que cette variété n'entraît en fusion que vers 240-250°.

Si on laisse refroidir le sélénium fondu, il se solidifie, de nouveau, vers 50° sous la variété vitreuse, à moins que le refroidissement ne soit excessivement lent.

D'après Berzélius⁽¹⁾, le sélénium vitreux serait semi-fluide vers 100° et complètement liquide à quelques degrés au-dessus; cette divergence peut provenir de ce que la chaleur de transformation en la variété métallique avait fluidifié la masse.

En effet, plus tard, Regnault⁽²⁸⁾, en chauffant du sélénium vitreux

Ph. (5)-24-119-1847. — ⁽²⁸⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-46-281-1856. — ⁽²⁹⁾ RAMMELSBURG.

dans lequel plongeait un thermomètre, constata que, vers 96-97°, la température s'élevait brusquement jusqu'à 150°; la masse devenait alors fluide, puis durcissait à nouveau; du sélénium métallique avait pris naissance. Cette transformation n'aurait lieu qu'au-dessus de 90°.

Rammelsberg⁽²⁹⁾ place également à 90° la limite de transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique; d'après Hittorf⁽³⁰⁾, le point limite serait situé à 80° et le point de vitesse maximum de cette transformation à 125°.

Pour Saunders⁽²⁶⁾, la transformation aurait lieu à toutes températures, mais sa vitesse, dans les conditions ordinaires, ne serait pas mesurable.

Des travaux ont été faits en vue de déterminer s'il existait des limites de température où le sélénium vitreux fût complètement stable.

Une expérience de Lehmann⁽³¹⁾, qui vit, sous le microscope, du sélénium fondre en un liquide rouge, dans lequel prirent naissance des cristaux gris qui disparurent à plus haute température pour donner de nouveau un liquide plus sombre, tendrait à le faire supposer; mais cette expérience n'a pu être répétée ni par l'auteur ni par Saunders⁽²⁶⁾.

De cette double fusibilité du sélénium, Le Chatelier⁽³²⁾ tire la conclusion que ce corps n'est stable à l'état cristallisé qu'au-dessus de 60° et au-dessous de 214°; en dehors de ces limites extrêmes, c'est la variété amorphe (vitreuse, liquide) qui est seule stable.

Saunders⁽²⁶⁾ a essayé d'élucider la question par une série d'expériences dilatométriques qui lui permettent de conclure que l'existence d'une *forme métallique grise* de sélénium, différente de la *forme cristalline grise*, signalée par certains auteurs, ne peut être admise et que la seule forme stable du sélénium est celle qui répond à une densité de 4,8. Il constate, en outre, que, quand on chauffe du sélénium plongé dans un liquide qui le dissout peu ou ne le dissout pas, on n'obtient jamais que les modifications vitreuse ou métallique; la forme vitreuse serait stable jusqu'à 60 ou 80°, suivant la nature du liquide et la forme métallique jusqu'à 220° environ. Le sélénium vitreux est donc stable à la température ordinaire. Mais, après sa transformation en sélénium métallique, on peut maintenir celui-ci fort longtemps à des températures de 40-50-60°, sans jamais obtenir la transformation inverse.

Solubilité du sélénium vitreux. — Mitscherlich⁽³³⁾ indique que le sélénium vitreux, coulé dans l'eau froide pour l'obtenir en grains, se recouvre de cristaux rouges lorsqu'on le plonge dans le sulfure de carbone; il y serait donc légèrement soluble. D'après Schützenberger⁽³⁴⁾, cette modification serait à peu près insoluble dans ce solvant. Saunders⁽²⁶⁾ montre que l'action de la lumière augmente cette solubilité.

Rathke⁽³⁵⁾ signale la solubilité de cette modification dans le séléniure

An. Ph.-Chem. Pogg. 152-151-1874. — (30) HITTORF. An. Ph. Chem. Pogg. 84-214-1851. — (31) LEHMANN et TAMMANN. An. Ph. Chem. Wiedm. 62-280-1897. — (32) LE CHATELIER. C. R. 129-282-1899. — (33) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (5)-46-301-1856. — (34) SCHÜTZENBERGER. Chimie générale 1-483-1884. — (35) RATHKE. J. prakt. Chem. 108-255 et 321-1869. — (36) RETGERS.

de carbone, les sélénure et sulfure d'éthyle, et le chlorure de sélénium qui en dissoudrait une assez forte proportion.

Retgers⁽³⁶⁾ trouve que la solubilité du sélénium vitreux commercial dans l'iode de méthylène, à 12°, est de 1, 5 pour 100.

L'acide sulfurique dissout toutes les variétés de sélénium, en se colorant en vert.

D'après Franklin et Kraus⁽³⁷⁾, le sélénium se dissoudrait dans l'ammoniac liquéfié, alors que Ilugot⁽³⁸⁾ prétend que ce métalloïde, pur et sec, n'est nullement attaqué par l'ammoniac sec à 40°. Cette divergence provient de ce que Ilugot employait de l'ammoniac liquéfié anhydre. Cependant Petersen⁽³⁹⁾ a remarqué qu'il n'est pas possible d'obtenir du sélénium vitreux absolument pur.

Fusion, solidification. — Le sélénium vitreux ne possède pas de points nettement fixes de fusion ni de solidification. Regnault⁽²⁸⁾, qui a étudié la loi du refroidissement du sélénium fondu, a remarqué que l'abaissement de la température se fait régulièrement de 241°,6 à 116°8; la seule anomalie se produit au-dessous de cette température; on observe à ce moment un ralentissement, puis une marche ascendante du thermomètre prouvant que la solidification fait alors de rapides progrès ou que le sélénium vitreux subit une transformation partielle en sélénium métallique.

Toepler^(38a) a étudié le changement de volume du sélénium pendant la fusion.

Électrisation du sélénium vitreux. — Seebeck⁽³⁹⁾, en 1826, a observé que, par frottement, une baguette de sélénium vitreux se chargeait d'électricité négative mais moins fortement que le soufre. Riess⁽⁴⁰⁾, en 1845, confirme ce phénomène que Berzélius⁽¹⁾ rapporte avoir été observé par Bonsdorff bien qu'il n'ait pu l'observer lui-même.

Le sélénium vitreux est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité (Berzélius⁽¹⁾).

Réfraction et dispersion du sélénium vitreux. — Ces propriétés ont été étudiées par Sirks⁽⁴¹⁾ qui donne les valeurs suivantes pour les indices de réfraction du sélénium amorphe fondu :

nA	na	nB	nC	nc	nD
2,653	2,691	2,750	2,786	2,857	2,908

Au delà de D, la lumière ne traverse plus une plaque de 0^m,005 d'épaisseur. Le sélénium est donc très réfringent et très dispersif.

Pouvoir diathermane. — Schultz-Sellack⁽⁴²⁾ a fourni quelques valeurs du pouvoir diathermane du sélénium vitreux.

b) VARIÉTÉ AMORPHE. — Cette variété du sélénium prend en général

Z. anorg. Chem. 3-345-1895. — ⁽³⁷⁾ FRANKLIN et KRAUS. Am. J. Sc. 26-821-1858. — ⁽³⁸⁾ PETERSEN. Z. Ph. Chem. 8-612-1891. — ^(38 a) TOEPLER. An. Ph. Chem. Wiedm. 53-545-1894. — ⁽³⁹⁾ SEEBECK. An. Chem. Pogg., 6-155-1826. — ⁽⁴⁰⁾ RIESS. An. Ph. Chem. Pogg. 64-50-1845. — ⁽⁴¹⁾ SIRKS. An. Ph. Chem. Pogg. 143-429-1871. — ⁽⁴²⁾ SCHULTZ-SELLACK. An. Ph.

naissance dans les réactions où cet élément est mis brusquement en liberté :

Décomposition du sélénio-cyanate de potassium par l'acide chlorhydrique.

Réduction de l'acide sélénieux par le gaz sulfureux, par le fer, le zinc, l'hydrogène, l'acide phosphoreux, le chlorure stanneux, le chlorure chromeux, etc. (Berzelius, Rose, etc.).

Précipitation par l'eau d'une solution de sélénium dans l'acide sulfurique.

Décomposition du bromure de sélénium par l'alcool (Schneider)⁽⁴³⁾.

Sublimation du sélénium dont une partie se condense dans un grand état de division, et l'autre partie en cristaux gris (Borntrager)⁽⁴⁴⁾.

Électrolyse de l'hydrogène sélénié (sélénium, électro-négatif de Berthelot⁽⁴⁵⁾), entièrement soluble dans le sulfure de carbone).

Destruction des composés du sélénium tels que le séléniure de potassium (Uelsmann).

Électrolyse de l'acide sélénieux ou des composés du sélénium; celui-ci se dépose à l'anode à l'état amorphe (Bidwell)⁽⁴⁷⁾.

Le sélénium amorphe ne différerait du sélénium vitreux que par une agrégation moléculaire moindre. Il donne une poudre rouge, impalpable, fortement adhérente aux objets; celle-ci, d'après Hittorf⁽⁵⁰⁾, prendrait une structure cristalline sous l'influence de la chaleur solaire.

Ce fait est contesté par Saunders⁽²⁶⁾, qui a remarqué que cette poudre, chauffée vers 50°, s'agglomère en une masse brune; celle-ci, après forte compression, présente une cassure conchoïdale brillante analogue à celle de la variété vitreuse.

Solubilité. — La solubilité du sélénium amorphe, dans le sulfure de carbone, a été déterminée par Mitscherlich⁽³³⁾ qui indique que 100 parties dissolvent 0^{gr}, 1 de cette variété à 46°, 6, et à 0° n'en dissolvent plus que 0^{gr}, 016.

Berthelot⁽⁴⁵⁾, sans entrer dans le détail des diverses variétés encore peu connues, s'est borné à décomposer, par la pile, l'acide sélénydrique et l'acide sélénieux de façon à obtenir le sélénium amorphe tour à tour au pôle positif et au pôle négatif. Or, le sélénium, dégagé au pôle positif durant l'électrolyse de l'acide sélénydrique est soluble en totalité, ou sensiblement, dans le sulfure de carbone. Au contraire, le sélénium, dégagé au pôle négatif durant l'électrolyse de l'acide sélénieux, est, en grande partie, insoluble dans le sulfure de carbone; ces différences conduisent cet auteur à admettre l'existence de deux variétés de sélénium amorphe, l'une électro-négative, l'autre électro-positive.

D'après Rammelsberg⁽²⁹⁾, la solubilité dans le sulfure de carbone serait, à la température de 20° : $\frac{1}{1575}$; $\frac{1}{2464}$; $\frac{1}{5746}$. Ces valeurs décrois-

Chem. Pogg. 139-182-1870. — (43) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 128-327-1866. — (44) BORNTRAGER. Polyt. J. Dingler 242-55-1881. — (45) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-49-475-1857. — (46) UELSMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 116-122-1860. — (47) BIDWELL. Chem. N. 51-261 et 310-1885.

santes semblent indiquer une transformation du sélénium en des variétés de moins en moins solubles. Et, en effet, Mitscherlich⁽³³⁾ avait observé que, si l'on recouvre de sulfure de carbone du sélénium amorphe, ce corps se transforme, après quelques semaines, en sélénium cristallin, entièrement soluble dans ce dissolvant neutre.

Le sulfure de carbone paraît donc avoir facilité la transformation de la forme liquide, variété amorphe, en la forme cristalline; pour mieux étudier ce phénomène, Saunders⁽²⁶⁾ a essayé l'action d'un grand nombre de composés liquides sur le sélénium amorphe et en a tiré la conclusion que ces corps pouvaient être divisés en trois classes :

- a) Corps ayant une action faible ou nulle sur le sélénium amorphe;
- b) Corps qui le transforment en la modification cristalline rouge;
- c) Corps qui le transforment en la modification métallique grise.

Les composés les plus actifs, pour amener la transformation du sélénium amorphe en la forme métallique grise, sont tous azotés.

c) VARIÉTÉ SOLUBLE OU COLLOÏDALE. — Lorsque l'on mélange deux solutions étendues d'acides sélénieux et sulfureux, le précipité rouge de sélénium n'apparaît pas immédiatement; la liqueur prend une coloration d'abord jaune, ensuite rougeâtre et enfin laisse déposer du sélénium en poudre rouge cinabre.

Schulze⁽⁴⁹⁾ a étudié ces solutions colorées; il admet l'existence d'un acide sélénotriéthionique $S^2SeO^6H^2$ et peut-être d'un acide disélénotriéthionique $SSe^2O^6H^2$, instables en présence d'acides minéraux et qui, par leur lente décomposition, donneraient naissance à un précipité rouge. Celui-ci, recueilli immédiatement, peut se dissoudre dans un excès d'eau: cette solution peut être débarrassée des substances étrangères par dialyse et l'ébullition n'en sépare pas alors le sélénium; mais il en est précipité par l'addition d'un acide ou de sels. Après un certain temps, et surtout sous l'influence de la lumière, le sélénium colloïdal perd la propriété de se dissoudre dans l'eau; c'est alors du sélénium amorphe ordinaire s'agglomérant à 40-50° en une masse molle et visqueuse.

Muthmann⁽⁵⁰⁾ a confirmé les résultats de Schulze. Gutbier^(50 a) a observé les mêmes phénomènes en réduisant l'acide sélénieux par l'hydrate d'hydrazine et l'acide hypophosphoreux, ce qui semblerait détruire la théorie de Schulze.

2° Sélénium rouge cristallisé. — Saunders a montré que le sélénium amorphe se transforme en sélénium rouge cristallisé au contact de certains composés liquides. Cet auteur a encore obtenu cette modification, sous la forme de lamelles brillantes, rouge pâle, par addition de benzine à une solution de sélénium dans le sulfure de carbone.

Cette forme doit être moins soluble que les variétés précédentes dans le sulfure de carbone, puisque, dans ce solvant, ces dernières se recou-

— (48) TOEPLER. *An. Ph. Chem. Pogg.* 53-543-1894. — (49) SCHULZE. *J. prakt. Chem.* (2)-32-390-1885. — (50) MUTHMANN. *Ber. Chem. Gesell.* 20-990-1887. — (50 a) GUTBIER. *Z. anorg.*

vrent d'une couche de cristaux rouges, mais elle s'y dissout en totalité en donnant une solution rouge (Mitscherlich) ⁽⁵⁵⁾.

Cette modification est stable à la température ordinaire; d'après Mitscherlich ⁽⁵⁵⁾, elle serait encore stable à la température de 100°, mais se transformerait à 150° en sélénium gris, métallique, insoluble dans le sulfure de carbone; celui-ci, fondu et brusquement refroidi, donne à nouveau le sélénium vitreux, soluble.

Rammelsberg ⁽⁵⁹⁾ prétend qu'à 100° ces cristaux ne sont plus stables, mais, plus tard, Muthmann ⁽⁶⁰⁾ parvient à séparer le sélénium rouge, sous deux formes cristallines distinctes, et place la limite de stabilité à 110°, 120° pour la forme ordinaire et à 125, 150° pour la deuxième forme.

Les cristaux rouges fondraient, d'après Mitscherlich ⁽⁵⁵⁾, vers 200°; Saunders ⁽²⁶⁾ s'est assuré, en les chauffant après les avoir mélangés intimement à des substances possédant des points de fusion bien déterminés, que leur point de fusion devait être voisin de 170, 180°, ce qui démontre que cette forme constitue un état allotropique distinct de la forme liquide qui fond à 217° environ.

Système cristallin. — Mitscherlich ⁽⁵⁵⁾, le premier, a étudié les formes cristallines du sélénium rouge. La solution chaude de sélénium, dans le sulfure de carbone, laisse déposer ce métalloïde, en se refroidissant, partie en lames minces rouges, transparentes, très éclatantes, partie en grains si foncés, qu'ils paraissent opaques et presque noirs. De plus gros cristaux s'obtiennent en plaçant le sélénium et le sulfure de carbone dans un tube scellé qu'on expose pendant longtemps et alternativement à la température ordinaire ou à une température un peu inférieure à 100°. On obtient ainsi des cristaux de 1 millimètre, dont les faces sont mesurables; ils appartiennent au système monoclinique, les faces *p* sont prédominantes, les faces *m* sont rares, on observe à leur place l'octaèdre rhomboïdal $d\frac{1}{2}$, $b\frac{1}{2}$ et les faces latérales h^3 .

Plus tard, Muthmann ⁽⁶⁰⁾, a isolé deux formes monocliniques distinctes ayant des degrés de stabilité différents; la première a une couleur rouge et un faible éclat semi-métallique ($a : b : c = 1,63495 : 1 : 1,6095$); la deuxième est constituée par des prismes courts et trapus, à éclat semi-métallique plus marqué ($a : b : c = 1,5916 : 1 : 1,1352$).

3° Sélénium métallique. — Le sélénium métallique, cristallisé gris ou en grains, est la forme sous laquelle ce métalloïde est insoluble dans le sulfure de carbone. Cette modification prend naissance quand on chauffe le sélénium vitreux vers 96, 97°; la température s'élève alors brusquement jusqu'à 200, 250° et l'état physique du sélénium change complètement; sa surface présente l'éclat métallique, sa cassure n'est plus conchoïdale, mais bien granuleuse; la masse ressemble à un fragment de cobalt (Berzélius) ⁽¹⁾.

Cette forme prend encore naissance lorsque le sélénium est dissous

dans l'acide sulfurique à chaud; il s'en sépare alors en écailles d'un gris métallique.

Fröbel⁽⁵³⁾ a étudié la forme cristalline du sélénium gris qui se sépare d'une solution de sélénure d'ammonium au contact de l'air et la considère comme orthorhombique, ce qui la rapprocherait du soufre orthorhombique.

Fabre⁽⁵²⁾ a constaté que cette modification prend naissance dans la décomposition de l'hydrogène sélénié à l'air humide.

Ditte⁽⁵⁴⁾, par la dissociation de l'hydrogène sélénié en tube scellé, obtient des prismes hexagonaux, creux, de 20 millimètres de longueur. Le sélénium métallique est en masse d'un gris d'acier, et, d'après Rathke⁽⁵⁵⁾, sa poudre conserverait cette couleur; mais, si on l'examine au microscope, elle paraît rouge, d'après Saunders⁽⁵⁶⁾.

Muthmann⁽⁵⁰⁾ prétend que les cristaux, qui se séparent des sélénures alcalins, ne sont pas mesurables; il obtient, par sublimation du sélénium, de beaux cristaux gris à éclat métallique, appartenant au système rhomboédrique, isomorphe avec le tellure.

Cette forme est considérée comme insoluble dans le sulfure de carbone, mais en réalité elle s'y dissout légèrement, car Petersen⁽⁵⁸⁾ a constaté que le sélénium métallique, le plus pur qu'on puisse obtenir, renferme toujours 1 pour 100 de sélénium soluble dans le sulfure de carbone.

Propriétés physiques du sélénium. CHALEUR DE TRANSFORMATION. — Regnault⁽⁵⁸⁾ a fait une détermination approximative de la chaleur dégagée par la transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique.

En chauffant, dans une étuve à 100°, une masse de sélénium, dans laquelle plongeait un thermomètre, il constata que vers 98° la température s'élevait brusquement jusqu'à 214°, puis revenait lentement à 100°. Après corrections de la quantité de chaleur absorbée par le récipient et de la perte par radiation, Regnault trouva que la chaleur de transformation était de 251°; une deuxième méthode lui ayant fourni la valeur 180°, il adopta la moyenne de 200° environ.

Avant lui, Hittorf⁽⁵⁰⁾ avait déjà indiqué que la transformation du sélénium amorphe en sélénium métallique s'effectuait vers 90°, avec une élévation de température de plus de 50°, valeur évidemment trop faible.

En acceptant l'élévation de température moyenne, calculée par Regnault, et en supposant que la chaleur spécifique du sélénium vitreux soit d'environ 0,4, on trouve qu'un atome de sélénium, pour se transformer en la forme métallique, dégage approximativement 1^{Cal},5.

Cette chaleur de transformation a été mesurée directement par Fabre⁽⁵²⁾. Ses résultats lui donnent une moyenne de 5^{Cal},58 pour le passage du sélénium vitreux ou sélénium métallique et une moyenne de 5^{Cal},54 pour

Chem. 32-106-1002. — ⁽⁵¹⁾ MUTHMANN. Z. Kryst. 17-556-1890. — ⁽⁵²⁾ FABRE. An. Ch. Ph. (6)-10-472-1887. — ⁽⁵³⁾ FRÖBEL. An. Ph. Chem. Pogg. 49-590-1840. — ⁽⁵⁴⁾ DITTE. An.

le passage du sélénium amorphe à la forme métallique; ces deux valeurs sont pratiquement identiques. Par une méthode indirecte, cet auteur a trouvé des résultats confirmant les premiers; le sélénium amorphe et le sélénium vitreux dégageraient environ $5^{\text{Cal}},68$ pour passer à l'état métallique; le sélénium précipité des séléniures serait identique avec la forme métallique.

Ces résultats numériques sont en désaccord avec ceux publiés par Petersen en 1894⁽⁵⁸⁾. Ce dernier trouve que la chaleur de formation du chlorure de sélénium, obtenu à partir des cristaux rouges monocliniques, est de $20^{\text{Cal}},75$. En portant cette valeur dans les calculs de Thomsen⁽⁵⁵⁾, il obtient pour la chaleur de formation de SeO_2 , à partir de cette forme $56^{\text{Cal}},2$. Or, Thomsen avait trouvé que la chaleur d'oxydation du sélénium, à partir de la variété amorphe, était de $57^{\text{Cal}},2$. La chaleur de transformation du sélénium amorphe en sélénium cristallisé rouge serait donc de $1^{\text{Cal}},05$. D'autre part, la chaleur de formation du chlorure de sélénium, à partir du sélénium métallique, est d'environ 20^{Cal} , ce qui donne, pour la chaleur de formation de SeO_2 , à partir de cette forme $55^{\text{Cal}},8$; valeur qui diffère de $1^{\text{Cal}},45$ des résultats de Thomsen, calculés à partir de la forme amorphe. Cette dernière valeur se rapproche plus de celle calculée, d'après les données expérimentales de Regnault, que de celles obtenues directement par Fabre.

Ces diverses déterminations confirment bien l'existence des trois formes du sélénium : liquide (amorphe ou vitreux), cristallisé rouge, métallique.

CHALEUR SPÉCIFIQUE. — Regnault⁽⁵⁶⁾, en 1840, fait une première détermination sur un sélénium exempt de soufre, mais dont il n'indique pas l'état allotropique, les diverses modifications étant, à cette époque, encore mal connues, il trouve la valeur moyenne $0,08571$.

En 1856⁽⁵⁹⁾, il reprend ses déterminations sur les séléniures vitreux et métallique; il trouve que la chaleur spécifique de la forme métallique entre 98° et 20° est en moyenne $0,0716$, celle de la forme vitreuse étant, entre 87° et 19° , en moyenne $0,1051$. A températures plus basses, il trouve les valeurs $0,07468$ pour le sélénium vitreux et $0,07446$ pour la forme métallique. Regnault note qu'il est remarquable que le dégagement énorme de chaleur, qui se manifeste au moment où le sélénium vitreux se transforme en sélénium métallique, n'apporte aucun changement dans la capacité calorifique de ce corps.

Neumann⁽⁵⁷⁾ reprend ces déterminations en 1865, et trouve, pour la chaleur spécifique de la forme métallique, la valeur moyenne $0,086$.

Un peu plus tard, Bettendorf et Willner⁽⁵⁸⁾, par la méthode calorimétrique, obtiennent les résultats suivants :

Le sélénium métallique de densité $4,797$, préparé par lent refroidisse-

Se. Éc. Norm. (2)-1-502-1872. — (55) THOMSEN. *Thermochem. Untersuch.* 2-269-1882. — (56) REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-73-51-1840. — (57) NEUMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 126-123-1865. — (58) BETTENDORF et WILLNER. *An. Ph. Chem. Pogg.* 133-293-1868. —

ment de la forme vitreuse, a une chaleur spécifique moyenne de 0,084 entre 60° et 250° ; le sélénium métallique, qui se sépare des solutions de séléniures alcalins au contact de l'air, a une chaleur spécifique à peu près identique de 0,08599. C'est une preuve nouvelle que ces deux variétés se confondent.

Le sélénium vitreux a une chaleur spécifique moyenne de 0,0955 entre 58° et 20°, de 0,1104 entre 55° et 22° et de 0,1147 entre 62° et 20°.

Ces divergences peuvent s'expliquer, jusqu'à un certain point, par la transformation partielle du sélénium vitreux en sélénium métallique, bien que, pour éviter cette cause d'erreur, les déterminations aient été faites au-dessous de 90°.

POIDS SPÉCIFIQUE. — Berzélius⁽⁴⁾, étudiant les propriétés du sélénium qu'il avait découvert, trouve que sa densité varie entre 4,5 et 4,52, mais remarque que la présence de bulles, dans la masse, enlèvent de la précision à cette détermination ; la transformation en la forme métallique n'influencerait pas cette densité.

Schallgotsch⁽⁵⁹⁾ détermine plus tard (1848) les densités des diverses modifications du sélénium dans l'alcool et leur attribue les valeurs suivantes : sélénium vitreux, 4,276 à 4,286 ; sélénium amorphe rouge, 4,259 à 4,269 ; sélénium métallique, 4,796 à 4,805. En 1855, ce même auteur reprend ses expériences et trouve des valeurs très rapprochées des premières : sélénium vitreux, moyenne, 4,281 ; sélénium amorphe, rouge sang, 4,245 à 4,275 ; sélénium métallique, 4,796 à 4,805 ; il constate que le sélénium amorphe a une densité égale à celle du sélénium vitreux, ce qui autorise bien à en faire deux variétés d'une même forme : le sélénium liquide.

Mitscherlich⁽⁶⁰⁾, en 1855, prend la densité des cristaux rouges qui se séparent du sulfure de carbone, et trouve qu'elle varie de 4,46 à 4,509, à 15° ; après leur transformation en la forme métallique grise, sous l'influence d'une température de 150°, leur densité est devenue égale à 4,7. Du sélénium cristallin, précipité d'une solution de séléniure de sodium, avait une densité de 4,760 à 4,788, à 15°.

Ces déterminations confirment l'existence de la forme cristalline rouge comme état allotropique particulier, et sont une nouvelle preuve que les deux variétés métalliques se confondent en une seule forme, la forme cristalline grise.

Plus tard Neumann⁽⁶⁷⁾ (1865) trouve que le sélénium métallique, en fragments, a une densité de 4,41 ; cette valeur, due peut-être à une erreur d'expériences (cavités dans le fragment), le fait conclure à l'existence d'une deuxième forme de sélénium métallique.

Pourtant Bettendorf et Willner⁽⁶⁸⁾, en 1868, attribuent au sélénium métallique, obtenu en chauffant longuement du sélénium amorphe rouge, la densité 4,797.

(59) SCHAFFGOTSCH. J. prakt. Chem. 43-508-1848. — (60) BELLATI et LUSSANA. Gazzet. ch. ital.

Rammelsberg ⁽²⁰⁾, frappé de ces divergences, reprend ces déterminations en 1874; pour le sélénium amorphe, il trouve une densité variant de 4,27 à 4,54; pour le sélénium vitreux, 4,29 à 4,56 (ces deux variétés ont donc sensiblement même poids spécifique); pour le sélénium cristallisé rouge, 4,51; pour le sélénium métallique se séparant des solutions de séléniures, 4,8 (ces deux valeurs confirment les données de Mitscherlich), mais il trouve que le sélénium métallique ordinaire, obtenu en chauffant le sélénium vitreux à 120, 150°, a une densité moyenne de 4,514, valeur qui confirmerait l'existence de deux variétés de la forme métallique.

Petersen ⁽⁵⁸⁾, en 1891, reprend la détermination de la densité du sélénium métallique ordinaire et, opérant sous l'eau, trouve qu'elle est de 4,65.

Tout dernièrement Saunders ⁽²⁰⁾, en opérant avec le plus grand soin et dans l'alcool, affirme que le sélénium métallique, *quelle que soit son origine*, a toujours une densité voisine de 4,8, et trouve, pour les cristaux monocliniques rouges, la densité 4,44 à 4,47.

En résumé, les meilleures déterminations paraissent correspondre aux valeurs suivantes :

Sélénium liquide	{	amorphe	4,26	} 4,27
		vitreux	4,28	
Sélénium cristallisé rouge				4,47
Sélénium métallique				4,80

Ces données confirment bien l'existence de trois *formes* principales auxquelles peuvent correspondre des *variétés* à propriétés très voisines.

VOLUME ATOMIQUE. — En acceptant le poids atomique 79,1, les volumes atomiques de ces diverses variétés deviennent :

Sélénium liquide	{	amorphe	18,5	} 18,45
		vitreux	18,4	
Sélénium cristallisé rouge				17,7
Sélénium métallique				16,5

DURETÉ. — D'après Mohs, elle serait de 2,0.

CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE. — D'après Berzélius ⁽¹⁾, le sélénium n'est point conducteur du calorique; Regnault signale que le sélénium métallique est meilleur conducteur de la chaleur que le sélénium vitreux. Belati et Lussana ⁽⁶⁰⁾ constatent que la conductibilité calorifique du sélénium cristallisé croit sous l'influence de la lumière du soleil ou même d'un simple bec de gaz.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. — D'après Berzélius ⁽¹⁾, le sélénium (probablement vitreux) n'est pas conducteur de l'électricité. En 1859, Knox ⁽⁶¹⁾ montre qu'il devient conducteur par la fusion. C'est à Hittorf ⁽⁵⁰⁾, que l'on doit les premières indications précises sur ce sujet : la forme vitreuse est un bon isolateur, la forme métallique conduit l'électricité et cette con-

17-591-1887. — ⁽⁶¹⁾ KNOX. Ph. Mag. (5)-16-185-1840. — ⁽⁶²⁾ WILLOUGBY SMITH. Am. J. Sc.

ductibilité croît avec l'élevation de température jusqu'au point de fusion où sa résistance est alors soudainement accrue.

En 1873, Willoughby Smith⁽⁶²⁾ annonce que la conductibilité électrique du sélénium est augmentée par la lumière; dans la même année, Sale⁽⁶³⁾ confirme ces expériences et ajoute que la partie la plus active du spectre est juste en dehors de la bande rouge et coïncide avec le maximum des rayons calorifiques.

En 1874, lord Rosse⁽⁶⁴⁾ attribue cette variation de conductibilité à la lumière et non à la chaleur. Adams⁽⁶⁵⁾ confirme ces résultats et place le maximum d'activité de la lumière entre les bandes jaune et verte.

Siemens⁽⁶⁶⁾, en 1875, prépare un sélénium à propriétés constantes et trouve que la conductibilité décroît avec l'élevation de température, mais qu'elle croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité de la lumière; il construit alors son photomètre électrique.

Draper et Moss⁽⁶⁷⁾ (1876), en étudiant l'état moléculaire précis du sélénium sensible à la lumière, décrivent plusieurs variétés de cet élément.

Adams⁽⁶⁸⁾, la même année, montre qu'il peut se former un courant inverse de polarisation dans le sélénium parcouru par un courant; il montre également que, sous la seule influence de la lumière, un courant peut prendre naissance.

Dans cette même année, Siemens⁽⁶⁹⁾ reprend ses expériences et conclut que la conductibilité du sélénium gris croît avec la température jusqu'à 350°; le sélénium métallique se comporterait donc comme un métal.

En 1877, nouveau mémoire de Siemens⁽⁶⁹⁾, signalant que la partie la plus active de la lumière se trouve dans les rayons rouges, mais concluant qu'il n'est pas possible d'établir de rapport entre l'intensité de la lumière et les changements de conductibilité.

Forsmann, à la même époque, place un maximum d'activité dans le rouge et le jaune, et un minimum dans le vert; les rayons invisibles auraient même une certaine action.

Sabine⁽⁷¹⁾, en 1878, observe qu'une grande partie de la résistance réside dans les jonctions et non dans le sélénium.

En 1880, Graham Bell⁽⁷²⁾ construit son photophone et attribue la faible résistance du couple cuivre-sélénium qu'il emploie à la formation de séléniure de cuivre, bon conducteur.

Obach⁽⁷³⁾, dans la même année, annonce que la lumière phosphorescente modifie la conductibilité du sélénium.

(5)-5-301-1873. — (63) SALE. Proc. Roy. Soc. 21-285-1873. — (64) LORD ROSSE. Ph. Mag. (4)-47-161-1874. — (65) ADAMS. Proc. Roy. Soc. 23-555-1875 et 24-165-1876. — (66) SIEMENS. An. Ph. Chem. Pogg. 156-554-1875; Polyt. J. Dingler 247-61-1875. — (67) DRAPER et MOOS. Chem. N. 33-1-1876. — (68) SIEMENS. An. Ph. Chem. Pogg. 159-117-1876. — (69) SIEMENS. An. Ph. Ch. Wiedm. 2-521-1877. — (70) FORSMANN. An. Ph. Ch. Wiedm. 2-513-1877. — (71) SABINE. Ph. Mag. (5)-5-401-1878. — (72) GRAHAM BELL. An. Ch. Ph. (5)-21-599-1880. — (73) OBACH. Nature 22-406-1880. — (74) BLONDLOT. C. R. 91-882-1880. — (75) MOSER. Ph.

Blondlot⁽⁷⁴⁾, au même moment, étudie une nouvelle propriété électrique du sélénium.

Moser⁽⁷⁵⁾ (1881) attribue à la nature des contacts un rôle important.

Fritts⁽⁷⁶⁾ (1885) décrit des éléments sélénium-métaux très sensibles et peu résistants.

Schuller⁽⁷⁷⁾ (1885) affirme que, lorsque le sélénium du commerce est distillé, il abandonne toujours de petites quantités de cuivre et de plomb qui augmenteraient sa conductibilité.

Bidwell⁽⁷⁸⁾ (1884) montre que la résistance du sélénium est beaucoup plus grande lorsqu'il n'a pas été mis en contact avec des métaux.

En 1884, Huséhus⁽⁷⁹⁾ explique, comme Siemens, la conductibilité anormale du sélénium par l'existence de deux formes métalliques.

Kalischer (1887)⁽⁸⁰⁾ étudie les conditions dans lesquelles une force électromotrice prend naissance dans le sélénium.

Uljanin⁽⁸¹⁾ (1888) et Righi⁽⁸²⁾ (1888) s'occupent de la force électromotrice développée dans le sélénium exposé à la lumière; ce dernier montre que les éléments, construits avec des électrodes de métaux différents, montrent une force électromotrice même à l'obscurité.

En 1891, Bidwell⁽⁸³⁾ appuie la théorie que la conductibilité du sélénium est due à la présence de petites quantités de séléniures métalliques.

Perreau⁽⁸⁴⁾, en 1900, annonce que la résistance du sélénium est réduite par les rayons X dans le même sens que par la lumière.

Enfin Dussaud⁽⁸⁵⁾ en 1902 estime, d'après ses expériences, qu'il sera possible de transmettre des impressions lumineuses et des images à de grandes distances, grâce à la résistance électrique du sélénium.

COEFFICIENT DE DILATATION. — Fizeau⁽⁸⁶⁾ a déterminé le coefficient de dilatation linéaire du sélénium vitreux et lui a attribué la valeur 0,0000568 entre 40° et 50°.

Le coefficient de dilatation cubique du sélénium métallique a été déterminé par Spring⁽⁸⁷⁾; en opérant sur la substance réduite en poudre, il trouve les valeurs :

T°	0	20	40	60	80	100
D	4,7312	4,7176	4,7010	4,6826	4,6625	4,6396
C 10 ⁷	—	4478	1635	1745	1857	1981

en opérant sur cette poudre comprimée à 600 atm. pour remplir les interstices :

T	0	20	40	60	80	100
D	4,7974	4,7869	4,7699	4,7526	4,7351	4,7167
C 10 ⁷	—	1507	1559	1644	1805	1751

Mag. (5)-12-212-1881. — (76) FRITTS. Am. J. Sc. (5)-26-465-1885. — (77) SCHULLER. An. Ph. Chem. Wiedm. 18-519-1885. — (78) BIDWELL. Ch. N. 51-261 et 510-1885. — (79) HUSÉHUS. J. Soc. Ch. russe 15-125 et 146-1884. — (80) KALISCHER. An. Ph. Chem. Wiedm. 31-101-1887. — (81) ULJANIN. An. Ph. Chem. Wiedm. 34-241-1888. — (82) RIGHI. An. Ph. Chem. Wiedm. (Beibl.) 36-464-1889. — (83) BIDWELL. Ph. Mag. (5)-31-250-1891. — (84) PERREAU. C. R. 129-956-1899. — (85) DUSSAUD. C. R. 135-790-1902. — (86) FIZEAU. C. R. 68-1125-1869. — (87) SPRING. B. Ac. Belg. (5)-2-88-1881. — (88) CARNELLEY et WILLIAMS. Ch. N. 39-286-1879. — (89) TROOST. C. R.

POINT D'ÉBULLITION. — Carnelley et Williams⁽⁸⁸⁾, en plongeant dans le sélénium bouillant des substances à points de fusion connus, place la température d'ébullition de cet élément entre 676° et 685°.

Troost⁽⁸⁹⁾, à l'aide d'un thermomètre à air, fixe ce point d'ébullition à environ 665° à la pression normale.

Enfin Daniel Berthelot⁽⁹⁰⁾ a trouvé dernièrement que ce point est compris entre 685° et 694°, soit en moyenne vers 690°.

DENSITÉ DE VAPEUR. — POIDS MOLÉCULAIRE. — Le sélénium, au-dessus de 690°, émet des vapeurs d'une couleur jaune, intermédiaire entre celle du chlore et celle du soufre et dégageant une odeur de raifort pourri. Sainte-Claire Deville et Troost⁽⁹¹⁾ ont déterminé la densité de cette vapeur; à 1420°, elle est de 5,6 correspondant au poids moléculaire 164 = Se².

A température plus basse, la molécule paraît plus condensée (à 1040° : 184, à 860° : 222).

Biltz⁽⁹²⁾ trouve qu'à 1750, 1800° la molécule du sélénium est biatomique et, d'après Szarvasy⁽⁹³⁾, elle serait également biatomique entre 950° et 1050°.

CALCUL DE LA CHALEUR DE FUSION ET DE LA VOLATILISATION. — De Forcrand⁽⁹⁴⁾ remarque que d'après la relation :

$$\frac{L + S}{T} = \frac{(1 + s)M}{T} = 50$$

on peut calculer approximativement la valeur $1 + s$ connaissant M et T ; or le sélénium bout vers 700°, soit 975° absolus et si l'on suppose qu'à cette température $PM = 160$, on en déduira $1 + s = 29190^{\text{cal}}$ ($l =$ chaleur de volatilisation, $s =$ chaleur de fusion).

SPECTRE. — Les résultats complets des recherches sur le spectre du sélénium figurent dans les ouvrages classiques de spectroscopie. Signalons toutefois que Werther, Plücker et Hittorf⁽⁹⁵⁾, Ciamician, Hartley⁽⁹⁶⁾ ont étudié ce spectre.

Ditte⁽⁹⁷⁾, qui a comparé plus tard les spectres du soufre, du sélénium et du tellure, en déduit que le sélénium mérite bien d'être placé entre les deux autres éléments.

Salet⁽¹⁰⁰⁾ démontre qu'on peut obtenir un spectre de bandes et un spectre de raies et donne les longueurs d'onde du milieu des bandes et celles des raies.

Plus récemment, de Gramont⁽¹⁰¹⁾ (1898) a reconnu que trois des raies vertes, signalées dans le spectre du sélénium, appartiennent en réalité au cuivre et se retrouvent également dans le spectre de la clausthalite.

94-1508-1882. — ⁽⁹⁰⁾ D. BERTHELOT. C. R. 134-705-1902. — ⁽⁹¹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. C. R. 56-891-1865. — ⁽⁹²⁾ BILTZ. Z. Ph. Chem. 19-585-1896. — ⁽⁹³⁾ SZARVASY. Ber. Chem. Gesell. 30-1244-1897. — ⁽⁹⁴⁾ DE FORCRAND. C. R. 133-513-1901. — ⁽⁹⁵⁾ WERTHER. J. prakt. Ch. 88-180-1863. — ⁽⁹⁶⁾ PLÜCKER et HITTORF. Jahresb. 111-1864; Proc. Roy. Soc. 13-153-1864. — ⁽⁹⁷⁾ HARTLEY. Ch. N. 62-280-1890. — ⁽⁹⁸⁾ DITTE. C. R. 73-622-1871. — ⁽¹⁰⁰⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4)-28-48-1873. — ⁽¹⁰¹⁾ DE GRAMONT. C. R. 127-866-1898. — ⁽¹⁰²⁾ RUNGE et

Enfin Runge et Paschen ⁽¹⁰²⁾, Eder et Valenta ⁽¹⁰⁵⁾ ont également publié des observations sur ce spectre.

Spectre d'absorption. — Gernez ⁽¹⁰⁴⁾ a observé que la vapeur du sélénium absorbe tous les rayons du spectre jusqu'à la région rouge voisine de E; à plus haute température, les régions du spectre réapparaissent sillonnées de bandes d'extinction dans le bleu et le violet.

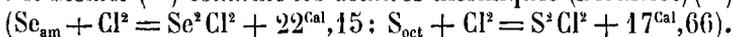
MAGNÉTISME ET RÉFRACTION ATOMIQUE. — La valeur du magnétisme atomique a été déterminée par Meyer ⁽¹⁰⁵⁾.

$$K = -0,001.10^{-6}.$$

Zoppelari ⁽¹⁰⁶⁾ a étudié la réfraction atomique.

Propriétés chimiques. — Le sélénium se combine directement à l'hydrogène sous l'influence de la chaleur; la réaction est limitée par la dissociation de l'hydrogène sélénié qui a pris naissance.

Il se combine directement au fluor à froid (H. Moissan); avec le chlore, la réaction peut donner les deux chlorures Se^2Cl^2 , SeCl^4 ; avec le brome, la combinaison s'effectue moins facilement, les deux bromures Se^2Br^2 et SeBr^4 peuvent prendre naissance; les iodures correspondants sont moins stables et moins bien connus. Il existe des composés hologénés mixtes. Le chlorure de soufre est décomposé par le sélénium; cette expérience de Krafft et Steiner ⁽¹⁰⁷⁾ confirme les données thermiques (Berthelot) ⁽¹⁰⁸⁾ :



Le sélénium décompose également l'hexafluorure de soufre à haute température (Moissan et Lebeau).

À froid, le sélénium reste inaltéré dans l'oxygène; à chaud, il s'y combine et brûle alors avec une flamme bleue répandant une odeur de raifort pourri. L'eau oxygénée dissout le sélénium très divisé avec formation d'acide sélénié (Fonzes-Diacon) ⁽¹⁰⁹⁾.

Le soufre se combine au sélénium en donnant des composés de formules encore discutées. Ce métalloïde absorbe à froid les vapeurs d'anhydride sulfurique en donnant une poudre jaune de formule SeSO^2 .

Le soufre déplace le sélénium de l'anhydride SeO^2 à 110° en tube scellé (Krafft et Steiner) ⁽¹⁰⁷⁾, ce qui vérifie les données thermiques :



Le sélénium peut se combiner directement ou indirectement à l'azote, au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine, au bismuth et au carbone. Il s'unit également à tous les métaux, sauf peut-être à l'or. Les séléniures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; ils s'altèrent immédiatement au contact de l'air humide; les séléniures des autres métaux sont insolubles dans l'eau, toutefois le séléniure d'aluminium est décomposé avec dégagement tumultueux d'hydrogène sélénié pur (Fonzes-Diacon) ⁽¹⁰⁹⁾.

PASCHEM, An. Ph. Chem. Wiedm. (1)-61-641-1897. — ⁽¹⁰⁵⁾ EDER et VALENTA, Sitz. Akad. Wien. 67-97-1900. — ⁽¹⁰⁴⁾ GERNEZ, C. R. 74-1190-1872. — ⁽¹⁰⁶⁾ MEYER, Monasth. Chem. 20-369-1899. — ⁽¹⁰⁹⁾ ZOPPELARI, Gazzet. Ch. ital. 24-396-1894. — ⁽¹⁰⁷⁾ KRAFFT et STEINER, Ber. Chem. Gesell. 34-560-1901. — ⁽¹⁰⁸⁾ BERTHELOT, Thermochimie 1897. — ⁽¹⁰⁹⁾ FONZES-DIACON, Thèse de doc-

D'une façon générale, l'allure des séléniures rappelle celle des sulfures, mais leur stabilité est moins grande, car ils sont formés avec un dégagement de chaleur moindre (Fabre) ⁽¹¹⁰⁾. D'autre part, par grillage modéré, ils donnent des sélénites, alors que, dans les mêmes conditions, les sulfures donnent des sulfates (Fonzes-Diacon) ⁽¹⁰⁹⁾. Enfin, quelques-uns d'entre eux donnent des sélénio-sels analogues aux sulfosels.

Le sélénium entre dans une série de composés organiques dans lesquels il joue un rôle analogue à celui du soufre.

En résumé, les propriétés du sélénium et de ses composés assignent à cet élément une place entre le soufre et le tellure.

Caractères et analyse. — Le sélénium se reconnaît assez facilement à l'odeur de raifort pourri qu'il dégage lorsqu'on le chauffe à une température suffisamment élevée pour l'oxyder; il brûle alors avec une flamme bleue. Chauffé en tube ouvert, le sélénium se condense en gouttelettes rougeâtres et, dans la partie la plus froide, il se forme un sublimé d'aiguilles blanches d'anhydride sélénieux devenant rouge en présence de gaz sulfureux.

Le sélénium se dissout dans l'acide sulfurique concentré qui prend alors une coloration verte; l'acide sulfurique du commerce, même le plus pur, renferme presque toujours des traces de ce métalloïde libre ou oxydé; aussi, après dilution, l'addition d'acide sulfureux lui fait-il prendre une coloration rose, due à la précipitation du sélénium.

Schlagdenhaufen et Pagel ⁽¹¹¹⁾ proposent, pour le déceler, l'emploi de la codéine qui colore l'acide sulfurique séléniifère en vert bleu; Jouve ⁽¹¹²⁾ indique qu'un courant de gaz acétylène donne, dans un tel acide, une coloration rouge sensible pour $\frac{1}{100\,000}$ de sélénium.

Le dosage du sélénium libre peut s'effectuer en le transformant en acide sélénieux par l'acide nitrique ou l'eau régale, chassant toute trace d'acide nitrique puis le précipitant par le gaz sulfureux en milieu chlorhydrique, recueillant le sélénium aggloméré par la chaleur, le lavant, le desséchant à 100° et enfin le pesant.

On peut encore, après l'avoir transformé en acide sélénieux, le précipiter de sa solution chlorhydrique par le sulfate d'hydrazine ou le chlorhydrate d'hydroxylamine sans entraîner le tellure ni le soufre (Jannasch) ⁽¹¹³⁾.

Poids atomique. — La première détermination du poids atomique du sélénium est due à Berzélius ⁽⁴⁾ qui, en 1818, fit la synthèse et l'analyse du tétrachlorure de sélénium et en déduisit les valeurs 79,2 et 79,55 (Cl = 35,45).

En 1847 Sacc ⁽³⁷⁾ reprit cette détermination; en réduisant l'acide sélénieux par le bisulfite d'ammonium et pesant le sélénium il trouva les

torat. Paris 1901. — ⁽¹¹⁰⁾ FABRE. Thèse de doctorat. Paris 1887. — ⁽¹¹¹⁾ SCHLAGDENHAUFEN et PAGEL. J. Pharm. Ch. (6)-44-261-1900. — ⁽¹¹²⁾ JOUVE. B. Soc. Ch. (3)-25-489-1901. — ⁽¹¹³⁾ JANNASCH. Ber. Chem. Gesell. 34-2577-1898. — ⁽¹¹⁴⁾ ERDMANN et MARCHAND. J. prakt.

valeurs 78,5; 78,2 et 79. Par la pesée du sulfate de baryum résultant de la réduction du sélénite de baryum par le gaz sulfureux, il obtint la valeur 78,6 ($O=16$).

Erdmann et Marchand ⁽¹¹⁴⁾, en 1849, analysent le sélénium de mercure et en déduisent les poids atomiques 78,96 — 78,95.

Dumas ⁽¹¹⁵⁾, en 1859, par la méthode de Berzélius, trouve le nombre 79,46.

Petterson et Ekman ⁽¹¹⁶⁾ (1876), dans une première méthode, décomposent par la chaleur le sélénium d'argent et pèsent le métal restant; la moyenne de leurs déterminations donne le nombre 79,01. Dans une deuxième méthode, ils réduisent l'acide sélénieux par le gaz sulfureux et la pesée du sélénium précipité leur donne la valeur 79,08 qu'ils adoptent.

Lenher (1898) ⁽¹¹⁷⁾ applique deux procédés à la détermination de ce poids atomique : 1° Le sélénite d'argent est converti en chlorure, les résultats varient de 79,265 à 79,526 ($O=16$); la réduction du chlorure d'argent donne alors les valeurs 79,277 et 79,569. — 2° Un poids connu de bromure double de sélénium et d'ammonium est réduit par l'hydroxylamine et le poids du sélénium précipité conduit aux poids atomiques 79,226 et 79,567. Le nombre moyen, adopté par ce savant, est 79,514.

Enfin, en 1902, Meyer ⁽¹¹⁸⁾ électrolyse le sélénite d'argent en présence de cyanure de potassium et pèse l'argent déposé; la moyenne de cinq déterminations lui fournit le nombre 79,22.

La Commission ⁽¹¹⁹⁾ internationale des poids atomiques a adopté le nombre 79,1 pour poids atomique du sélénium, en choisissant la base $O=16$. C'est également cette valeur qui a été adoptée dans cet ouvrage.

Valence. — Le sélénium, comme le soufre, est un élément tantôt bivalent, tantôt tétravalent, mais sa tétravalence paraît plus marquée; toutefois, dans certains composés organiques, il paraît jouer le rôle d'un élément hexavalent (Pope et Neville) ⁽¹²⁰⁾.

Applications. — Le sélénium est utilisé pour la construction de quelques appareils de physique, notamment du photophone de Bell, et pour la préparation de ses dérivés chimiques. Mais la majeure partie de la production est employée, dans les verreries, à la fabrication de verres légèrement colorés en violet.

Pour cet usage, la maison Billaut, de Paris, en prépare une centaine de kilogrammes par an; il est livré soit sous la forme de sélénium vitreux, soit sous la forme de sélénites alcalins qui seront réduits pendant la fabrication du verre.

Chem. 55-202-1852. — ⁽¹¹⁵⁾ DUMAS. *Ann. Ch. Ph.* 55-186-1850. — ⁽¹¹⁶⁾ PETERSSON et EKMAN. *Ber. Chem. Gesell.* 9-1210-1876. — ⁽¹¹⁷⁾ LENHER. *J. Am. Chem. Soc.* 20-555-1898. — ⁽¹¹⁸⁾ MEYER. *Ber. Chem. Gesell.* 35-1591-1902. — ⁽¹¹⁹⁾ COMMISSION BERLIN. *Ber. Chem. Gesell.* 34-2761-1898. — ⁽¹²⁰⁾ POPE et NEVILLE. *J. Chem. Soc.* 84-1552-1902. — ⁽¹²²⁾ FONZES-DIACON.

ACIDE SÉLÉNYDRIQUE $\text{Se H}^2 = 81,12$ $\text{Se} : 97,51$ $\text{H} : 2,49$.]

Historique. — L'hydrogène sélénié a été découvert par Berzélius en 1817.

Il le préparait par l'action de l'acide chlorhydrique sur les séléniures de potassium ou de fer; ce savant étudia quelques-unes de ses propriétés et l'appela *acide sélénié hydrique* pour le rapprocher de l'*acide sulfide hydrique* avec lequel il offre de grandes analogies.

Préparation. — Pour obtenir un courant d'hydrogène sélénié, on a recours, en général, à la décomposition du séléniure de fer par l'acide chlorhydrique fumant (Berzélius) ⁽¹⁾; ce gaz est alors fortement mélangé d'hydrogène; cette préparation rappelle celle de l'hydrogène sulfuré et s'effectue dans des appareils semblables.

Les séléniures de magnésium et d'aluminium sont décomposés par l'eau et laissent dégager des torrents d'hydrogène sélénié, mais le premier de ces corps s'obtient très difficilement; au contraire le séléniure d'aluminium se prépare avec la plus grande facilité par l'inflammation, à l'aide d'un ruban de magnésium, d'un mélange intime des deux corps pulvérisés en proportions convenables; l'hydrogène sélénié ainsi obtenu est pur mais humide (Fonzes-Diacon) ⁽¹²²⁾.

Pour obtenir ce gaz, pur et sec, on introduit un fragment de séléniure d'aluminium dans une cloche pleine de mercure renversée sur la cuve à mercure et on ajoute un peu d'eau bouillie et froide. L'attaque se fait lentement et, si l'on a soin d'employer un excès de séléniure, le gaz obtenu est parfaitement sec, les moindres traces d'humidité réagissant sur le séléniure en excès (De Forcrand et Fonzes-Diacon) ⁽¹²³⁾.

Moissan et Etard ⁽¹²⁴⁾ obtiennent un dégagement régulier de ce gaz, en chauffant dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, du séléniure et du colophène, hydrocarbure dont le point d'ébullition est supérieur au point de fusion du métalloïde; la réaction se passe par substitution.

On purifie l'hydrogène sélénié en le faisant passer dans un laveur à acide sulfurique, puis sur de l'amiante bien desséchée.

En faisant passer un courant d'hydrogène sur du séléniure, chauffé à 440°, Ditte ⁽⁵⁴⁾ obtient un courant de gaz sec renfermant jusqu'à 50 pour 100 d'hydrogène sélénié.

Formation. — 1° **Union directe des éléments.** — Corenwinder ⁽¹²⁵⁾ a obtenu l'acide sélénydrique en faisant passer du séléniure en vapeur et de l'hydrogène dans un tube de verre contenant des fragments de ponce

C. R. 132-1514-1901. — ⁽¹²²⁾ DE FORCRAND ET FONZES-DIACON. *Ann. Ch. Ph.* (7)-26-247-1902.
— ⁽¹²⁴⁾ MOISSAN ET ETARD. *B. Soc. Ch.* (2)-34-69-1880. — ⁽¹²⁵⁾ CORENWINDER. *Ann. Ch. Ph.*

chauffés à 400° environ; ces éléments ne se combinent pas par l'action de la chaleur seule.

Whöler et Uelsmann ⁽¹²⁶⁾ font passer un courant lent d'hydrogène sur du sélénium chauffé, jusqu'à disparition du métalloïde.

D'après Hautefeuille ⁽¹²⁷⁾, le sélénium, chauffé avec de l'hydrogène dans des tubes scellés à 520°, donne de l'acide sélénhydrique.

Ditte ⁽⁵⁴⁾ a repris l'étude de l'union directe de l'hydrogène et du sélénium et, de ses expériences, il conclut que l'union directe s'effectue à partir de 250° environ; qu'elle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, que la quantité d'acide sélénhydrique augmente à mesure qu'on se rapproche de 500°. Les corps poreux faciliteraient légèrement cette réaction. Ce même savant a constaté que l'acide sélénhydrique, soumis à l'action de la chaleur, éprouve vers 150° une décomposition sensible mais très lente; la quantité dissociée atteint, vers 270°, une valeur à partir de laquelle elle décroît peu à peu et passe, vers 500°, par un minimum; elle augmente de nouveau quand la température s'élève davantage.

D'après Januario, l'union des éléments ne commencerait qu'à une température voisine du point d'ébullition du sélénium.

Pelabon ⁽¹²⁹⁾ a confirmé que la formation de l'hydrogène sélénié n'avait pas lieu au-dessous de 250° et il a étudié la combinaison et la décomposition très lente de ce gaz aux températures inférieures à 520°.

2° Union indirecte. — Le séléniure de phosphore, au contact de l'eau bouillante, laisse dégager de l'acide sélénhydrique (Berzélius) ⁽¹⁾.

Hautefeuille ⁽¹³⁰⁾ a montré que si l'on chauffe, en tube scellé, un mélange de sélénium et d'acide iodhydrique, il se forme de l'acide sélénhydrique; par abaissement de température, la réaction inverse se produit. Une solution concentrée d'acide iodhydrique est également décomposée par le sélénium.

Le sélénium est transformé en ce même gaz par les agents réducteurs (Trautmann).

D'après Pelabon ⁽¹³²⁾, si l'on fait réagir, en tube scellé, de l'hydrogène sur un séléniure métallique, il y a mise en liberté d'hydrogène sélénié, mais il se produit une réaction inverse qui conduit à des états d'équilibre que l'auteur a étudiés.

Pozzi-Escot ⁽¹³³⁾ a observé la formation d'hydrogène sélénié dans l'action d'une hydrogénase sur le sélénium.

Enfin, la plupart des séléniures, traités par l'acide chlorhydrique, laissent dégager de l'hydrogène sélénié.

Propriétés physiques. — L'acide sélénhydrique est un gaz

(5)-34-77-1852. — ⁽¹²⁶⁾ UELSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **116**-122-1860. — ⁽¹²⁷⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. **64**-610-1867. — ⁽¹²⁹⁾ PELABON. C. R. **124**-560-1897. — ⁽¹³⁰⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. **68**-1554-1869. — ⁽¹³²⁾ PELABON. An. Ch. Ph. (7)-**25**-565-1902. — ⁽¹³³⁾ POZZI-ESCOT. B. Soc. Ch. (5)-**27**-549-1902. — ⁽¹³⁴⁾ OLSZEWSKI. B. Ac. Cracovie 57-1890;

incolore, dont l'odeur rappelle celle de l'hydrogène sulfuré tout en étant beaucoup plus irritante.

L'hydrogène sélénié est solide à -68° d'après Olszewski⁽¹³⁴⁾, à -64° d'après de Forcrand et Fonzes-Diacon⁽¹³⁵⁾.

Il entre en ébullition à -41° (Olszewski)⁽¹³⁴⁾, à -42° (de Forcrand et Fonzes-Diacon)⁽¹³⁵⁾. La densité de l'hydrogène sélénié liquide à -42° a été trouvée égale à 2,12 (de Forcrand et Fonzes-Diacon)⁽¹³⁵⁾.

Les tensions de vapeur, à diverses températures, ont été déterminées d'abord par Olszewski⁽¹³⁴⁾ qui a publié les nombres suivants :

T.	-0°	18°	52°	100°	(Tempér. critique).
P.	$-6^{\text{m}},6$	$8^{\text{m}},6$	$21^{\text{m}},5$	$47^{\text{m}},1$	(Pression critique).

ensuite par de Forcrand et Fonzes-Diacon⁽¹³⁵⁾ qui ont trouvé les valeurs :

T.	-42°	-50°	$+0^{\circ},2$	$+50^{\circ},8$
P.	4^{m}	$4^{\text{m}},75$	$5^{\text{m}},5$	12^{m}

correspondant à une courbe de tension beaucoup plus régulière.

En appliquant la formule de Clapeyron à ces résultats, on calcule que la chaleur de volatilisation moléculaire de ce gaz est d'environ $4^{\text{cal}},67$.

Solubilité. — Berzélius⁽¹⁾ avait annoncé que l'hydrogène sélénié paraissait plus soluble dans l'eau que l'hydrogène sulfuré; en réalité, sa solubilité est sensiblement la même et plutôt un peu plus faible pour SeH_2 . Voici les valeurs données par de Forcrand et Fonzes-Diacon :

T.	$+22^{\circ},5$	$+0^{\circ},65$	$+4^{\circ}$
S.	$2^{\text{r}},70$	$5^{\text{r}},45$	$5^{\text{r}},77$

Hydrate. — L'hydrogène sélénié se combine à l'eau en formant un hydrate qui a été signalé par de Forcrand⁽¹³⁵⁾ et plus tard étudié par de Forcrand et Fonzes-Diacon. En traçant la courbe des tensions de dissociation de cet hydrate, ces auteurs ont montré qu'à 8° cette tension devient égale à 760 millimètres. On peut donc le préparer sous la pression atmosphérique en refroidissant vers 5° - 4° . Après l'hydrate de chlore, c'est le plus stable de tous les hydrates de gaz. Par application de la formule de Clapeyron, on trouve que la chaleur de formation de l'hydrate solide, à partir de H_2Se gaz et $n\text{H}_2\text{O}$, dégage environ $+16^{\text{cal}},82$.

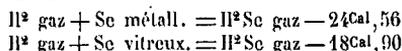
Propriétés chimiques. — L'hydrogène sélénié, pur et sec, est plus stable que ne le ferait penser sa formation fortement endothermique.

De Forcrand et Fonzes-Diacon⁽¹³⁵⁾ ont constaté qu'après une semaine d'exposition, en pleine lumière, et en présence de mercure, un échantillon de ce gaz pur ne contenait que 15 pour 100 d'hydrogène et après quatre mois, 45 pour 100. A l'obscurité, il n'y a aucune trace de décomposition après trois jours.

La chaleur de formation de l'hydrogène sélénié a été déterminée par

Jahresb. (1)-477-1890. — ⁽¹³⁵⁾ DE FORCRAND. C. R. 95-129-1882. — ⁽¹³⁶⁾ PELABON. C. R.

Fabre ⁽¹¹⁰⁾ qui, par des mesures directes, a trouvé que ce gaz se formait avec absorption de chaleur :



Pelabon ⁽¹⁵⁶⁾ calcule que cette chaleur de formation doit être d'environ — 17, ^{cal}58. De Forcrand ⁽¹⁵⁷⁾, en tenant compte de la chaleur de volatilisation et de fusion du sélénium, pense qu'elle n'est que de — 4 ^{cal},805 et estime que, par suite des modifications moléculaires éprouvées par cet élément, cette chaleur pourrait bien être nulle ou même positive comme le fait supposer sa synthèse directe et son assez grande stabilité.

L'hydrogène sélénié est décomposé par la chaleur; sa dissociation a été étudiée par Ditte ⁽⁵⁴⁾ (voir formation de H²Se, p. 466).

Les métalloïdes de la première famille en déplacent facilement le sélénium.

Au contact de l'air humide, ce gaz est décomposé avec dépôt de sélénium rouge. Les corps poreux facilitent cette décomposition. Il brûle avec une flamme bleue, et s'enflamme au contact d'une baguette plongée dans l'acide nitrique (Hoffmann) ⁽¹⁵⁸⁾. C'est un réducteur énergique qui agit même sur l'acide sulfurique, aussi ne peut-il être desséché sur cet acide sans décomposition.

Le sélénium, d'après Pelabon ⁽¹⁵⁹⁾, absorbe de grandes quantités d'hydrogène sélénié.

Besson ⁽¹⁴⁰⁾ a montré que l'acide sélénydrique se dissout à froid dans l'oxychlorure de carbone COCl²; si l'on chauffe cette liqueur dans un tube scellé, il se produit, vers 200°, du sélénium, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone. A 250°, le sélénium réagissant sur l'excès de l'oxychlorure donne du chlorure de sélénium.

Il réagit également sur l'oxychlorure de phosphate en donnant un enduit brun de pentasulfure de phosphore.

L'hydrogène sélénié ne se combine à l'hydrogène phosphoré dans aucune condition (Fonzes-Diacon, *expériences inédites*).

Il réagit, à température élevée, sur les métaux et sur leurs chlorures en donnant les séléniures correspondants, en général parfaitement cristallisés. Il précipite les solutions de la plupart des sels métalliques en produisant des séléniures insolubles; comme les sulfures, il peut former des sélénydrates (Berzélius) ⁽¹⁾.

Les solutions d'hydrogène sélénié s'altèrent très rapidement au contact de l'air et laissent déposer du sélénium rouge.

Propriétés physiologiques. — Les propriétés toxiques de l'hydrogène sélénié, décrites d'abord par Berzélius ⁽¹⁾, sont bien connues de tous ceux qui ont manipulé ce gaz. Son action se porte surtout sur les muqueuses du nez et des bronches et se traduit par un coryza tenace et une toux opiniâtre et douloureuse.

121-401-1895. — ⁽¹⁵⁷⁾ DE FORCRAND. C. R. 133-513-1901. — ⁽¹⁵⁸⁾ HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-658-1870. — ⁽¹⁵⁹⁾ PELABON. C. R. 116-1202-1895. — ⁽¹⁴⁰⁾ BESSON. C. R. 122-140-

Caractères et analyse. — On reconnaîtra ce gaz à son action irritante sur les muqueuses; à ce qu'il noircit le papier à l'acétate de plomb, et recouvre d'un dépôt rouge une bande de papier plongée dans une solution de gaz sulfureux.

L'hydrogène sélénié, d'après Berzélius⁽¹⁾, est composé, pour 100 parties, de 97,56 de sélénium et de 2,44 d'hydrogène.

L'étincelle électrique décompose l'acide sélénydrique avec explosion, la cloche se recouvre de sélénium, mais le volume gazeux reste le même (Fonzes-Diacon).

Combinaisons du sélénium et du fluor. — Knox⁽⁶¹⁾ a obtenu un fluorure de sélénium en faisant réagir, au rouge, le sélénium sur du fluorure de plomb. Les vapeurs se condensent en cristaux qui se subliment à haute température.

Ce fluorure de sélénium se dissout dans l'acide fluorhydrique; l'eau le décompose en acide fluorhydrique et acide sélénieux.

D'après Moissan⁽¹⁶⁶⁾, au contact du fluor, le sélénium s'attaque à froid; il se dégage d'abord des fumées blanches, enfin le sélénium fond et prend feu. Autour du sélénium, il se condense un composé blanc, cristallin, décomposable par l'eau et soluble dans l'acide fluorhydrique.

Moissan et Lebeau⁽¹⁶⁷⁾ ont signalé l'action des vapeurs de sélénium sur l'hexafluorure de soufre; il se produit du fluorure de sélénium qui, réagissant sur le tube de verre, donne finalement du fluorure de silicium et de l'anhydride sélénieux.

Combinaisons du sélénium et du chlore. — Ces deux métalloïdes s'unissent directement en donnant, suivant les conditions de l'expérience, le protochlorure Se^2Cl^2 ou le tétrachlorure SeCl_4 . Le bichlorure de sélénium SeCl_2 n'a pu être isolé, bien que certains auteurs aient admis son existence.

PROTOCHLORURE DE SÉLÉNIUM $\text{Se}^2\text{Cl}^2 = 229.1$ (Se : 69,05; Cl : 50,95).

Historique. — Le protochlorure de sélénium a été préparé par Berzélius⁽¹⁾ qui l'obtint en faisant passer un courant de chlore sur du sélénium.

Préparation, formation. — Au contact du chlore, le sélénium s'échauffe et se convertit en un liquide brun huileux que l'on recueille directement (Berzélius⁽¹⁾) ou par distillation (Sacc⁽¹⁴¹⁾).

Baudrimont⁽¹⁴²⁾ fait réagir le pentachlorure de phosphore sur le sélénium ou sur les séléniures d'antimoine ou de phosphore.

Pour obtenir ce corps, Michaëlis⁽¹⁴⁵⁾ chauffe un mélange de pentachlorure de phosphore et d'anhydride sélénieux en excès ou fait réagir du sélénium sur du tétrachlorure de sélénium en tube scellé.

1806. — ⁽¹⁴¹⁾ Sacc. An. Ch. Ph. (5)-23-124-1848. — ⁽¹⁴²⁾ BAUDRIMONT. An. Ch. Ph. (4)-2-9 et 57-1864. — ⁽¹⁴⁵⁾ MICHAËLIS. Jahresb. Techn. (2)-6-460-1870. — ⁽¹⁴⁴⁾ РАТМЪ. An. Chem.

Rathke⁽¹⁴⁴⁾ décompose le chlorure de soufre par le sélénium, réaction endothermique qui donne naissance à Se^2Cl^2 .

Divers et Shimosé⁽¹⁴⁵⁾ ont vu se séparer du protochlorure de sélénium en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution de sélénium dans l'acide sulfurique fumant.

Propriétés physiques. — Le protochlorure de sélénium est un liquide dense, huileux, jaune brun, à odeur piquante.

Sa densité à 17°,5 est égale à 2,906; il est légèrement volatil à la température ordinaire. Il commence à distiller vers 150°, mais en se décomposant en chlore et sélénium d'après Ramsay⁽¹⁴⁶⁾.

Chabrié⁽¹⁴⁷⁾, se basant sur sa densité de vapeur à 560°, pense que la molécule n'est pas dissociée et répond encore à la formule Se^2Cl^2 .

Gernez⁽¹⁴⁸⁾ a étudié le spectre d'absorption de la vapeur de protochlorure de sélénium; celui-ci présente des lignes nombreuses dans le vert, le bleu et le violet.

Le protochlorure dissout, à chaud, les diverses modifications du sélénium et, d'après Rathke⁽¹⁴⁴⁾, laisse déposer par refroidissement, du sélénium noir insoluble dans le sulfure de carbone.

Il se dissout lui-même dans la benzine et le chloroforme.

Propriétés chimiques. — La chaleur le dissocierait complètement en ses éléments d'après Ramsay⁽¹⁴⁶⁾, partiellement, suivant Chabrié⁽¹⁴⁷⁾.

L'eau le décompose lentement en acide chlorhydrique, acide sélénieux et sélénium libre (Saccé⁽¹⁴¹⁾).

Le chlore le transforme en tétrachlorure (Berzélius)⁽¹⁾; le phosphore le décompose avec mise en liberté de sélénium (Baudrimont)⁽¹⁴²⁾.

Sa chaleur de formation, à partir du sélénium amorphe serait, d'après Thomsen⁽¹⁴⁹⁾, 22^{Cal},15; Petersen⁽³⁸⁾ trouve à partir du sélénium vitreux, 24^{Cal},0 à 25^{Cal},0, à partir du sélénium rouge cristallisé, 20^{Cal},75, à partir du sélénium métallique gris, 20^{Cal},0 et à partir du sélénium cristallisé gris, 19^{Cal},95.

Analyse. — On décompose, par l'eau, un poids connu de ce corps; dans la solution, on précipite d'abord le chlore à l'état de chlorure d'argent que l'on pèse; puis on réduit l'acide sélénieux par un bisulfite en présence d'acide chlorhydrique et l'on pèse le sélénium précipité. On trouve ainsi que 100 parties de protochlorure renferment 69,04 de sélénium et 30,96 de chlore.

TÉTRACHLORURE DE SÉLÉNIUM $\text{SeCl}_4 = 220,9$ (Se : 35,80; Cl : 64,20).

Historique. — Sa découverte est due également à Berzélius⁽¹⁾ qui l'obtint en faisant réagir un excès de chlore sur du sélénium.

Pharm. Lieb. 152-181-1869. — ⁽¹⁴⁵⁾ DIVERS et SHIMOSÉ. Chem. N. 49-212-1884. — ⁽¹⁴⁶⁾ RAMSAY. B. Soc. Ch. (3)-3-785-1890. — ⁽¹⁴⁷⁾ CHABRIÉ. B. Soc. Ch. (3)-3-245 et 677. 1890 et 4-178-1890. — ⁽¹⁴⁸⁾ GERNEZ. C. R. 74-1190-1872. — ⁽¹⁴⁹⁾ THOMSEN. Thermoch. Untersuch.

[FONZES-DIAGON.]

Préparation, formation. — Le sélénium, au contact du chlore, donne d'abord du protochlorure qui fond en un liquide brun, mais, l'action du chlore se continuant, ce liquide se transforme en une masse solide, blanche, qui renferme un volume de sélénium gazeux pour quatre volumes de chlore (Berzélius) ⁽¹⁾.

Rose l'a obtenu en chauffant un mélange de séléniate et de chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique.

Michaëlis ⁽¹⁴⁵⁾ fait réagir du pentachlorure de phosphore sur de l'anhydride sélénieux; la réaction suivante a lieu :



On sépare d'abord l'oxychlorure par distillation dans un courant de gaz carbonique, puis on sublime le tétrachlorure.

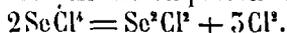
Ce même chimiste l'obtient encore en faisant réagir du chlorure de sélényle sur du chlorure de thyonile.

Baudrimont ⁽¹⁴²⁾ fait passer sur du séléniure de plomb, chauffé au rouge blanc, des vapeurs de pentachlorure de phosphore.

Chabrié ⁽¹⁴⁷⁾ a obtenu de beaux cristaux de tétrachlorure en chauffant, par une de ses extrémités seulement, un tube scellé renfermant ce produit dans une atmosphère de chlore.

Propriétés physiques. — Le tétrachlorure de sélénium est en masse solide, blanche; par la chaleur, il se contracte sans fondre puis se convertit en un gaz jaune qui se condense sous forme de petits cristaux déliés (Berzélius) ⁽¹⁾.

Clausnizer ⁽¹⁵¹⁾ a trouvé que sa densité de vapeur était de 3,92 à 218° alors que, théoriquement, elle devrait être de 7,65 pour Se^4Cl^4 ; il en conclut que le tétrachlorure se dissocie en protochlorure et chlore :



Evans et Ramsay ⁽¹⁵²⁾ ont trouvé une valeur très voisine, 5,81 entre 180°-550°, mais ils pensent que le corps se dissocie en chlore et sélénium libre.

Enfin Chabrié ⁽¹⁴⁷⁾ a établi que la densité de vapeur est de 5,85-5,78 à 560°, mais, bien que n'ayant pu isoler le chlorure Se^2Cl^2 , il accepte le mode de dissociation formulé par Clausnizer.

Le tétrachlorure de sélénium se dissout dans l'oxychlorure de phosphore et s'en sépare sous forme de cubes brillants.

Propriétés chimiques. — La chaleur le dissocie facilement. Sa chaleur de formation est, d'après Thomsen ⁽¹⁴⁹⁾, de 46^{cal},156 et sa chaleur de dissolution de 50^{cal},570.

L'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide sélénieux; l'humidité atmosphérique ou des traces d'eau le transforment en oxychlorure SeOCl^2 (Weber) ⁽¹⁵³⁾.

Bd-2-1882. — ⁽¹⁵¹⁾ CLAUSENIZER An. Ph. Chem. Lieb. 196-265-1879. — ⁽¹⁵²⁾ EVANS et RAMSAY. J. Chem. Soc. 45-62-1884. — ⁽¹⁵³⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 108-615-1859. — ⁽¹⁵⁴⁾ ROSE. An. Ph. Ch. Pogg. 44-515-1858. — ⁽¹⁵⁵⁾ ESPENMED. An. Ph. Chem. Lieb.

Il dissout le sélénium en donnant du protochlorure (Berzélius) (1). L'hydrogène sulfuré en précipite du sulfure de sélénium, l'anhydride sélénieux s'y combine en donnant l'oxychlorure (Weber) (155).

L'anhydride sulfurique s'unit intégralement au tétrachlorure en donnant, d'après Berzélius, le composé SeCl_4SO_2 ; d'après Rose la réaction serait beaucoup plus complexe.

Au contact de l'ammoniaque, il y a formation d'acide chlorhydrique et d'un peu de sélénure d'azote avec mise en liberté d'azote et de sélénium (Espenchied) (153).

Le tétrachlorure de sélénium est réduit par le phosphore en excès en donnant du trichlorure de phosphore et du sélénium libre; s'il n'est pas en excès, on obtient le chlorure double $2\text{PCl}_3, \text{SeCl}_4$ (Baudrimont) (142).

Chauffé avec de l'anhydride arsénieux, il donne naissance à du chlorure d'arsenic (Weber) (153).

Analyse. — Elle s'effectue comme celle du protochlorure de sélénium. La composition centésimale donne Se : 55,8 : Cl : 64,2.

PROTOBROMURE DE SÉLÉNIUM $\text{Se}^2\text{Br}^2 = 518,12$ (Se : 49,75; Br : 50,27).

HISTORIQUE. — Le protobromure fut découvert par Serullas (156), en 1827.

Il l'obtenait, mélangé de tétrabromure, par action directe du brome sur le sélénium.

PRÉPARATION. — Le sélénium, projeté par petits fragments dans du brome, s'y combine avec violence et dégagement de chaleur (Serullas).

Schneider (157) fait réagir le brome sur le sélénium, dans le rapport de leurs poids atomiques, sous une couche de sulfure de carbone; il prépare encore le protobromure par dissolution de sélénium dans le tétrabromure.

PROPRIÉTÉS. — Liquide dense visqueux, rouge-sang, à odeur piquante, désagréable; sa densité est égale à 5,604 à 15°.

La chaleur le décompose d'abord partiellement, du tétrabromure se sublime; puis, à 225°, le protobromure restant distille, en abandonnant du sélénium.

L'eau le décompose en sélénium, acide sélénieux et acide bromhydrique. L'alcool absolu le transforme en tétrabromure avec mise en liberté de sélénium. Par un excès de brome, il donne du tétrabromure.

Les alcalis le décomposent en bromures et sélénites métalliques.

Avec le cyanure d'argent, il se forme un peu de sélénure d'azote.

Le protobromure de sélénium dissout le sélénium en excès (Schneider).

113-101-1860. — (156) SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-35-549-1827. — (157) SCHNEIDER. An. Ph.

TÉTRABROMURE DE SÉLÉNIUM $\text{SeBr}_4 = 598,84$ (Se : 49,85; Br : 80,47).

HISTORIQUE. — Sa découverte est également due à Serullas⁽¹⁵⁶⁾ (1827) qui le préparait en faisant réagir un excès de brome sur du protobromure de sélénium; mais il pensait que cette combinaison répondait plutôt à la formule SeBr_5 .

PRÉPARATION. — L'action directe du brome sur le protobromure étant trop violente, Schneider⁽¹⁵⁷⁾ dissout d'abord ce composé dans le sulfure de carbone; par évaporation de ce dernier, il obtient le tétrabromure de sélénium, sous forme d'une poudre cristalline, jaune, retenant énergiquement un peu de sulfure de carbone. L'alcool, comme on l'a vu, décompose le protobromure avec mise en liberté de tétrabromure de sélénium.

PROPRIÉTÉS. — Le tétrabromure de sélénium est un corps très instable; on l'obtient en poudre rouge-brun à odeur désagréable par le procédé de Sérullas; Schneider le prépare en cristaux rouge orangé par évaporation du sulfure de carbone. Déjà fluide à la température ordinaire, ce corps se dissocie partiellement dès qu'on élève sa température à 75°-80°, en protobromure et brome; il se forme, en même temps, un sublimé de tétrabromure en cristaux rouges et de fines aiguilles jaunes dont la composition se rapproche de SeBr_5 , composé dont l'existence est incertaine.

L'eau le décompose d'abord en protobromure, puis en acide sélénieux et acide bromhydrique. L'alcool agit de même.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, le chloroforme, le sulfure de carbone, le bromure d'acétyle sans décomposition.

Le tétrabromure de sélénium donne, avec les bromures d'ammine, des bromures doubles isomorphes avec les composés correspondants du tellure (Norris et Mommers)⁽¹⁵⁸⁾.

Trichlorobromure de sélénium SeCl_3Br . — Ce corps a été préparé en faisant réagir du chlore sur une solution sulfocarbonique de protobromure de sélénium; c'est un précipité cristallin jaune brun, se décomposant par la chaleur en brome et tétrachlorure.

Tribromochlorure de sélénium SeBr_3Cl . — Ce corps prend naissance par l'action du brome sur une solution sulfocarbonique de protochlorure de sélénium. Il se sépare sous forme de cristaux jaune orangé du sulfure de carbone dans lequel il est peu soluble.

Il se décompose à la lumière; il est détruit complètement par la chaleur vers 200°. Evans et Ramsay⁽¹⁵⁹⁾.

Combinaisons du sélénium et de l'iode. — On connaît deux iodures de sélénium correspondants aux composés chlorés et bromés, mais moins stables encore que ces derniers composés.

Chem. Pogg. 128-527-1866. — ⁽¹⁵⁸⁾ NORRIS et MOMMERS, J. Am. Chem. Soc. 23-486 et

PROTOÏODURE DE SÉLÉNIUM $\text{Se}^2\text{I}^2 = 411,90$ (Se : 58,41 ; I : 61,59).

HISTORIQUE. — Trommsdorff⁽¹³⁹⁾ a préparé ce composé par la simple fusion d'un mélange des deux éléments.

PRÉPARATIONS. — En fondant un tel mélange, ce chimiste a obtenu une masse noirâtre qui, traitée par l'alcool, lui cédait la totalité de l'iode.

Schneider⁽¹⁶⁰⁾ le prépare soit en broyant un mélange d'iode et de sélénium en proportions convenables, soit, de préférence, en faisant réagir de l'iodure d'éthyle sur du protobromure de sélénium à 100°, en tubes scellés, pendant douze heures.

PROPRIÉTÉS. — On obtient ainsi une masse cristalline grise fondant à 68°-70°; Guyot⁽¹⁶¹⁾ a pu préparer des cristaux nets de protoiodure. Ce corps perd de l'iode à la température ordinaire, ainsi que sous l'action des dissolvants de ce métalloïde. Toutefois, Schneider le considère comme une combinaison car, au contact de l'eau, il paraît y avoir mise en liberté d'acide iodhydrique, d'acide sélénieux et de sélénium.

TÉTRAÏODURE DE SÉLÉNIUM $\text{SeI}^4 = 586,50$ (Se : 15,48 ; I : 86,52).

HISTORIQUE. — Sa découverte est due à Schneider⁽¹⁶⁰⁾ qui en a fait l'étude.

PRÉPARATIONS. — Le tétraïodure de sélénium s'obtient en faisant réagir le perbromure sur l'iodure d'éthyle en tubes scellés; on peut encore le préparer, directement, en chauffant un mélange d'iode et de sélénium; mais la préparation la plus avantageuse consiste à faire réagir l'acide iodhydrique sur l'acide sélénieux; en mélangeant les deux solutions concentrées, le périodure s'en sépare sous forme d'un précipité brun.

PROPRIÉTÉS. — Le tétraïodure de sélénium ressemble au protoïodure, mais il est plus foncé et possède une teinte bleuâtre; il est fort peu stable. Sa composition répond bien à la formule SeI^4 ; l'eau ne le décompose que lentement.

Combinaisons du sélénium et de l'oxygène. — Le sélénium s'unit directement à l'oxygène, à température suffisamment élevée, en donnant un bioxyde : l'anhydride sélénieux SeO^2 . Quelques auteurs mentionnent l'existence d'un autre composé oxygéné, peut-être un sous-oxyde, qui n'a pu être isolé et qui ne se caractérise guère que par une odeur rappelant celle de la rave pourrie.

L'anhydride sélénieux peut s'unir à l'eau en donnant l'acide sélénieux SeO^2H^2 .

Par oxydation indirecte, on peut encore obtenir l'acide séléniue SeO^4H^2 ,

404-1900. — ⁽¹³⁹⁾ TROMMSDORFF. N. J. Pharm. Trommsdorff (2)-12-45-1826. — ⁽¹⁶⁰⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 129-627-1866. — ⁽¹⁶¹⁾ GUYOT. C. R. 72-685-1871. —

analogue à l'acide sulfurique, mais dont l'anhydride n'a pu être isolé. Enfin, on a pu parvenir à préparer, mais non dans un grand état de pureté, un perséléniate sodique analogue au persulfate.

Oxyde de sélénium SeO_2 ? — Berzélius ⁽¹⁾ avait remarqué que, lorsqu'on chauffe du sélénium dans l'oxygène, à une température où la combinaison n'a pas encore lieu, il se dégage une odeur de rave ou de chou pourri qu'il attribua à un oxyde sélénié gazeux. Cette même odeur se développe quand on dissout du sulfure de sélénium dans une quantité insuffisante d'eau régale, ou lorsque l'on chauffe un mélange d'acide sélénié et de sélénium, ce qui a fait penser que ce corps serait un sous-oxyde.

Sacc ⁽¹⁶⁹⁾, pas plus que Berzélius, ne parvint à l'isoler et attribue l'odeur qui se développe pendant la combustion du sélénium, à des traces d'hydrogène sélénié. Pearce considère l'existence de cette combinaison comme douteuse; tous les efforts de Lenher ⁽¹⁶⁵⁾ pour l'isoler ont été infructueux. D'après Rathke ^(165 bis), cette odeur ne se produirait que si le sélénium est chauffé au contact du charbon et résulterait alors de la formation d'une trace du composé CSe^2 .

ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX $\text{SeO}_2 = 111.1$ (Se = 71.20; O = 28.80).

HISTORIQUE. — Berzélius ⁽¹⁾ l'obtint, le premier, en enflammant du sélénium dans une atmosphère d'oxygène.

PRÉPARATION, FORMATION. — Quand on chauffe jusqu'à l'ébullition du sélénium dans un courant d'oxygène, il brûle avec une flamme peu éclairante frangée de vert bleuâtre, il se forme de l'anhydride sélénié qui se sublime sans résidu (Berzélius) ⁽¹⁾.

L'acide nitrique attaque le sélénium qui passe à l'état d'acide sélénié; le même degré d'oxydation est obtenu, mais plus facilement, par l'eau régale; si l'on évapore à siccité, l'excès d'acide azotique est chassé, puis l'acide sélénié se déshydrate et abandonne un résidu blanc d'anhydride sélénié que l'on peut sublimer (Berzélius).

L'emploi de l'eau régale entraînerait, d'après Fischer ⁽¹⁶⁴⁾, la formation de traces d'acide sélénié.

Pour obtenir l'anhydride sélénié pur, on le dissout dans l'eau et on en précipite l'acide sulfurique qu'il peut contenir par l'eau de baryte; après filtration, on évapore à siccité puis on chauffe fortement; l'anhydride sélénié se sublime en longues aiguilles blanches (Thomsen) ⁽¹⁶⁵⁾.

D'après Moissan et Lebeau ⁽¹⁶⁷⁾, il se forme de l'anhydride sélénié quand on fait réagir, sur l'oxyfluorure de soufre, des vapeurs de sélénium dans une cloche courbe $(2\text{SO}^2\text{F}^2 + \text{SiO}^2 + \text{Se} = \text{SeO}^2 + 2\text{SO}^2 + \text{SiF}^4)$.

⁽¹⁶²⁾ Sacc. *Ann. Ch. Ph.* (5)-2-119-1847. — ⁽¹⁶⁵⁾ LENHER. *J. Am. Chem. Soc.* 20-555-1898. — ^(165 bis) RATHKE. *Ber. Chem. Gesell.* 36-600-1903. — ⁽¹⁶⁴⁾ FISCHER. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* 67-412-1846. — ⁽¹⁶⁵⁾ THOMSEN. *Ber. Chem. Gesell.* 2-598-1869. — ⁽¹⁶⁶⁾ MOISSAN. *Le fluor et ses composés.* Paris 1900. — ⁽¹⁶⁷⁾ MOISSAN et LEBEAU. *B. Soc. Ch.* (5)-27-251-

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — L'anhydride sélénieux se présente en masses cristallines blanches translucides, ou en belles aiguilles blanches quadrilatères; sa saveur est acide et brûlante.

Il se volatilise, sans fondre, à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique, en donnant une vapeur jaune pâle (Berzélius). Sa chaleur spécifique, déterminée par Clausnizer⁽¹⁵¹⁾, est égale à 5,9558 à 15°,7.

Il est très hygroscopique et se dissout abondamment dans l'eau et l'alcool (Berzélius). Sa dissolution dans l'eau est accompagnée d'une absorption de chaleur de $-0^{\text{cal}},92$ (Thomsen)⁽¹⁴⁹⁾.

Gernez⁽¹⁶⁸⁾ a étudié le spectre d'absorption de l'anhydride sélénieux, caractérisé par un système de raies très nettes dans le bleu et dans le violet.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — La chaleur et la lumière n'altèrent pas l'anhydride sélénieux.

Thomsen⁽¹⁴⁹⁾ a calculé sa chaleur de formation à partir du sélénium vitreux et l'a trouvée égale à $+57^{\text{cal}},079$.

Petersen⁽⁵⁸⁾ déduit de ses expériences qu'à partir du sélénium monoclinique cette chaleur de formation est de $+56^{\text{cal}},2$ et à partir du sélénium métallique, de $+55^{\text{cal}},8$.

Il se combine à l'eau en donnant l'acide sélénieux et, avec les alcalis, il fournit des sélénites.

L'anhydride sélénieux se combine aux hydracides; Ditté⁽¹⁶⁹⁾ a étudié les combinaisons qui prennent ainsi naissance.

Avec l'acide chlorhydrique, il a obtenu deux composés : $\text{SeO}_2, 2\text{HCl}$, liquide ambré qui commence à se dissocier à 26°, et $\text{SeO}_2, 4\text{HCl}$, masse cristalline jaune peu stable, formée par l'action prolongée du gaz chlorhydrique sur le composé précédent.

Avec l'acide bromhydrique, il a pu préparer le composé $\text{SeO}_2, 4\text{HBr}$, en paillettes gris d'acier, stable jusqu'à 55° et le composé $\text{SeO}_2, 5\text{HBr}$ se décomposant au-dessus de 65° en brome et sélénium.

L'anhydride sélénieux se combine également aux acides cyanhydrique et fluorhydrique, mais il décompose immédiatement l'acide iodhydrique avec mise en liberté d'iode et de sélénium.

L'ammoniaque le décompose avec mise en liberté d'azote et de sélénium; le trichlorure de phosphore le réduit entre 100° et 150°, en donnant de l'oxychlorure de phosphore et du sélénium libre (Michaëlis)⁽¹⁴⁵⁾.

La solution alcoolique d'anhydride sélénieux absorbe l'hydrogène phosphoré, avec mise en liberté de sélénium rouge et de phosphore et formation de sélénure d'éthyle (Cameron)⁽¹⁷⁰⁾.

L'anhydride sélénieux est donc réduit avec la plus grande facilité.

ANALYSE. — D'après Berzélius⁽¹⁾, l'anhydride sélénieux est composé

1902. — (168) GERNEZ. C. R. 74-805-1872. — (169) DITTÉ. AN. CH. PH. (5)-10-82-1877. — (170) CAMERON. Chem. N. 66-271-1892. — (171) MIOLATI ET MASSETTI. Gazzet. ch. ital. (1)-31-105-

de 71,21 parties de sélénium et de 28,79 d'oxygène, ce qui semble faire un volume de vapeur de sélénium et deux volumes d'oxygène.

ACIDE SÉLÉNIEUX $\text{SeO}^2\text{H}^2 = 129,1$ (Se : 61,26; O : 57,49; H : 1,55).

HISTORIQUE. — Berzélius⁽¹⁾ a montré que l'anhydride sélénieux est très soluble dans l'eau chaude et que sa solution saturée laisse déposer, par lent refroidissement, de l'*acide sélénieux aqueux* sous forme de prismes striés.

PRÉPARATION. — Par évaporation sur l'acide sulfurique d'une solution saturée d'anhydride sélénieux, Michaëlis⁽¹⁴⁵⁾ l'a obtenu en gros prismes hexagonaux. Les combinaisons halogénées du sélénium sont décomposées par l'eau en donnant de l'acide sélénieux et les hydracides correspondants.

PROPRIÉTÉS. — L'acide sélénieux cristallise en prismes hexagonaux dont le poids spécifique est, d'après Clausnizer⁽¹⁸¹⁾, 5,0066.

Miolati et Mascetti⁽¹⁷¹⁾ ont étudié la variation de conductibilité des solutions d'acide sélénieux quand on les sature peu à peu par des bases.

La chaleur déshydrate d'abord l'acide sélénieux, il se sublime ensuite de l'anhydride sélénieux.

D'après Thomsen⁽¹⁴⁰⁾, la chaleur de formation de l'acide sélénieux dissous (SeO^2Aq) est de + 56^{Cal},556; à partir du tétrachlorure de sélénium ce savant a obtenu la valeur très voisine + 55^{Cal},986.

Les agents oxydants énergiques tels que le chlore en présence de l'eau, le bichromate de potassium, l'eau oxygénée, le transforment en acide sélénique.

Les réducteurs lui enlèvent facilement son oxygène; ainsi l'hydrogène, le gaz sulfureux, les métaux en présence des acides (Berzélius), l'acide phosphoreux (Rose)⁽¹⁷²⁾, réduisent l'acide sélénieux et mettent du sélénium en liberté.

L'hydrogène sulfuré en précipite un corps jaune qui, d'après Berzélius, serait un sulfure de formule SeS^2 , mais que Rose considère comme un simple mélange des deux éléments.

D'après Michaëlis et Landmann⁽¹⁷³⁾, la constitution de l'acide sélénieux est établie par ce fait que, l'oxychlorure de sélénium, en réagissant sur l'alcoolate de sodium, donne le même éther que celui qui se forme par l'action du sélénite d'argent sur l'iodate d'éthyle.

L'acide sélénieux est un acide bibasique auquel correspondent des sels neutres et des sels acides, mais il peut donner encore des sels basiques et des sels renfermant plusieurs molécules d'acide sélénieux. C'est un acide qui déplace de leurs combinaisons les acides nitrique et chlorhydrique, mais qui est déplacé par les acides sulfurique, phosphorique, arsénique et borique (Berzélius).

La chaleur dissocie la plupart des sélénites. L'hydrogène les réduit en

1901. — ⁽¹⁷²⁾ ROSE. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **413-472-1861**. — ⁽¹⁷³⁾ MICHAËLIS et LANDMANN. *Ann.*

sélénieux impurs à l'exception des sélénites alcalino-terreux et de magnésium qui abandonnent l'oxyde correspondant avec mise en liberté de sélénium. Ils sont réduits par le charbon d'une façon semblable.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES. — Chabrié et Lapicque⁽¹⁷⁴⁾ ont expérimenté la toxicité de l'acide sélénieux, à l'état de sélénite de sodium, sur les *micro-organismes* et sur les êtres supérieurs; ils concluent de leurs expériences que le sélénite de sodium a bien l'action irritante déjà signalée par Rabuteau et qu'il est toxique à la dose de 3 milligrammes par kilogramme de poids d'animal.

CARACTÈRES, ANALYSE. — L'acide sélénieux se reconnaît aisément au sublimé d'aiguilles blanches qu'il donne lorsqu'on le chauffe fortement, sublimé qui devient rouge au contact du gaz sulfureux.

En solution chlorhydrique il fournit, par l'action du gaz sulfureux ou d'un sulfite, un précipité rouge de sélénium amorphe.

Le dosage pondéral de l'acide sélénieux s'effectuera en le décomposant, en milieu chlorhydrique, mais en l'absence de toute trace d'acide nitrique (Berzélius)⁽¹⁾, par le gaz sulfureux; le sélénium résultant est lavé, séché et pesé. Norris et Fay⁽¹⁷⁵⁾ proposent de doser volumétriquement l'acide sélénieux à l'aide d'une solution décimale d'hyposulfite en liqueur neutre et à 0°; il se forme du tétrathionate de sodium et du sélénium précipité; on dose l'excès d'hyposulfite à l'aide d'une liqueur titrée d'iode.

ACIDE SÉLÉNIQUE SeO_3 = 145,12 (Se : 54,51; O : 44,40; H : 1,39).

HISTORIQUE. — L'acide sélénique a été découvert, en 1827, par Mitscherlich⁽¹⁷⁶⁾, mais son anhydride n'a pu être isolé. Gerichten⁽¹⁷⁷⁾ croit l'avoir obtenu une seule fois en faisant passer un mélange de vapeurs d'anhydride sélénieux et d'oxygène sur de la mousse de platine portée au rouge.

Metzner⁽¹⁷⁸⁾ n'a pu parvenir à préparer ce composé dont la formation, à partir de l'anhydride sélénieux et de l'oxygène, serait endothermique : $(\text{SeO}_2 + \text{O} = \text{SeO}_3 \text{ sol.} - 14^{\text{cal}}, 7)$.

PRÉPARATION, FORMATION. — En fondant le sélénium ou un sélénure avec du nitrate de potassium, on le transforme en séléniate de potassium, soluble dans l'eau. L'addition de nitrate de plomb en précipite du séléniate de plomb qui, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré (Mitscherlich)⁽¹⁷⁶⁾.

Le chlore transforme l'acide sélénieux, en solution alcaline, en acide sélénique (Berzélius)⁽¹⁾.

Rose^(176a) prépare l'acide sélénique libre par l'action d'un courant de chlore, en excès, sur du sélénium pulvérisé recouvert d'une couche d'eau.

Thomsen⁽¹⁶⁵⁾ transforme l'acide sélénieux en sélénite d'argent, puis

Chem. Pharm. Lieb. 241-150-1887. — ⁽¹⁷⁴⁾ CHABRIÉ ET LAPICQUE. B. Soc. Ch. (5)-3-246-1890. — ⁽¹⁷⁵⁾ NORRIS ET FAY. J. Am. Chem. Soc. 23-119-1900. — ⁽¹⁷⁶⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 9-625-1827. — ROSE ^(176a) An. Ph. Ch. Pogg. 43-357-1838. — ⁽¹⁷⁷⁾ GERICHTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 168-214-1875. — ⁽¹⁷⁸⁾ METZNER. An. Ch. Ph. (7)-15-203-1898. —

oxyde ce dernier par addition d'un léger excès de brome. Balard⁽¹⁷⁹⁾ emploie, comme oxydant, l'acide hypochloreux, Wohlwill⁽¹⁸⁰⁾ le dichromate de potassium, le bioxyde de plomb ou de manganèse.

Ce chimiste l'obtient encore en oxydant, par le chlore, du sélénite de cuivre, séparant le séléniate de cuivre du chlorure, en le précipitant par l'alcool, et le décomposant alors par l'hydrogène sulfuré.

D'après Topsoé^(181 bis), l'acide sélénique, ainsi obtenu, renfermerait un peu d'acide sulfurique provenant d'une légère oxydation du sulfure.

Haüer⁽¹⁸¹⁾ oxyde d'abord l'anhydride sélénieux par le nitrate de potasse. Le résidu, repris par l'eau, est additionné de nitrate de calcium qui donne un précipité de séléniate de calcium. Ce précipité, porté à l'ébullition avec de l'oxalate de cadmium, donne de l'oxalate de calcium, insoluble et du séléniate de cadmium dont on met l'acide sélénique en liberté par un courant d'hydrogène sulfuré.

Gérichten⁽¹⁷⁷⁾ débarrasse l'acide sélénique, obtenu en décomposant le séléniate de plomb par le gaz sulfhydrique, de l'acide sulfurique qui l'accompagne au moyen d'un sel de baryum. Le mélange de séléniate et de sulfate est mis à digérer avec du carbonate de potassium qui décompose le séléniate et non le sulfate. On obtient ainsi du séléniate de potassium exempt de sulfate. On le transforme de nouveau en sel de plomb et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Metzner⁽¹⁷⁸⁾ a indiqué deux nouveaux procédés permettant d'obtenir de grandes quantités d'acide sélénique; le premier consiste à oxyder l'acide sélénieux par l'acide permanganique, le second à électrolyser le séléniate de cuivre pur.

PROPRIÉTÉS. — Berzélius⁽¹⁾ avait remarqué que lorsque l'on concentre la solution d'acide sélénique jusqu'à ce que la température atteigne 290°, il se décompose rapidement en acide sélénieux. La densité de l'acide le plus concentré qu'on puisse ainsi obtenir est 2,60. Il est alors incolore, âcre et caustique et renferme encore environ 4 pour 100 d'eau.

Fabian⁽¹⁸²⁾, par concentration dans le vide, a obtenu un acide sélénique à 97,4 pour 100. Cameron et Macallan⁽¹⁸³⁾ concentrent la solution, d'abord au bain-marie, puis dans le vide à 180° et, par refroidissement, obtiennent une masse cristalline dure, constituée par l'acide SeO_2H_2 pur.

En chauffant au-dessus de 250°, ces auteurs ont préparé un acide à 97,75 pour 100 d'acide pur, qui cristallise à — 51°,5.

L'acide sélénique pur est une masse blanche, cristalline; il fond à 58°, mais peut être alors amené à 5° sans se solidifier à nouveau. Il cristallise en prismes hexagonaux.

L'acide en surfusion a une densité de 2,6085; cristallisé, sa densité est de 2,9508. Au-dessus de 250° il se dissocie en acide sélénieux et oxygène.

⁽¹⁷⁹⁾ BALARD, *Ann. Ch. Ph.* (2)-**57**-225-1854. — ⁽¹⁸⁰⁾ WOHLWILL, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **114**-169-1860. — ⁽¹⁸¹⁾ HAÜER, *Sitz. Akad. Wien.* **39**-599-1860. — ^(181 bis) TOPSOÉ, *Dissertation inaugurale*, Copenhague 1870. — ⁽¹⁸²⁾ FABIAN, *Ann. Chem. Pharm. Lieb. (B.)* **1**-245-1861. — ⁽¹⁸³⁾ CAMERON

Sa chaleur de formation, déterminée par Thomsen ⁽¹⁸⁰⁾, a été trouvée, pour SeO^3Aq , égale à $+76^{\text{Cal}},66$.

Metzner ⁽¹⁷⁸⁾ a pu préparer l'acide sélénique normal, en chauffant dans le vide, à 210° , une solution concentrée d'acide sélénique; en refroidissant le liquide dans le chlorure de méthyle, il a obtenu de longues aiguilles ou de gros prismes accolés répondant à la formule SeO^4H^2 , fondant à 57° . La chaleur de fusion de cet acide est $-5^{\text{Cal}},45$, sa chaleur de saturation, par la soude, est de $+31^{\text{Cal}},19$. Miolati et Mascetti ⁽¹⁷¹⁾ ont étudié la variation de conductibilité électrique des solutions d'acide sélénique.

Hydrates. — L'acide sélénique est un corps très hygroscopique; il se combine à l'eau, en donnant des hydrates, avec dégagement de chaleur.

Cameron et Macallan ⁽¹⁸³⁾, par addition d'une molécule d'eau à l'acide normal, ont obtenu l'hydrate $\text{SeO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$ en une masse blanche se solidifiant à -58 et de densité 2,6875. Cet hydrate fond à $+25^\circ$ en un liquide de densité 2,5557 et bout à $+205^\circ$.

Metzner ⁽¹⁷⁸⁾ a obtenu ce même hydrate en concentrant une solution d'acide sélénique jusqu'à 210° puis refroidissant à -80° ; par frottement, il se forme de petits cristaux qui envahissent toute la masse. Ces cristaux servent à ensemercer l'acide sélénique concentré à 210° ; cette liqueur refroidie à 5° ou 6° , et additionnée d'un de ces cristaux, donne naissance à de petites aiguilles transparentes fondant à $+15^\circ$; leur chaleur de fusion est de $-4^{\text{Cal}},75$; ils répondent à la formule $\text{SeO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$.

La chaleur de formation de cet hydrate dissous, à partir de l'acide sélénique liquide et de l'eau liquide, est de $-4^{\text{Cal}},8$.

L'acide sélénique dissout le soufre en prenant une coloration bleue, le sélénium lui donne une coloration verte, le tellure une coloration rouge (Cameron et Macallan) ⁽¹⁸³⁾.

L'acide chlorhydrique, à l'ébullition, le réduit en acide sélénieux avec dégagement de chlore (Berzélius) ⁽¹⁾, l'acide bromhydrique agit de même (Gooch et Scoville) ⁽¹⁸⁴⁾. Toutefois l'acide sélénique, ou plutôt ses sels d'ammonium et de potassium, peuvent se combiner à l'acide fluorhydrique en donnant, avec le premier, le composé $\text{SeO}^4(\text{AzH}^4)^2, \text{HFl}$ et, avec le deuxième, le composé $\text{Se}^3\text{O}^7\text{Fl}^2\text{K}^3\text{H}, \text{H}^2\text{O}$. (Weinland et Alfa) ⁽¹⁸⁵⁾.

Ni le gaz sulfureux, ni l'hydrogène sulfuré ne le réduisent (Berzélius) ⁽¹⁾.

Il attaque le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène; à chaud, il dissout le cuivre et même l'or, mais il est alors partiellement réduit en acide sélénieux (Berzélius) ⁽¹⁾.

L'acide sélénique donne des séléniates neutres et des séléniates acides ressemblant en tous points aux sulfates; sa constitution est donc ana-

et MACALLAN. Chem. N. 59-219-1889. — ⁽¹⁸⁴⁾ GOOCH et SCOVILLE. Z. anorg. Chem. 10-256-1895. — ⁽¹⁸⁵⁾ WEINLAND et ALFA. Z. anorg. Chem. 24-43-1899. — ⁽¹⁸⁶⁾ DENNIS et BROWN.

logue à celle de l'acide sulfurique; mais il est moins énergique que ce dernier comme le montrent les chaleurs de formation des sélénates (Metzner) ⁽¹⁷⁸⁾.

Propriétés physiologiques. — D'après Rabuteau, les sélénates intoxiquent par l'acide sélénydrique auquel ils donnent naissance dans l'organisme.

Caractères et analyse. — L'acide sélényque pourrait être confondu avec l'acide sulfurique par la plupart de ses réactions, mais il en diffère en ce qu'il donne un dégagement de chlore quand on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique et précipite alors en rouge par le gaz sulfureux.

Sa composition peut se déduire de l'analyse du sélényate de plomb. Un poids connu de ce corps, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb, recueilli, est transformé en sulfate et pesé; on en déduit le plomb. Dans la liqueur, l'acide sélényque est réduit par ébullition avec l'acide chlorhydrique, et le sélényum, précipité par le gaz sulfureux, est recueilli et pesé. L'oxygène s'obtient par différence.

ACIDE PERSÉLÉNIQUE $\text{Se}^2\text{O}^8\text{H}^2$

L'acide persélényque n'est pas connu à l'état de liberté; Dennis et Brown ⁽¹⁸⁶⁾ paraissent avoir obtenu du persélényate de potassium impur en électrolysant une solution de sélényate de potassium contenant de l'acide sélényque libre. Après quelques heures, apparaît sur l'anode un dépôt blanc qui, séché sur la porcelaine poreuse et sur l'anhydride phosphorique, constitue un persélényate de potassium renfermant environ 25 pour 100 de sélényate.

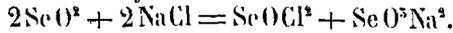
Combinaisons du sélényum avec le chlore et l'oxygène. — Le sélényum peut se combiner à ces deux métalloïdes en donnant un oxychlorure SeOCl^2 , analogue par sa formule et ses propriétés au chlorure de thionyle. Il existe d'autres composés oxygénés et chlorés du sélényum isolés par Ditte ⁽¹⁰⁹⁾ et considérés, par cet auteur, comme des combinaisons de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sélényeux; elles ont été étudiées avec ce dernier corps.

OXYCHLORURE DE SÉLÉNIUM $\text{SeOCl}^2 = 166$ (Se: 47,65; O: 9,64; Cl: 42,71).

HISTORIQUE. — L'oxychlorure de sélényum a été découvert par Weber ⁽¹⁵⁵⁾ en 1859.

PRÉPARATION, FORMATION. — Ce chimiste le prépare en faisant passer des vapeurs de tétrachlorure de sélényum sur de l'anhydride sélényeux légèrement chauffé. Il a signalé sa formation dans l'action de l'air humide sur le tétrachlorure de sélényum.

Cameron et Macallan⁽¹⁸⁵⁾ l'ont obtenu en chauffant un mélange de chlorure de sodium et d'anhydride sélénieux :



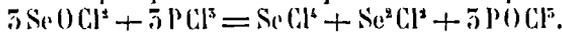
D'après Michaëlis⁽¹⁷⁵⁾, il prendrait naissance dans une phase de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'anhydride sélénieux.

PROPRIÉTÉS. — L'oxychlorure de sélénium est un liquide jaunâtre, fumant à l'air, se solidifiant à 0° en une masse cristalline qui ne fond alors que vers 10°. D'après Weber⁽¹⁵⁵⁾, il bout à 220°; Michaëlis⁽¹⁷⁵⁾ indique son point d'ébullition à 179° $\frac{5}{8}$, alors que Clausnizer⁽¹³¹⁾ le place entre 175 et 176°, sous 755 millimètres.

Sa densité serait de 2,44 d'après Weber, de 2,445 à 15° d'après Michaëlis.

L'eau, en excès, le décompose en acide sélénieux et acide chlorhydrique. Avec l'ammoniaque, il se forme du sélénium, de l'azote, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide sélénieux.

Le trichlorure de phosphore le décompose suivant l'équation :



Le chlorure de thionyle et l'oxychlorure de phosphore le transforment en tétrachlorure de sélénium et anhydride sulfureux ou phosphorique.

Il se combine aux chlorures d'étain, d'antimoine et de titane, en donnant les composés $2\text{SeOCl}_2, \text{SnCl}_2$; $2\text{SeOCl}_2, \text{TiCl}_2$; $\text{SeOCl}_2, \text{SbCl}_3$ (Michaëlis).

Combinaisons du sélénium et du soufre. — Le soufre peut se combiner au sélénium en toutes proportions (Berzélius)⁽¹⁾. Quelques auteurs pensent avoir isolé des combinaisons définies de ces deux éléments, alors que, pour d'autres, ces mêmes combinaisons ne seraient que des mélanges de deux substances isomorphes.

SULFURES DE SÉLÉNIUM

HISTORIQUE. — Berzélius⁽¹⁾ estime qu'on ne peut préparer une combinaison définie du soufre et du sélénium, qu'en précipitant l'acide sélénieux par l'hydrogène sulfuré; le corps obtenu répondrait à la formule SeS^2 .

Rathke⁽⁵⁵⁾, en dissolvant ce même composé dans le sulfure de carbone, obtient, par cristallisation fractionnée, des cristaux de compositions différentes et qu'il regarde comme des mélanges isomorphes, à proportions variables, des composés Se^2S et SeS^2 .

Bettendorf et Rath⁽¹⁸⁷⁾ fondent des mélanges de soufre et de sélénium en proportions diverses et, traitant par le sulfure de carbone, obtiennent des cristaux de compositions très différentes, auxquels le sulfure de carbone enlève encore du soufre et qu'ils considèrent également comme des mélanges de deux corps isomorphes.

J. Am. Chem. Soc. 23-538-1901. — (187) BETTENDORF ET RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 139-529-

Ditte ⁽¹⁸⁸⁾, en traitant par l'hydrogène sulfuré une solution d'acide sélénieux étendue et maintenue à une température de 0° à 5°, obtient un précipité jaune citron qui, traité avec précaution par le sulfure de carbone, prend une structure cristalline; l'excès de soufre est enlevé par la benzine. Le composé, ainsi obtenu, se présente sous la forme de paillettes cristallines jaune-orangé, dont la composition répond à la formule SeS : Sa densité à 0° est 5,056, à 52° : 5,055. Son coefficient de dilatation est 0,00014176; sa chaleur spécifique 0,1274. L'alcool le décompose.

Toutefois, cet auteur remarque que, par cristallisations successives dans le sulfure de carbone, on obtient d'abord du soufre à peu près pur, puis des cristaux de plus en plus riches en sélénium, enfin du sélénium pur.

Gerichten ⁽¹⁸⁹⁾ pense que le précipité jaune citron, formé par l'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide sélénieux, répond à la formule SeS^2 ; dans les solutions alcalines de ce même acide, le gaz sulfhydrique ne précipiterait que du sélénium.

Divers et Shimosé ⁽¹⁹⁰⁾ ont démontré que l'hydrogène sulfuré, passant dans une liqueur d'acide sélénieux, donne un précipité répondant à la formule $\text{SeS}^2 : (\text{SeO}^3 + 2\text{SII}^2 = 2\text{II}^2\text{O} + \text{SeS}^2)$; alors que le précipité, obtenu en traitant une solution de sulfite alcalin par le gaz sélénydrique, répond à la formule $\text{Se}^2\text{S} : (\text{SO}^3 + 2\text{SeII}^2 = 2\text{II}^2\text{O} + \text{Se}^2\text{S})$. Ils concluent, de leurs expériences, que toutes les soi-disant combinaisons du soufre et du sélénium ne sont que des mélanges de ces deux éléments.

Ringer ^(190 a) partage cet avis; il obtient, en mélangeant du soufre et du sélénium en proportions variables, des cristaux mixtes monocliniques comme le soufre ou rhomboédriques comme le sélénium, suivant que l'un ou l'autre de ces éléments prédomine dans le mélange. Rathke ^(190 b) maintient ses résultats antérieurs.

Combinaisons du sélénium avec l'oxygène et le soufre. —

Le sélénium peut se combiner avec ces deux éléments, en donnant les composés SeSO^2 et SeSO^3 ; on peut préparer également les sels d'un acide SeSO^2II^2 , analogue à l'acide hyposulfureux, et les sels d'un acide $\text{SeS}^2\text{O}^2\text{II}^2$, analogue à l'acide trithionique; enfin, on a signalé l'existence hypothétique d'un sel $\text{SeS}^4\text{O}^8\text{Na}^2$, analogue au pentathionate de sodium.

SULFOXYDE DE SÉLÉNIUM $\text{SeSO}^2 = 159,16$ (Se : 49,69; S : 50,16; O : 20,14).

HISTORIQUE. — Weber ⁽¹⁹¹⁾ a découvert ce composé, en étudiant l'action du sélénium sur l'anhydride sulfurique.

PRÉPARATION. — On verse de l'anhydride sulfurique fondu sur du

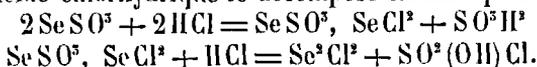
1870. — ⁽¹⁸⁸⁾ DITTE. C. R. 73-625-1871. — ⁽¹⁸⁹⁾ GERICHTEN. Ber. Chem. Gesell. 7-26-1874. — ⁽¹⁹⁰⁾ DIVERS et SHIMOSÉ. Chem. N. 51-24-1885. — ^(190 a) RINGER. Z. anorg. Chem. 32-183-1902. — ^(190 b) RATHKE. Ber. Chem. Gesell. 36-594-1903. — ⁽¹⁹¹⁾ WEBER. An. Ph. Ch. 156-

sélénium pulvérulent. La combinaison est fortement exothermique; il se forme un liquide verdâtre qu'on sépare de l'excès d'anhydride sulfurique; après avoir chassé les dernières traces de ce corps par la chaleur, il reste une masse cristalline répondant à la formule SeSO^5 .

Divers et Shimosé⁽¹⁹²⁾ ont également préparé un sulfoxyde de sélénium jaune de même composition.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfoxyde de sélénium est un corps verdâtre ou jaune, solide, stable jusqu'à 55° , mais qui se décompose sans fondre au-dessus de cette température en sélénium et anhydride sulfurique; mais ce dernier est réduit par le sélénium et il se forme alors les anhydrides SeO^2 et SO^2 .

L'eau le décompose en sélénium, acide sélénieux, acide sulfurique et gaz sulfureux. Il se dissout dans l'acide sulfurique qu'il colore en vert foncé; cette liqueur brunit par addition d'eau. D'après Divers et Shimosé⁽¹⁹²⁾, l'acide chlorhydrique le décompose en deux phases :



SULFATE D'ACIDE SÉLÉNIEUX $\text{SeSO}^5 = 191,16$ (Se : 41,58; S : 16,77; O : 41,85).

HISTORIQUE. — Ce corps a été découvert, en 1898, par Metzner⁽¹⁷⁸⁾.

PRÉPARATION. — On fait dissoudre de l'anhydride sélénieux dans de l'acide sulfurique saturé de son anhydride, en opérant vers 50° .

Par refroidissement, il se forme des aiguilles blanches qu'on dessèche sur la porcelaine déglourdie.

PROPRIÉTÉS. — Cette substance ne fume pas à l'air, elle se conserve bien en tubes scellés; sa composition répond à la formule SeSO^5 . Par la chaleur, elle fond et laisse dégager des bulles d'anhydride sulfurique. Sa chaleur de formation, à partir de SeO^2 et de SO^5 , dégage $+ 4^{\text{cal}}, 5$. Metzner considère ce corps comme un sulfate d'acide sélénieux.

ACIDE SÉLÉNIO-SULFURIQUE $\text{SSeO}^5 \text{H}^2$

HISTORIQUE. — Ce composé, que l'on pourrait appeler acide sélénio-hyposulfureux, est connu seulement à l'état de sel, il a été découvert par Cloëz⁽¹⁹⁵⁾ en 1861.

PRÉPARATION. — Ce chimiste faisait réagir, à 150° , en vase clos, le sélénium sur le sulfite neutre de potassium. Schaffgotsch⁽¹⁹⁴⁾ l'obtient en dissolution, en chauffant du sélénium avec des sulfites à peu près neutres de potassium ou de sodium.

Bathke⁽¹⁹⁵⁾ le prépare en dissolvant, à chaud, le sélénium dans une solution de sulfite neutre de potassium. Par refroidissement, il se dépose d'abord du sélénio-trithionate peu soluble et les eaux mères, par évaporation, abandonnent des tables hexagonales de sélénio-sulfate de potas-

551-1875. — (192) DIVERS et SHIMOSÉ. Chem. N. 49-212-1884. — (195) CLOEZ. B. Soc. Ch. B. 41-112-1861 et 4-547-1865. — (194) SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 90-66-1855. —

sium; il a préparé également un sélénio-hyposulfite de magnésium.

Uelsmann ⁽⁴⁶⁾ utilise le sulfite d'ammonium pour cette préparation.

PROPRIÉTÉS. — Les différents sélénio-sulfates obtenus sont peu stables.

La chaleur les transforme en séléniures; les acides en précipitent du sélénium avec dégagement de gaz sulfureux.

L'eau de baryte et le chlorure de baryum en précipitent du sélénium, et il se forme du sulfite de baryum, le sélénio-sulfate de baryum n'étant pas stable.

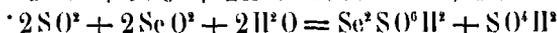
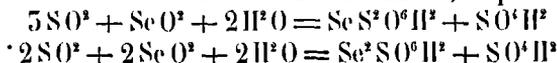
Les sels d'argent et de mercure les décomposent en séléniure d'argent ou de mercure et sulfates alcalins.

ACIDE SÉLÉNIOTRITHIONIQUE $\text{SeS}^2\text{O}^6\text{H}^2$

HISTORIQUE. — Rathke ⁽¹⁹³⁾ découvrit le sel de potassium de cet acide en même temps que le précédent.

PRÉPARATIONS. — On peut le préparer par l'action du sélénium sur le sulfite neutre de potassium et par l'action du sulfite acide de potassium sur le sélénio-sulfate. Le meilleur rendement est obtenu en faisant réagir, sur du sélénium, un mélange de sulfite neutre et de sulfite acide de potassium; mais le sel le plus pur se forme par addition d'une solution concentrée d'acide sélénioux à une solution de sélénio-sulfate renfermant un excès de sulfite neutre de potassium.

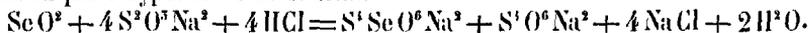
Schulze ⁽⁴⁹⁾, dans son étude du sélénium colloïdal, a signalé l'existence d'un acide sélénio-trithionique $\text{SeS}^2\text{O}^6\text{H}^2$ et, peut-être, d'un acide diséléniotrithionique $\text{Se}^2\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$, acides qui se formeraient lorsqu'on mélange deux solutions d'acide sulfureux et sélénioux, d'après les équations:



et qui, en présence des acides minéraux, se décomposent en laissant déposer du sélénium soluble.

PROPRIÉTÉS. — Les acides le décomposent avec mise en liberté de sélénium et dégagement de gaz sulfureux; cette décomposition s'effectue même spontanément. Le chlorure de baryum ne le détruit pas.

Sélénio-pentathionate de sodium. — D'après Norris et Fay ⁽¹⁷³⁾, ce sel se formerait quand on traite une solution d'acide sélénioux par l'hyposulfite de sodium:



L'existence de ce corps est hypothétique.

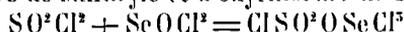
OXYTÉTRACHLORURE DE SOUFRE ET DE SÉLÉNIUM SeSO^5Cl^4

HISTORIQUE. — Sa découverte est due à Rose ⁽¹⁹⁶⁾; Berzélius le considère comme un sulfate de tétrachlorure de sélénium SO^5 , SeCl^4 .

⁽¹⁹³⁾ RATHKE, J. prakt. Chem. 95-1-1865. — ⁽¹⁹⁶⁾ ROSE, An. Ph. Chem. Pogg. 44-515-1858. Clausnizer, Ber. Chem. Gesell. 11-2007-1878.

PRÉPARATION. — Rose l'obtint en faisant réagir l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de sélénium. Clausnizer a fait une étude approfondie de ce corps; il le prépare en chauffant un mélange d'une molécule de tétrachlorure de sélénium et d'une molécule d'acide chlorosulfurique. La liqueur, jaune ou brune, laisse déposer, par refroidissement, des aiguilles blanches imprégnées d'acide chlorosulfurique, dont on les débarrasse en les étalant sur des plaques de porcelaine poreuses.

FORMATION. — L'oxychlorure de soufre et de sélénium prend encore naissance lorsqu'on chauffe l'acide sulfurique, ou l'acide pyrosulfurique, ou le chlorure de sulfuryle avec le tétrachlorure de sélénium; il se produit aussi lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 170°, 180°, un mélange de chlorure de sulfuryle et d'oxychlorure de sélénium :



ou lorsque l'on chauffe l'acide chlorosulfurique avec l'oxychlorure de sélénium.

PROPRIÉTÉS. — Ce corps est stable, il fond à 165° et distille à 185°. Sa densité de vapeur est de 5,562 à 209°, alors que, théoriquement, elle devrait être de 10,426; il est donc probable qu'à cette température sa molécule est dissociée.

L'eau le décompose en acides chlorhydrique, sélénieux et sulfurique.

FONZES-DIACON,

Professeur à l'Université de Montpellier.

TELLURE $\text{Te} = 127,6$

État naturel. — Le tellure est un corps rare; il se rencontre exceptionnellement à l'état natif, et ordinairement à l'état de tellures métalliques plus ou moins complexes, renfermant principalement de l'or, de l'argent, du plomb et du bismuth, puis plus rarement, de l'antimoine, de l'arsenic, du nickel et du mercure; il est fréquemment associé au soufre et au sélénium, avec lesquels il constitue des minéraux définis, ou de simples mélanges.

Minéraux simples. — TELLURE NATIF. — Espèce minérale très rare, qui n'est jamais absolument pure, et provient sans doute, comme l'or natif qui l'accompagne presque toujours, de la décomposition de tellures peu stables (*sylvanites*), sous l'action de la chaleur, ou sous celle de l'hydrogène ⁽¹⁾. Rhomboédrique : prismes hexagonaux. $D = 6,1$ à $6,3$.

TELLURE OXYDÉ (*Tellurite, Tellurine*), TeO_2 . — Petites masses blanches rayonnées, à la surface du tellure natif. Système rhombique.

MELONITE (NiTe_2). — Le nickel y est quelquefois partiellement remplacé par du fer et du cobalt, et le tellure par du sélénium ^(1 a et 1 b).

TELLURURE DE FER. — Il se rencontre associé au tellurure d'or.

TÉTRADYMITÉ OU BORNIÈRE (Bi_2Te_3). — Le tellure y est quelquefois partiellement remplacé par du soufre ou du sélénium, et la formule devient $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ou $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, mais souvent, il n'y a pas un rapport constant entre le bismuth et les 5 autres éléments réunis. L'espèce la plus pure renferme 48 pour 100 de tellure. Rhomboèdre de $86^\circ 2'$ ⁽²⁾ Tables hexagonales. $D = 7,55$.

JOSEÏTE (Bi_2Te_4). — A cause de la présence du sélénium et du soufre, ce minéral ne renferme quelquefois que 16 pour 100 de tellure. Il appartient au système hexagonal. $D = 7,91$ à $8,71$.

ALTAÏTE (PbTe). — Accompagne fréquemment le tellurure d'argent; ce dernier métal peut y remplacer jusqu'à 1 pour 100 de plomb. $D = 8,16$.

HESSEITE (Ag_2Te). — Il appartient au système cubique. $D = 8,3$ à $8,9$. On le rencontre au Mexique et en Bolivie.

COLORADOÏTE (HgTe). — Découverte à Montain-Lion. $D = 8,627$.

CALAVÉRITE (AuTe_2). — Espèce très rare, qui renferme souvent 5 pour 100 d'argent (Genth), ce qui donne la formule $7\text{AuTe}_2 + \text{AgTe}_2$, soit 57,8 pour 100 de tellure.

⁽¹⁾ V. FOULLON. Jahresb. f. Min. 1-371-1885. — ^(1 a) DIESELORFF. Centr. Min. 108-170-1901. — ^(1 b) HILLEBRAND. Am. J. Sc. (IV)-8-295-298-1899. — ⁽²⁾ ROSE. J. prakt. chem. 51-

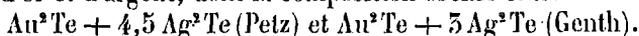
COOLGARDITE (Au, Ag, Hg)²Te³. — Minéral de la région de Kalgoorlie (Australie occidentale)⁽⁵⁾.

KRENNÉRITE (Au¹⁰Ag³)Te². — Cristaux rhombiques. D = 5,598⁽⁴⁾.

SYLVANITES (*Tellursilberblei*). — Espèces assez abondantes, qui se rencontrent le plus souvent en feuillettes très minces, quelquefois sous forme de cristaux prismatiques aciculaires très courts, se groupant dans un plan parallèlement entre eux, ou se croisant sous des angles de 60° ou 120°; on a quelquefois vu, dans ce groupement, une imitation de l'écriture hébraïque, d'où le nom de tellure graphique (*Schriifterz*).

Les sylvanites sont essentiellement des bitellurures; Klaproth et Petz réunissaient, sous cette dénomination, les minéraux dont la composition variait entre Ag²Te + Au²Te³ et Ag²Te + Au²Te⁶. D'autre part, l'argent et le tellure sont quelquefois remplacés par des quantités respectivement équivalentes de plomb et d'antimoine, allant jusqu'à 19,5 pour 100 du premier (*Müllerine*) et 8,5 du second (*Weisstellur*).

PETZITES (*Tellurgoldsilber*). — On réunit sous ce nom, des tellurures doubles d'or et d'argent, dont la composition oscille entre :



Margottet⁽⁴⁰⁾ a expliqué cette variation, et reproduit les cristaux naturels, en montrant que les tellurures constituants sont isomorphes, et peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

Minerais complexes. — NAGYAGITE OU ÉLASSOSE (9PbS, SbS⁵ + 9PbS, Au²Te³). — C'est le mieux cristallisé de tous les tellurures aurifères : système quadratique, en particulier tables octogonales. Le plus souvent en petites lames éclatantes planes ou courbes, entassées confusément les unes sur les autres, d'où son nom de *Tellure feuilleté*.

BLATTERERZ (Au, Pb)²(Te, S, Sb)². — On le trouve en Transylvanie.

ARENOTELLURITE 2TeS²As²S⁵. — Il a été étudié par Hannay (Virginie)⁽⁵⁾.

FERROTELLURITE FeTeO⁴. — On l'a rencontré au Colorado.

MONTANITE (Bi²O⁵, TeO⁵, 2H²O). — Il a été trouvé par Burckart à Montana⁽⁶⁾.

SOUFRE ROUGE DU JAPON. — Ce minéral complexe, renferme 17 pour 100 de tellure, 6 de sélénium et 1 d'arsenic (Divers et Shimidzu)⁽⁷⁾.

Enfin, à côté des espèces minéralogiques ou des minerais, dans lesquels le tellure forme une partie importante, celui-ci se rencontre dans des quantités de minéraux, comme dans la célite de Batnas⁽⁸⁾. On l'a trouvé dans les matières volcaniques : Cossa le signale dans le Vulcano (îles Lipari)⁽⁹⁾, à la dose de 2 milligrammes dans 5 kilogrammes; Dana l'a trouvé aux îles Havai.

La liste précédente suffit à montrer la complexité des minerais tellurifères. Lenher⁽¹⁰⁾ prétend même que les tellurures naturels ne sont pas

165-1850. — (5) E. PITTMAN. Records Geol. Survey N. S. W. 15-203-204-1898. — (4) VON RATH et KREMMER. Monatsb. pruss. Akad. mai. 1877. — (6) HANNAY. Chem. N. 27-318-1875. — (7) BURGART. Jahresb. f. Min. 476-1875. — (8) DIVERS AND SHIMIDZU. Chem. N. 48-284-1885. — (9) DEVIALLÉ. An. Ch. Ph. (5)-LXI-344-1861. — (10) COSSA. Z. anorg. Chem. 17-205-206-1898.

des composés chimiques constants. En tous cas, la présence fréquente du tellure dans les minerais d'argent, de cuivre, de plomb, explique comment on le retrouve souvent dans les lingots de métal affiné^(11-12 a).

GISEMENTS. — Ils sont en nombre très limité. Les plus anciennement connus sont ceux de Transylvanie^(13 à 15 a). Le comté de Boulder (Colorado) est, après la Transylvanie, la localité où les minerais de tellure sont les plus abondants : ils ont été découverts en 1875, et sont surtout exploités pour l'extraction des métaux précieux associés au tellure⁽¹⁶⁻²⁶⁾.

On a encore signalé le tellure au Chili⁽²⁷⁾, au Mexique⁽²⁸⁾, au Brésil, dans le Honduras⁽²⁹⁾. En Australie, on a découvert, en 1897, des tellures aurifères⁽³⁰⁾ et du tellure de bismuth^(31 et 32). On y a caractérisé de nouveaux minéraux, la kalgoorlite et la coolgardite^(33 à 36), qui renferment jusqu'à 60,85 pour 100 de tellure (Krusch). Friedel a signalé la hessite dans une mine d'Asie Mineure (Kara-Hissar)⁽³⁷⁾, et plus récemment on l'a trouvée dans le soufre rouge du Japon.

Historique. — En 1782, Müller de Reichenstein examinant le minerai aurifère de Miriahilf (Transylvanie), connu sous le nom de mine d'or blanche (*Weis Golderz*), dénommé aussi *aurum paradoxum*, *metallum vel aurum problematicum*, y avait soupçonné une substance métallique particulière. Il en envoya à Bergmann, qui confirma cette supposition, mais ayant opéré sur trop peu de matière, celui-ci ne voulut point décider si effectivement on se trouvait en présence d'un nouveau métal ou si l'on avait affaire à de l'antimoine. Klaproth, qui venait de découvrir l'uranium et le titane, opérant sur une quantité suffisante du minerai de Müller, y caractérisa un nouvel élément, qu'il différençia nettement de l'antimoine, en particulier, en précipitant par ce dernier une dissolution acide du nouveau corps. C'est le 25 janvier 1798 que Klaproth lut à la séance publique de l'Académie des Sciences de Berlin⁽³⁸⁾, le mémoire dans lequel il annonçait sa découverte d'un élément nouveau, qu'il appela *Tel-*

— (10) LEMER. *Am. J. Sc.* **34**-555-560-1902. — (11) VINCENT. *B. Soc. Ch.* **3**-25-24-1902. — (12) WHITEHEAD. *J. Am. Chem. Soc.* **280**-1895. — (12 a) F. et C. HEBERLEIN. *Chem. Centr. Bl.* **1**-667-1895. — (13) LOZKA. *Z. Kryst.* **20**-517-520-1892. — (14) PETZ. *Ann. Ph. Chem.* *Pogg.* **57**-467-1842 et *Ann. Min.* (4)-**3**-848-1845. — (14 a) METTMANN et SCHÖNER. *Z. Kryst.* **29**-140-1897. — (15) SCHRAUF. Ueber die tellurerze Siebenbürgens. — (15 a) SCHÖNBEIN. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **86**-201-1852. — (16) ROLLAND. *Ann. Min.* (7)-**13**-159-200-1878. — (17) PEARCE. *Proc. Colorado. Soc.* **5**-1894; *J. Chem. Soc.* **70**-Aii-612-1896. — (18) PEARCE. *Proc. Colorado. Soc.* **2**-1896; *J. Chem. Soc.* **70**-Aii-615-1896. — (19) KNIGHT. *Proc. Colorado. Soc.* **1894**; *J. Chem. Soc.* **70**-Aii-615-1896. — (20) CHESTER. *Amer. J. Sc.* (IV)-**5**-575-577-1898. — (21) RICKARD. *Trans. Amer. Inst. Mining. Eng.* **30**-708-718-1901. — (22) PALACHE. *Am. J. Sc.* (4)-**10**-419-427-1901. — (23) GENTH. *Am. J. Sc.* (2)-**44**-506-1897. — (24) GENTH. *Z. Kryst.* (4)-**145**-505-1868. — (25) TURNER. *Am. J. Sc.* (4)-**45**-421-428-1898. — (26) FRANK CLEWES, SMITH. *Trans. Amer. Inst. Mining. Eng.* **26**-485-515-1897; *J. Chem. Soc.* **74**-Aii-585-1898. — (27) DOMBEVAO. *C. R.* **84**-652-1875. — (28) DE LOYDERO. *Z. Kryst. Min.* **13**-520-1887. — (29) DANA and WELLS. *Am. J. Sc.* **40**-78-82-1890. — (30) HOLROYD. *Trans. Australian Inst. Mining Eng.* **4**-186-195-1897. — (31) MINGAYE AND CARB. *Am. Rept. for Dept. Mines. N. S. W.* **20**-21-1896-1897; *J. Chem. Soc.* **74**-Aii-585-1898. — (32) CARB. *Records Geol. Survey N. S. W.* **5**-66-1897. — (33) CARNOT. *C. R.* **132**-1298-1502-1901. — (34) Mac-IVOR. *Chem. N.* **82**-272-1900. — (35) KRUSCH. *Centr. Min.* **109**-202-1901; *J. Chem. Soc.* **80**-595-1901. — (36) CARNOT. *Am. Min.* (9)-**19**-550-1901. — (37) FRIEDEL. *B. Soc. Ch.* (n^{lle} série) **20**-481-1875. — (38) KLAPROTH.

lurium, nom sous lequel il a continué à être désigné en Allemagne et en Angleterre, et qu'il y aurait peut-être lieu d'adopter en France, comme le demandait déjà la rédaction des *Annales de Chimie et de Physique* en 1855⁽³⁹⁾.

Klaproth reconnut la présence du tellure dans les principaux minerais de Transylvanie, qui ont servi pendant longtemps de manière exclusive à sa préparation, mais c'est à Berzélius qu'on doit d'avoir fixé les principales propriétés du tellure, dans deux très beaux mémoires qui ont paru aux *Annales* en 1855, et l'on peut dire que nulle part l'illustre chimiste n'a poussé plus loin sa puissance d'investigation. Les points délicats qu'il n'a pas complètement élucidés ont cependant été signalés par lui, et, le plus souvent, nos connaissances ne se sont guère accrues, ce qui semble bien justifier l'opinion du célèbre Suédois : « Je n'ai jamais travaillé, écrit-il, de substance où il soit plus difficile d'obtenir des résultats constants. » Citons parmi les recherches d'un caractère général, celles de Margottet⁽⁴⁰⁾, Brauner⁽⁴¹⁾, Staudemaier⁽⁴²⁾, Redgers⁽⁴³⁾, Metzner⁽⁴⁴⁾ et Gutbier⁽⁴⁵⁾.

Préparation. — Le tellure se retire, soit d'un des minéraux précédents, soit des résidus de différentes opérations industrielles : boues des chambres de plomb, résidus de la métallurgie du cuivre, de l'or, du bismuth. Les procédés qui prennent les minéraux tellurifères pour point de départ sont eux-mêmes différents suivant la nature de ceux-ci. Aussi, bien que le tellure n'ait guère reçu d'application, le nombre des méthodes, qui permettent de l'obtenir, est-il considérable.

I. TRAITEMENT DU TELLURE DE BISMUTH. — Son attaque, par voie humide, au moyen de l'eau régale, avec précipitation ultérieure du bismuth par la potasse, entraîne une perte considérable de tellure; il est préférable de le transformer, par voie sèche, en tellure de potassium, et de précipiter la dissolution de celui-ci par un courant d'air (Berzélius).

Le minerai, finement pulvérisé, est mêlé avec du carbonate de potasse sec, ou de la crème de tartre, et ce qu'il faut d'huile, pour constituer une pâte, qu'on calcine avec précaution en creuset fermé, jusqu'au rouge blanc. L'arsenic, s'il y en a, disparaît, et la masse refroidie, brun foncé, qui n'a pas fondu si l'on a employé assez d'huile, est rapidement pulvérisée, puis lavée sur un filtre avec de l'eau privée d'air : le bismuth et le charbon restent seuls non dissous, si l'on a évité complètement l'action de l'oxygène, le tellure alcalin entraîne les sulfures, sélénures, tellures, d'or, de cuivre, de manganèse, de fer, que les minerais renferment toujours en plus ou moins grande quantité. Un courant d'air ne précipite, de cette liqueur, que le tellure, tant que la potasse est en excès : en particulier, le précipité est exempt de soufre et de sélénium, mais il reste du tellure dissous.

An. Min. 7-145- au VI; An. Crell. 4-98-1798. — ⁽³⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. 58-115-150 et 225-282-1855. — ⁽⁴⁰⁾ MARGOTTET. An. sc. Ec. norm. (2)-8-247-1879. — ⁽⁴¹⁾ BRAUNER. Monatsch. Chem. 10-416-1880. — ⁽⁴²⁾ STAUDEMAIER. Z. anorg. Chem. 10-189-1895. — ⁽⁴³⁾ REDGERS. Z. anorg. Chem. 12-98-1896. — ⁽⁴⁴⁾ METZNER. An. Ch. Ph. (7)-15-205-1898. — ⁽⁴⁵⁾ GUTBIER. Z. anorg.

II. TRAITEMENT DU TELLURE D'ARGENT. — La méthode précédente ne réussit pas avec ce composé : il vaut mieux attaquer par le chlore, le minerai légèrement chauffé, en ne dépassant guère la température de fusion du chlorure d'argent : il distille du chlorure de tellure impur. On peut encore griller le minerai au rouge dans un moufle incliné, et disposé de manière à recueillir les poussières d'oxyde tellureux. Qu'on opère l'attaque par la première ou la seconde méthode, on parvient finalement, par dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu, à une liqueur d'où l'on précipite le tellure par l'acide sulfureux. Le précipité renferme tout l'argent entraîné dans l'attaque, et une partie des autres métaux du minerai : bismuth, cuivre, fer (Berzélius).

III. TRAITEMENT DES PÉTZITES. — L'attaque de ces minerais argentifères, se fait bien par une méthode due à Berthier⁽⁴⁶⁾. Le minerai, finement pulvérisé, est fondu dans un creuset de Hesse, avec 8 pour 100 de salpêtre et 20 pour 100 de carbonate de soude anhydre. Après oxydation, la masse fondue est versée dans un vase de fer, puis pulvérisée. On recommence l'attaque à plusieurs reprises, en mélangeant chaque fois à la poudre 8 pour 100 de nitre. Finalement, on laisse refroidir la matière dans le creuset, au fond duquel on trouve un culot, renfermant l'or, l'argent, le plomb et l'antimoine. La masse, vitrifiée, reprise par l'eau, donne une liqueur qui renferme tout le tellure, du sulfate et du carbonate de potasse, et laisse un résidu d'antimoniate de plomb. Les bases étant saturées par de l'acide chlorhydrique, le tellure est précipité par du fer pur.

IV. TRAITEMENT DE LA NAGYAGITE. — Berthier en sépare le tellure d'or, en traitant le minerai en poudre fine, par l'acide chlorhydrique bouillant, tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique provenant de la dissolution des sulfures de plomb et d'antimoine. Le résidu insoluble, repris par l'acide nitrique, laisse l'or inattaqué. La liqueur, évaporée à sec, donne un produit qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique, et d'où l'on précipite finalement le tellure.

V. TRAITEMENT DES LIMONS DE TELLURE. — Schrötter⁽⁴⁷⁾ a modifié à ce sujet le procédé de Berthier. Les boues sont d'abord traitées par l'acide chlorhydrique, ce qui dissout les carbonates, et enlève 62 pour 100 de la matière. La portion insoluble, attaquée par l'eau régale, laisse un résidu qui renferme l'argent, le plomb et l'antimoine. De la liqueur, on précipite l'or par le sulfate ferreux, puis ensuite le tellure par le zinc. Le produit brut obtenu est chauffé au rouge sombre pour volatiliser le chlorure de zinc retenu, puis traité par l'acide sulfurique qui dissout un peu d'argent, et finalement transformé en acide tellureux dissous, qu'on précipite par le bisulfite de sodium : les premières portions précipitées renferment tout le sélénium, s'il y en a.

Löwe^(48a) traitait le résidu, laissé par l'acide chlorhydrique, par de l'acide

Chem. 32-51-54-1902. — ⁽⁴⁶⁾ BERTHIER. *An. Ch. Phys.* (1)-51-156-1852. — ⁽⁴⁷⁾ SCHRÖTTER. *Akad. Anz. Wien*, 80-155-1872, et 57-1875. — ⁽⁴⁸⁾ LÖWE. *J. prakt. Chem.* 60-165-1853. — ^(48a) LÖWE. *Sitz. Akad. Wien.* 10-727-1853. — ⁽⁴⁹⁾ SAUWAGE. *Chem. N.* 49-26-1884. — ⁽⁵⁰⁾ OPPEN-

sulfurique concentré, dans une marmite de fonte; l'attaque, qui commence à froid, est continuée à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux. L'argent étant séparé par l'acide chlorhydrique et l'acide tellureux formé dissous, on précipite le tellure par le zinc.

Le tellure préparé par Schrötter et par Löwe contenait encore du cuivre: on parvient, selon Klein, à l'en débarrasser, en utilisant l'insolubilité du sulfure de cuivre dans les sulfures alcalins, le bismuth disparaît en même temps.

VI. TRAITEMENT DES BOUES DES CHAMBRES DE PLOMB. — Elles renferment du tellure, quand on utilise le soufre rouge du Japon. Shimose⁽⁴⁹⁾ traite la boue proprement dite, séparée du liquide surnageant, par un procédé dont le principe est dû à Oppenheim⁽⁵⁰⁾. Il consiste à attaquer la matière, par du carbonate de soude et une dissolution concentrée de cyanure de potassium; si l'on étend d'eau et qu'on chauffe à l'ébullition, le tellure se dissout à l'état de telluro-cyanure de potassium. La liqueur, acidulée par l'acide nitrique, est traitée par l'hydrogène sulfuré. Les sulfures de tellure, qui se séparent, sont fondus avec du cyanure de potassium; la masse redissoute abandonne son tellure sous l'action d'un courant d'air.

VII. TRAITEMENT DES RÉSIDUS DE CUIVRE. — Les minerais de cuivre américains contiennent fréquemment du tellure⁽⁵¹⁾ et lors du raffinage électrolytique du cuivre, et extraction de l'or des résidus, on obtient des liqueurs qui renferment du tellure à l'état de sulfate ou d'oxyde, et qu'on précipite par l'acide sulfureux. Lenher⁽⁵²⁾ a préféré un traitement différent des résidus électrolytiques, qu'il attaque par l'acide chlorhydrique concentré. Après filtration sur de l'amiant, on obtient, contrairement à l'opinion de Keller⁽⁵³⁾, un précipité qui renferme le tellure et le sélénium.

VIII. TRAITEMENT DES RÉSIDUS D'OR. — Crane⁽⁵⁴⁾ traite ces résidus par l'acide chlorhydrique, puis précipite la liqueur par l'hydrogène sulfuré. Dans le but d'éliminer le sélénium, le tellure brut est pris pour électrode positive, dans une liqueur chlorhydrique, le chlore naissant dissout le tellure, sans attaquer le sélénium. On termine la purification en faisant bouillir le tellure précipité avec une partie de la liqueur qui a permis de l'obtenir, de sorte que les métaux, avec lesquels il peut être mélangé, se dissolvent, et une quantité équivalente de tellure se précipite.

IX. TRAITEMENT DES RÉSIDUS DE BISMUTH. — Ed. Matthey qui a reconnu la présence du tellure⁽⁵⁵⁾ dans ces résidus, les traite par de l'acide chlorhydrique. Le tellure dissous est ensuite précipité par le bisulfite de sodium. L'auteur a obtenu ainsi 26 kilogr. de tellure, au moyen de 521 tonnes de minerai qui contenait 22,5⁽⁵⁶⁾ pour 100 de bismuth.

X. TRAITEMENT DES MINERAIS D'OR. — Farbaky⁽⁵⁷⁾ traite en grand les minerais d'or, en les incorporant lentement dans de l'acide sulfurique con-

HEM. Répertoire de chimie pure. 3-186-1861. — ⁽⁵²⁾ WHITEHEAD. J. Am. Chem. Soc. 17-849-855-1895. — ⁽⁵³⁾ LENHER. J. Am. Chem. Soc. 21-547-551-1899. — ⁽⁵⁴⁾ CRANE. Am. Chem. J. 23-408-455-1900. — ⁽⁵⁵⁾ MATTHEY. Proc. Roy. Soc. 68-161-165-1901. — ⁽⁵⁶⁾ MATTHEY. Chem. N. 83-145-1901. — ⁽⁵⁷⁾ FARBAKY. Z. Anorg. Chem. 11-18-1897. — ⁽⁵⁸⁾ ROSE. An. Ph. Chem.

centré et bouillant. Les métaux : plomb, cuivre, zinc, et une partie de l'argent se dissolvent avec le tellure; l'or et la silice restent inattaqués. On ajoute alors de l'eau contenant 10 à 15 pour 100 d'acide chlorhydrique qui précipite l'argent. Un traitement de la liqueur, à l'acide sulfureux, donne un tellure mêlé de sélénium, qui renferme 72 à 85 pour 100 du premier; en répétant le traitement, la teneur atteint 97 à 98 pour 100.

Purification. — Les méthodes précédentes donnent du tellure brut qui renferme toujours de nombreuses impuretés. La purification est délicate, et peut-être n'est-on pas parvenu à l'effectuer d'une manière complète, ce qui expliquerait, par exemple, dans une certaine mesure, les divergences constatées dans la détermination du poids atomique. En particulier, la précipitation au moyen du gaz sulfureux ne peut pas être considérée comme une méthode suffisante, car le sélénium se précipite en même temps, avec de petites quantités d'or, de cuivre, de bismuth et même de fer, qui ne sont pas réduits quand ils sont seuls, mais dont la précipitation est déterminée par la présence du tellure.

Séparation des métaux. — Brauner⁽⁴¹⁾ a combiné une méthode de purification, en utilisant les méthodes proposées par Berzélius et par Rose⁽⁵⁸⁾. Le tellure brut est dissous dans l'eau régale, puis on élimine l'acide nitrique par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique. Après évaporation à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu, ce qui sépare la majeure partie du plomb. L'acide sulfureux précipite un tellure qui renferme encore du plomb, du cuivre, mais la majeure partie des métaux reste dans la liqueur, qui est en général colorée en vert par du cuivre. Le tellure, ainsi obtenu, est alors fondu avec 4 ou 5 fois son poids de cyanure de potassium, dans un courant d'hydrogène; la matière dissoute est traitée par un courant d'air, qui précipite le tellure à l'état cristallisé. Finalement, on distille soit dans l'hydrogène⁽⁵⁹⁾, soit dans le vide⁽⁶⁰⁾.

Norris, Fay et Edgerlyte⁽⁶⁵⁾ purifient le tellure par l'intermédiaire du nitrate basique $\text{Te}^2\text{O}^5(\text{OH})\text{AzO}^5$. Le tellure brut, provenant des résidus de raffinage du cuivre, est dissous par eux dans de l'acide azotique de densité 1,25. On évapore à sec pour séparer la silice, on épuise par l'acide chlorhydrique, et après filtration sur de l'amiante, on précipite par le sulfite de sodium. Les premières portions renferment le sélénium; le tellure obtenu ensuite, est redissous dans l'acide azotique, et le nitrate basique, soumis à plusieurs cristallisations successives, est absolument pur. On en extrait un produit volatil dans le vide sans résidu.

Séparation d'avec le sélénium. — La séparation de traces de sélénium a été l'objet de nombreuses recherches de la part de Berzélius, Wherle⁽⁶¹⁾, Stolba⁽⁶²⁾, Shimosé⁽⁶⁰⁾. D'après ce dernier, une solution chlorhydrique

Pogg. 21-451-1851. — ⁽⁵⁹⁾ BECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 180-257-1876. — ⁽⁶⁰⁾ SCHULLER. Jahresh. 38-1550-1884; A. Ph. Chem. Wiedm. (4)-48-517-1885. — ⁽⁶¹⁾ WERLE. Z. Chem. Ph. Math. 3-517. — ⁽⁶²⁾ STOLBA. Polyt. J. Dingler 198-262. — ⁽⁶³⁾ DIVERS et SHIMOSÉ. Chem.

chaude des deux éléments, donne, avec le gaz sulfureux, une élimination complète du sélénium qui se précipite le premier. Divers et Shimose obtiennent le même résultat, en traitant une dissolution, exempte d'acide chlorhydrique, par une dissolution sulfureuse concentrée et en excès (5 vol.). En rendant ensuite la liqueur chlorhydrique, on précipite du tellure pur ⁽⁶⁵⁾. — Himly ⁽⁶⁴⁾ électrolyse une dissolution alcaline étendue, en prenant comme anode le tellure brut, il se forme d'abord du tellure de potassium que réduit l'oxygène développé au pôle positif. — La séparation est bien plus sûrement obtenue en traitant le mélange par un excès d'acide sulfurique et calcinant le sulfate de tellure.

Distillation. — Cette opération s'effectue en disposant le tellure dans une nacelle de porcelaine, qu'on place ensuite au milieu d'un tube de même matière, légèrement incliné; on porte le tube au rouge sombre, pendant qu'on y fait passer un courant d'hydrogène pur, le tellure se sépare ainsi facilement des tellures métalliques non volatils: on le trouve, après refroidissement du tube, en partie sous forme d'une masse qui a été fondue, en partie sous forme de petites gouttes solides, ou bien encore en aiguilles cristallisées, déliées et brillantes, indéterminables. Pour rassembler tout le tellure ainsi obtenu, on peut le faire fondre de nouveau dans une boule de verre, où l'air a été soigneusement expulsé par l'hydrogène.

Pour les recherches minutieuses comme celles du poids atomique, le procédé de beaucoup le meilleur, consiste à détruire, sous l'action de la chaleur, des combinaisons du tellure: hydrogène telluré, tellure de phényle, acide tellurique, etc.

Ditte a utilisé le premier composé ⁽⁶⁶⁾. Des tubes bouchés, de 2 à 5 centimètres de diamètre et de 50 centimètres de long, renfermant 4 grammes de tellure exempt de sélénium, et de l'hydrogène pur, étaient chauffés, en les plongeant verticalement jusqu'à moitié dans un creuset plein de sable à 600°. Après deux jours, chaque tube renferme un anneau de très belles aiguilles pesant en moyenne 0^{gr},5: c'est donc un procédé pénible, mais le tellure obtenu est tout à fait pur; Metzner a en effet montré que l'antimoine, le bismuth, placés dans les mêmes conditions, ne donnent aucun transport, ce qui n'arrive jamais dans une simple distillation.

Propriétés physiques. — **FORME.** — Le tellure pur, fondu, puis ramené à l'état solide, a l'aspect ordinaire de l'antimoine, c'est-à-dire un éclat argentin, et une surface qui, surtout avec un refroidissement lent, présente des végétations cristallines assemblées à angle droit. A cette apparence correspond une fragilité qui permet de briser facilement la masse, en isolant parfois des cristaux déterminables, qui sont, d'après Rose, des rhomboédres de 86° 57' ⁽⁶⁷⁾, isomorphes avec ceux de

N. 51-199-1885. — ⁽⁶⁴⁾ HIMLY, Jahrb. 30-215-1877. — ⁽⁶⁵⁾ NORRIS, FAY et EDGERLYTE, Am. Chem. J. 23-105-119-1900. — ⁽⁶⁶⁾ DITTE, An. Sc. Ec. norm. (2)-4-295-1870-1872. — ⁽⁶⁷⁾ ROSE.

l'argent, de l'antimoine et du bismuth. — On l'obtient cristallisé, par sublimation, par décomposition de l'hydrogène telluré⁽⁶⁸⁾, ou enfin, en le séparant lentement de sa dissolution dans le tellure de potassium concentré, sous l'action ménagée de l'air, de même que pour le soufre, à partir des polysulfures alcalino-terreux.

Les cristaux obtenus par sublimation à 440° sont des aiguilles qui peuvent atteindre 5 centimètres de long, elles sont constituées par des prismes à 6 ou 12 faces⁽⁶⁹⁾ surmontés d'une pyramide à 6 faces, dont le sommet est remplacé par un plan également incliné sur les faces latérales. L'angle d'une face de la pyramide avec la face correspondante du prisme est de 146° 15' (Margottet), valeur identique à celle trouvée sur les cristaux natifs et mesurés par Rose⁽⁷⁰⁾, (146° 56') et par Philipps (147° 56'). L'angle de la pyramide est de 150° 28'. Ces cristaux prismatiques dérivent du rhomboèdre primitif associé avec le rhomboèdre inverse.

Les cristaux, obtenus par voie humide, sont des tétraèdres doubles, emboîtés les uns dans les autres comme les chapelets de silicium; le cristal terminal, qui est seul libre, porte un pointement à 5 faces très brillantes, dont l'inclinaison l'une sur l'autre, mesurée avec précision par Margottet, est de 71° 48'. En raison de sa texture cristalline, le tellure n'est ni malléable ni ductile, mais facile à pulvériser; sa dureté est voisine de 2,5. Obtenu par précipitation, le tellure est une poudre noire, amorphe, quelquefois cependant cristallisée.

DENSITÉ : 6,545 (Müller); 6,115 (Klaproth); 6,1579 (Magnus); 6,2445 (Berzélius, 1858); 6,180 (Löwe, 1855); 6,278 (Berzélius, 1856); 6,398 (précipité à 20°) (Rammellsberg)⁽⁷¹⁾; 6,015 (amorphe) et 6,157 (cristallisé) (Berthelot); 5,975 à 6,556 suivant l'état (Beljankine); 6,25556 (Karlbäum, Roth et Sidler)⁽⁷²⁾; 6,1995 (Lenher et Morgan)⁽⁷³⁾.

Berzélius a expliqué la raison de ces divergences par la présence de cavités existant dans le tellure fondu, et même sublimé. La formation de ces cavités tient à ce que, en se solidifiant, le tellure subit une forte contraction. Le plus grand nombre trouvé devrait être le plus exact.

CHALEUR SPÉCIFIQUE :

Tellure distillé dans l'hydrogène . . .	0,04757	Regnault ⁽⁷⁴⁾ entre 98° et 180°
— précipité par S O ²	0,05165	— —
— cristallisé	0,0475	Kopp ⁽⁷⁵⁾ .
— précipité	0,05245	Fabre ⁽⁷⁶⁾ entre 98° et 200°
— des tellurures alcalins.	0,04826	— 98° et 200°
— distillé dans S O ²	0,05177	— 97° et 200°
— distillé	0,04878	(Karlbäum, Roth et Sidler).

Les différences sont donc peu sensibles, aux environs de 100°; il est

An. Chem. Pharm. Lieb. 76-244-1850. — ⁽⁶⁸⁾ DITTE. C. R. 74-980-1872. — ⁽⁶⁹⁾ BREITHAUPT. An. Ph. Chem. Pogg. 7-527-1826; J. Chem. Ph. Schweig. N. 52-168. — ⁽⁷⁰⁾ ROSE. Monatsb. preuss. Akad. 5-89-1849. — ⁽⁷¹⁾ RAMMELLSBERG. Monatsb. preuss. Akad. 379-1875. — ⁽⁷²⁾ KARLBAUM, K. ROTH et P. SIEDLER. Z. anorg. Chem. 29-289-1902. — ⁽⁷³⁾ LENHER et MORGAN. J. Am. Chem. Soc. 22-28. — ⁽⁷⁴⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-XLVI-280-1856. — ⁽⁷⁵⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. B. 3-290-1864. — ⁽⁷⁶⁾ FABRE. C. R. 105-1249-

possible que la différence s'accroît à des températures plus élevées, et, en particulier, dans le voisinage du point de transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé (l'ambre).

COEFFICIENT DE DILATATION :

0,00001675	à	40° (Fizeau) ⁽⁷⁷⁾ .
0,00001104	à	40° (Spring) ⁽⁷⁸⁾ .
0,00001029	à	40° comprimé à 6000 atm. (Spring).

CONDUCTIBILITÉ. — Le tellure conduit mal la chaleur. — Sa conductibilité électrique est, d'après Matthiesen⁽⁷⁹⁾, à 19°,6 égale à 0,000777 (Argent à 0° = 100), elle est indépendante de l'illumination⁽⁸⁰⁾, elle varie avec l'échauffement et le refroidissement, et est manifestement en relation avec les états multiples du tellure (voir plus loin). — En effet, d'après Exner⁽⁸¹⁾, la résistance augmente de 90° à 145°, puis décroît de 145° à 200°; par refroidissement, elle croît constamment, et peut devenir 6 fois plus forte qu'avant l'expérience — elle varie d'ailleurs avec la durée du refroidissement.

CHANGEMENTS D'ÉTAT. — PF = 452° à 455°⁽⁸²⁾. — Il bout à une température beaucoup plus élevée, mais on peut le volatiliser assez facilement à 440° dans le vide, ou dans un courant d'hydrogène, en gouttelettes cristallines ou en aiguilles⁽⁸³⁾. Sa vapeur jaune d'or a une densité de 9 à 1590°, suivant Deville et Troost⁽⁸⁴⁾ et de 9,08 à 1459°. Biltz⁽⁸⁵⁾, en employant la méthode de Meyer, a trouvé 9,15, entre 1750° et 1800°.

SPECTRES. — *Primaire*. — Il a été observé par Plucker et Hittorf, Thalen⁽⁸⁶⁾, Salet⁽⁸⁷⁾, Hartley⁽⁸⁸⁾, de Grammont⁽⁸⁹⁾. Ce dernier a constaté que certaines lignes du spectre, observées par Thalen, seraient dues à du cuivre; Demarçay ne les a pas trouvées non plus, dans les solutions chlorhydriques ou fluorhydriques. Salet, en employant un tube de Geissler, a constaté que les bandes sont à peu près aussi écartées que celles du soufre, contrairement à ce qui se produit pour le sélénium; la flamme du tellure donne le même spectre de bandes que l'étincelle⁽⁹⁰⁾.

Spectre secondaire. — Étudié par Thalen, en faisant éclater l'étincelle d'induction entre des pôles de tellure.

Spectre d'absorption. — Très brillant, plus étendu vers le rouge que ceux du soufre et du sélénium, et composé de raies fines, s'étalant depuis le jaune jusqu'au violet (Gernez)⁽⁹¹⁾.

Propriétés chimiques. — Le tellure a été placé, par Dumas.

1887. — ⁽⁷⁷⁾ FIZEAU. C. R. 68-1425-1869. — ⁽⁷⁸⁾ SPRING. Bull. Acad. Belg. (5)-2-88. — ⁽⁷⁹⁾ MATTHIESEN. An. Ph. Chem. Pogg. 103-428-1858. — ⁽⁸⁰⁾ ADAMS. An. Ph. Chem. Pogg. 159-629-1876. — ⁽⁸¹⁾ EXNER. Sitz. Akad. Wien. 73-285-1876. — ⁽⁸²⁾ CARNELLY et CARLETON WILLIAMS. J. Chem. Soc. 37-125-1880. — ⁽⁸³⁾ WÜHLER et OPPENHEIM. J. prakt. Chem. 71-267-1857. — ⁽⁸⁴⁾ H. DEVILLE et TROOST. C. R. 56-891-1865. C. R. 91-83-1880. — ⁽⁸⁵⁾ BILTZ. Z. ph. Chem. 19-585-1896. — ⁽⁸⁶⁾ THALEN. Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal (4)-6; An. Ch. Ph. (4)-18-244-1869. — ⁽⁸⁷⁾ G. SALET. C. R. 73-742-1871. — ⁽⁸⁸⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. T-309-1885. — ⁽⁸⁹⁾ DE GRAMMONT. C. R. 127-866-868-1898. — ⁽⁹⁰⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4)-28-49-1875. — ⁽⁹¹⁾ GERNEZ. C. R. 74-1190-1872. —

à côté du sélénium et du soufre : on base habituellement ce rapprochement sur la considération des combinaisons avec l'hydrogène, c'est-à-dire sur l'analogie des formules, car l'arsenic et l'antimoine se combinent aussi à l'hydrogène pour donner des composés d'une stabilité comparable à celle de l'hydrogène sélénié.

Il y a d'ailleurs, entre le tellure et le soufre, des différences capitales. L'acide tellureux s'écarte manifestement de l'acide sulfureux ; il n'a en effet que des propriétés acides faibles, tandis qu'au contraire, il se comporte plus volontiers comme un oxyde métallique, en se combinant avec les acides, avec un dégagement de chaleur considérable. D'autre part, l'anhydride tellurique résiste au rouge sombre, ce qui l'écarte absolument de l'anhydride sulfurique et surtout de l'anhydride sélénié, qui paraît endothermique⁽⁹²⁾. L'acide tellurique se combine normalement à trois molécules d'eau, qu'il perd d'ailleurs facilement sous l'action de la chaleur. Si, des acides, on passe aux sels, les tellurates se montrent absolument différents des sulfates : tandis, par exemple, que le sulfate et le séléniate de potasse isomorphes cristallisent facilement anhydres, il a été impossible d'obtenir le tellurate neutre de potasse autrement qu' combiné à une molécule d'eau. Alors que les sulfates et séléniates donnent naissance à de nombreux sels doubles isomorphes dits de la *série magnésienne*, rien de pareil ne se produit avec le tellure. Les propriétés basiques de l'acide tellureux se retrouvent dans les combinaisons haloïdes du tellure, qui s'unissent facilement avec les hydracides correspondants, tandis que ni le soufre ni le sélénium ne donnent rien d'analogue. Par contre, comme le soufre et le sélénium, le tellure donne naissance à un azoture.

Il paraît certainement téméraire d'accepter la proposition de Redgers appuyée par Muthmann⁽⁹³⁾, et de rattacher le tellure au groupe du platine, en se basant sur l'isomorphisme de l'osmiate et du tellurate de potassium ; d'autre part, on voit qu'il y a de grandes raisons de penser qu'il n'y a pas une analogie étroite entre le tellure et le sélénium. Bien que les tellurates soient insuffisamment connus, il est cependant remarquable qu'avec eux, aussi bien qu'en dehors d'eux d'ailleurs, pas un seul cas d'isomorphisme certain entre les composés de ces deux éléments ne soit connu. Signalons cependant que Norris et Mommers⁽⁹⁴⁾ ont préparé des chlorures et bromures doubles du sélénium et du tellure avec les amines grasses, qui seraient isomorphes.

Ditte⁽⁹⁵⁾ a étudié comparativement les spectres du soufre, du sélénium et du tellure, en faisant jaillir dans la vapeur de leurs chlorures l'étincelle d'une bobine d'induction munie d'un condensateur, et il a constaté que le spectre s'étendait de plus en plus quand on va du soufre au tellure, surtout du côté des rayons ultra-violet, ce qui rapproche le tellure des métaux proprement dits. Cette comparaison, reprise par Salet, lui a

(92) METZNER. C. R. 123-998-1896. — (93) MUTHMANN. Z. ph. Chem. 8-596-1891. — (94) NORRIS et MOMMERS. Am. Chem. J. 23-486-494-1900. — (95) DITTE. C. R. 73-622-1871. —

permis de constater que les bandes lumineuses du spectre primaire du soufre, qui s'écartent davantage avec le sélénium, ne présentent plus ce caractère avec le tellure.

On a proposé de rapprocher le tellure de l'antimoine, et peut-être du bismuth, en se basant sur l'existence de la combinaison hydrogénée du premier, et sur celle des sulfates des trois corps. En outre, Brauner, Klein⁽⁹⁶⁾ ont préparé un émétique de tellure.

Le tellure est bivalent et quadrivalent, cependant un certain nombre de combinaisons s'écrivent en le supposant hexavalent.

L'hydrogène se combine directement au tellure à chaud.

Le fluor, agissant sur le tellure en poudre, s'y combine avec incandescence⁽⁹⁷⁾ en produisant d'abondantes fumées blanches (Moissan).

Le chlore légèrement chauffé, se comporte de même. Le chlorure de soufre liquide S^2Cl^2 , se combine au tellure à la température ordinaire, la liqueur s'échauffe, et abandonne ensuite des cristaux de tétrachlorure de tellure^(97 a).

Chauffé au contact de l'air ou de l'oxygène, le tellure prend feu, et brûle avec une flamme d'un bleu vif, verdâtre sur les bords, en se transformant en anhydride tellureux; cette combustion ne dégage l'odeur de chou pourri que lorsque le tellure contient du sélénium.

L'ozone, au contact de l'eau, le transforme en acide tellurique⁽⁹⁸⁾, sans donner d'acide tellureux (Maillfert).

L'arsenic, chauffé avec du tellure dans un tube de verre scellé, et enfermé lui-même dans un tube de fer, s'y combine en donnant le composé As^3T^5 , dissocié partiellement à 600° et totalement vers 900°⁽⁹⁹⁾.

Le bismuth et le tellure en poudre fine, se combinent par fusion dans l'hydrogène, sans donner de combinaisons bien nettes (Gutbier)⁽¹⁰⁰⁾.

Le potassium et le sodium se combinent au tellure, d'après Davy, avec un dégagement de chaleur considérable. L'opération, faite dans l'hydrogène, lui a donné des matières mal définies, couleur cuivre avec le premier, et gris d'acier avec le second, qui renfermaient un excès de métal alcalin ou de tellure. Hugot⁽¹⁰¹⁾ a fait réagir le tellure, sur les ammoniums obtenus par l'action de l'ammoniac liquéfié sur les métaux alcalins. On sépare facilement ainsi les produits Na^2Te et K^2Te , insolubles comme le tellure dans l'ammoniac liquéfié : ils sont amorphes et blancs. En présence d'un excès d'ammonium alcalin, on obtient les produits Na^3Te^5 et K^3Te^5 , qui sont cristallisés et brun foncé.

Le calcium réagit vers le rouge sombre sur le tellure, en donnant des composés très curieux non complètement étudiés (Moissan)⁽¹⁰²⁾.

Le magnésium se combine violemment avec le tellure au rouge sombre, il y a le plus souvent une forte explosion, qu'on évite en faisant agir la

⁽⁹⁶⁾ KLEIN. C. R. 102-47-1886. — ⁽⁹⁷⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-12-521-1887. — ^(97 a) KRAFFT et STEINER. Ber. Chem. Gesell. 34-560-1901. — ⁽⁹⁸⁾ MAILLFERT. C. R. 94-1186-1882. — ⁽⁹⁹⁾ SZARVASY et MESSINGER. J. Chem. Soc. 75-597-600-1899. — ⁽¹⁰⁰⁾ GUTBIER. Z. anorg. Chem. 31-340-1902. — ⁽¹⁰¹⁾ HUGOT. C. R. 129-588-1899. — ⁽¹⁰²⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. 21-899-

vapeur de tellure en excès sur du magnésium chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec.

L'aluminium donne lieu à une réaction explosive violente⁽¹⁰⁵⁾ et il se forme un composé brun Al^2Te^5 , difficilement fusible, dur et fragile.

L'argent, le cuivre, le mercure, l'or, le zinc, le cadmium, le plomb ont été combinés par Margottet⁽¹⁰⁴⁾ avec le tellure, sous la forme cristallisée, en faisant agir, sur ces métaux, de la vapeur de tellure, diluée dans de l'azote, de manière à éviter l'action violente qui se produit avec les corps purs. Les tellures de mercure, de zinc, de cadmium, de plomb appartiennent au système cubique, le tellure de mercure n'est donc pas isomorphe avec le cinabre; mais le sélénure est également cubique.

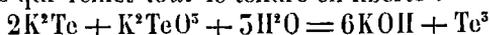
Les chaleurs de formation de quelques tellures métalliques ont été déterminées par Fabre⁽¹⁰⁵⁾.

Tellure de zinc	Te + Zn	+ 31,0
— de cadmium	Te + Cd	+ 16,6
— cuivreux	Te + Cu ²	+ 8,4
— de plomb	Te + Pb	+ 6,2
— de thallium	Te + Tl ²	+ 10,6
— de fer	Te + Fe	+ 7,79
— de cobalt	Te + Co	+ 7,85
— de nickel	Te + Ni	+ 7,05

Le tellure ne décompose pas l'eau au rouge; il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais se dissout rapidement dans l'acide nitrique, en donnant de l'anhydride tellureux partiellement uni à l'acide azotique⁽¹⁰⁶⁾; avec l'eau régale, il donne un mélange d'acides tellureux et tellurique. L'anhydride sulfurique pur, donne avec le tellure parfaitement sec, et finement pulvérisé, un oxysulfure $TeSO^5$ (Weber)^(107 108).

L'acide sulfurique dissout le tellure, en donnant une belle liqueur pourpre, de laquelle, d'après Hilger⁽¹⁰⁹⁾, on peut séparer l'élément par addition d'eau. Si l'on chauffe, la coloration disparaît, et il se forme des acides sulfureux et tellureux; ce dernier cristallise par refroidissement.

La potasse chaude dissout le tellure, en donnant un mélange de tellure de potassium TeK^2 , de tellurate de potassium TeO^5K^2 , et en prenant une couleur rouge; elle se décolore par refroidissement, ou par addition d'une grande quantité d'eau; dans ce cas, il se produit une réaction inverse qui remet *tout* le tellure en liberté :



Suivant Demarcay, cette coloration n'est pas celle des tellures métalliques qui sont seulement colorés en jaune⁽⁹⁶⁾. Si, en effet, on chauffe la

1899. — ⁽¹⁰³⁾ WHITEHEAD. J. Chem. Soc. 2-104-1896. — ⁽¹⁰⁴⁾ MARGOTTET. C. R. 84-1295-1877. — ⁽¹⁰⁵⁾ FABRE. An. Ch. Ph. (6)-14-110-1888. — ⁽¹⁰⁶⁾ KLEIN et MOREL. C. R. 90-540-1884. — ⁽¹⁰⁷⁾ WEBER. J. prakt. Chem. 25-218-1882. — ⁽¹⁰⁸⁾ SCHULTZ-SELLACK. Ber. Chem. Gesell. 4-109-1871. — ⁽¹⁰⁹⁾ HILGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 171-211-1874. —

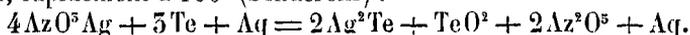
liqueur violette avec un réducteur tel qu'un hypophosphite, la coloration disparaît, pour prendre de nouveau naissance sous l'action de l'oxygène de l'air ⁽¹¹⁰⁾.

Le carbonate de potassium fondu agit comme la potasse.

Le cyanure de potassium fondu, chauffé avec du tellure, donne, d'après Oppenheim, un tellure impur gris d'acier. Le tellure est également dissous, d'après Shimozé, par une dissolution concentrée de cyanure ⁽¹¹²⁾.

Le nitre oxyde le tellure, en le transformant en acide tellurique.

Le tellure, finement pulvérisé, réduit le nitrate d'argent ^(113 a), lentement à froid, rapidement à 100° (Senderens) :



La réaction est toujours complète à 100°, et en présence d'un excès de tellure ; il y a en outre décomposition de l'acide azotique, même étendu, avec production de bioxyde d'azote. — La réduction du nitrate de cuivre est limitée, celle du chlorure d'or est complète ⁽¹¹³⁾.

Propriétés physiologiques. — Le rôle physiologique du tellure ou de ses composés est peu connu. K. Hansen, le premier ⁽¹¹⁵⁾ a étudié leur action. D'après Czapek et J. Weill ⁽¹¹⁴⁾, le tellure n'est pas vénéneux. Ses composés sont plus rapidement réduits dans l'organisme que ceux du sélénium : comme ceux de l'arsenic, ils agissent en affaiblissant le cœur, diminuant la pression artérielle, et paralysant le système nerveux central.

Gies et Mead ⁽¹¹⁶⁾ ont constaté, sur des chiens, que de petites doses de 1 décigramme par jour d'acide tellureux, de tellurite de sodium ou de tartrate de tellure, ne produisaient pas de métabolisme ; le tellure s'éliminait par l'urine et les fèces, puis par les poumons. A plus forte dose, (2 à 50 grammes) il se produit des vomissements, la muqueuse de l'estomac est attaquée, avec trouble de la sécrétion chlorhydrique.

Sous la forme d'injection hypodermique, les composés du tellure sont rapidement réduits, et le tellure se dissout dans les liquides de l'économie : on le retrouve dans le foie, les reins, la bile et le cerveau, mais surtout autour du point où a été faite l'injection. A une dose où il n'est pas toxique ⁽¹¹⁷⁾, il paraît diminuer considérablement l'absorption des graisses ; l'urine devient brun foncé. De plus fortes doses retardent la digestion, et amènent la somnolence, puis les vomissements. Il cause de l'entérite, et apparaît dans l'air expiré, quelques minutes après l'injection, même quand on opère sur de très petites quantités (moins de 1 milligramme) (Mylnes) sous la forme de méthyltelluride, phénomène qui persiste longtemps.

Bokorny ⁽¹¹⁸⁾ n'a pas trouvé d'action à l'acide tellureux sur de nombreuses algues ou infusoires. Il augmentait la faible solubilité de la

⁽¹¹⁰⁾ DEMARÇAY. B. Soc. Ch. 40-99-100-1885. — ⁽¹¹²⁾ SHIMOZÉ. Chem. N. 49-157-1884. — ⁽¹¹³⁾ ROY HALL et LEMER. J. Am. Chem. Soc. 24-918-927-1902. — ^(113 a) SENDERENS. C. R. 175-104-1887. — ⁽¹¹⁴⁾ CZAPEK et J. WEILL. Chem. Contr. Bl. 2-1098-1895. — ⁽¹¹⁵⁾ HANSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 86-208-1853. — ⁽¹¹⁶⁾ GIES AND MEAD. Am. J. Physiol. 3-20-21-1900. — ⁽¹¹⁷⁾ MEAD AND GIES. Am. J. Physiol. 5-104-140-1901. — ⁽¹¹⁸⁾ BOKORNY. Chem.

substance par l'addition de phosphate dipotassique. Dans ces conditions, les liqueurs se sont montrées sans action, et l'étude histologique a donné des cellules et des grains de chlorophylle normaux.

États allotropiques. — Le tellure existe sous plusieurs états différents : 1° à l'état de tellure cristallisé, que l'on obtient par volatilisation; 2° à l'état de tellure amorphe, provenant de la précipitation par des actions réductrices; 5° à l'état de tellure précipité de ses dissolutions par des actions oxydantes, telle que celle de l'oxygène sur les tellurures; 4° enfin, à l'état colloïdal. L'étude des trois premières variétés a été faite par Berthelot et Fabre⁽¹¹⁹⁾; celle de la dernière par Gutbier⁽¹²⁰⁾.

Le tellure amorphe se différencie d'abord nettement du tellure cristallisé, par son altérabilité à l'air : celle-ci est telle, que si l'on opère sans précautions spéciales, le corps obtenu sera souillé par des composés oxygénés, circonstance dont il importe de tenir compte dans la préparation du tellure pur, car la distillation dans un courant d'hydrogène est alors insuffisante pour le désoxyder. Le tellure précipité pur ne s'obtient qu'en opérant à l'abri du contact de l'air. Le produit, fourni par un excès d'acide sulfureux, est d'abord mis à digérer avec cet excès pendant vingt-quatre heures, puis, celui-ci est chassé par un courant d'azote, le précipité est finalement recueilli sur un filtre, lavé à l'eau saturée d'azote, puis séché dans ce gaz. Le tellure, ainsi obtenu, se volatilise dans l'hydrogène sans résidu, en donnant un poids de matière égal à celui dont on est parti.

Pour différencier nettement les trois variétés de tellure, dont deux pourraient paraître identiques, Berthelot et Fabre ont mesuré leurs chaleurs de dissolution dans un mélange de brome et d'eau de brome, qui attaque très vite le tellure cristallisé. Ils ont trouvé les résultats suivants, rapportés à Te :

Tellure précipité par le gaz sulfureux.	+ 42 584 ^{Cal}	} moyenne + 66 700 ^{Cal} .
— l'air.	+ 66 780 ^{Cal}	
Tellure cristallisé par volatilisation.	+ 66 660 ^{Cal}	

On en conclut l'identité des deux dernières variétés : on savait déjà que, parfois, le tellure précipité du tellurure a l'apparence cristalline. Il résulte, des nombres précédents, que la chaleur de transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé est — 24 116^{Cal}.

Le tellure, obtenu dans différentes réactions, appartient à l'une des formes précédentes : c'est ainsi que celui qui est précipité de l'acide tellurhydrique, soit spontanément, soit sous l'influence des agents oxydants, appartient à la variété cristallisée, puisque sa chaleur de dissolution a été trouvée de 67 010^{Cal}.

Tellure modifié par la trempe. — Le tellure existe donc sous deux

Zeit. 17-1598-99-1894; J. Chem. Soc. 66-208-1894. — ⁽¹¹⁹⁾ BERTHELOT et FABRE. An. Ch. Ph. 14-92-1888. — ⁽¹²⁰⁾ GUTBIER. Z. anorg. Chem. 32-51-54-1902. — ⁽¹²¹⁾ BIÉLANKINE. J.

états allotropiques bien distincts : c'est un point de ressemblance avec le soufre et le sélénium ; il était intéressant de rechercher si la trempe produit sur lui le même effet que sur ceux-ci. Du tellure pur, fondu, puis grenailé dans l'eau froide, fut séché dans l'azote. Le produit finement pulvérisé, dissous dans l'eau de brome, dégage en s'oxydant de $42^{\text{cal}},4$ à $58^{\text{cal}},18$; le premier nombre, sensiblement identique à celui fourni par le tellure amorphe précipité, a été obtenu avec les grenailles les plus fines, qui seraient constituées exclusivement par cette variété, tandis qu'avec des grenailles un peu plus grosses, on est manifestement en présence de mélanges variables de tellure amorphe et de tellure cristallisé, associés en proportions qui varient avec la rapidité du refroidissement. C'est exactement ce qui caractérise le soufre mou.

Bičliankine⁽¹²¹⁾ a récemment confirmé que le tellure précipité des liquides alcalins, renferme des paillettes formées de rhomboédres microscopiques. Il a caractérisé les différentes variétés de tellure, par leur densité : ses mesures confirment ce qui a été dit de la trempe :

Tellure précipité par SO_2	5,973 à 6,081
— après chauffage à 450°	6,056 à 6,201
Tellure des tellurures	6,072 à 6,215
Tellure fondu, refroidi lentement	6,291 à 6,556
— refroidi brusquement	6,099 à 6,225

Tellure colloïdal. — Quand, d'après Guthier, on chauffe, vers 50° , une dissolution étendue d'acide tellurique (2 à 3 grammes par litre), avec une solution très étendue (1 pour 2000) d'hydrazine, on obtient du tellure à l'état colloïdal qu'on peut purifier par dialyse. Il existerait deux variétés de ces dissolutions (?), l'une brune, l'autre vert bleuâtre. En lumière réfléchie, ces dissolutions présentent une fluorescence bleue ou brune, tandis qu'en lumière transmise, elles sont transparentes. Ces pseudo-dissolutions sont détruites par les sels, et en particulier par le chlorure d'ammonium. La réduction, qui donne naissance à ces liqueurs, peut d'ailleurs être encore obtenue par le chlorhydrate d'hydroxylamine, le gaz sulfureux, ou le bisulfite de sodium. Berzélius avait déjà observé ce phénomène à la fin de la précipitation du tellure de potassium par un courant d'air : il établit, que l'apparence verte, constatée à ce moment, est une combinaison de la couleur jaune qui appartient à la liqueur, et de la couleur bleue transparente, qui appartient au tellure, de sorte qu'en filtrant la liqueur, la couleur jaune persiste seule. Il semble ressortir de ces faits que le tellure existe bien à l'état colloïdal, et que la couleur de ses dissolutions serait bleue.

Caractères et analyse. — Au chalumeau. — Sur le charbon et dans la flamme réductrice, il y a mise en liberté de tellure qui se volatilise, et forme une auréole blanche d'anhydride tellureux. Celui-ci colore la flamme réductrice en vert, ce qui le distingue de l'antimoine ; l'absence d'odeur suffit d'ailleurs à le différencier du sélénium. Au tube ouvert, il

forme de l'anhydride tellureux, facile à caractériser. Avec la soude et le charbon, on obtient du tellure, décomposable par l'eau aérée, avec dépôt de tellure.

Caractères microchimiques. — D'après Haushofer⁽¹²²⁾, voici les caractères du tellure qu'on peut utiliser dans une recherche microscopique. Traité avec de l'acide sulfurique concentré, il donne une couleur rouge amarante, qui disparaît en chauffant, et laissant par refroidissement des tablettes hexagonales. Les cristaux sont solubles dans l'eau et reparaissent par évaporation sous la forme de cristaux rhombiques.

Dosage. — Les matières, qui renferment du tellure, s'attaquent, soit par l'acide nitrique ou l'eau régale, soit par le chlore gazeux, le cyanure de potassium fondu ou le nitre. Le tellure, ayant été ainsi amené à l'état de solution (acide tellureux, tellurique, tellure alcalin), on le sépare par l'acide sulfureux ou le bisulfite de sodium, ou, si l'on a un tellure, par un courant d'air.

Emploi de l'acide sulfureux. — C'est le procédé de séparation par excellence : il est dû à Magnus. Si l'on a été obligé d'employer l'acide nitrique, il faut commencer par éliminer celui-ci, en l'évaporant au bain-marie en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, plusieurs fois renouvelé. Finalement, on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à en avoir un assez grand excès : d'après Keller⁽¹²⁴⁾, il faut environ 10 pour 100 d'un acide de densité 1,175, mais il ne faut pas atteindre 60 pour 100 ; en outre, il est bon de concentrer avant la précipitation. On fait alors passer dans la liqueur, chauffée au voisinage de l'ébullition, un courant de gaz sulfureux ; le tellure s'agglomère en gros flocons qui gagnent rapidement le fond du vase. La précipitation est complète, quand la liqueur, maintenue à l'ébullition, reste claire, tout en conservant l'odeur d'acide sulfureux ; on laisse refroidir jusqu'à 50°, en maintenant le courant de gaz, et l'on abandonne le précipité en vase bouché avec la solution sulfureuse pendant vingt-quatre heures environ. Après ce temps, la séparation est complète, cependant il sera toujours prudent de conserver la liqueur, qui ne doit pas donner de nouveau précipité.

Le tellure, ainsi séparé, peut être pesé en nature, ce qui exige des précautions minutieuses ; il est bien préférable de décanter et de laver le précipité, dans la fiole même, par de la solution sulfureuse, puis finalement de redissoudre le tellure par de l'acide nitrique en quantité juste suffisante ; on ajoute alors un léger excès d'acide sulfurique, et l'on évapore à sec : on obtient le sulfate cristallisé $2\text{TeO}_2, \text{SO}_4$ qu'on peut calciner à 350°, et peser. On le reprend par un nouvel excès d'acide sulfurique et, à la suite d'une nouvelle évaporation, on s'assure que la matière a un poids constant. Ce procédé sépare complètement le

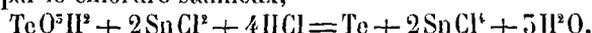
Soc. Russ. Phys. Chim. 33-670-676-1901 ; B. Soc. Ch., 465-1902. — ⁽¹²²⁾ HAUSHOFER. Jahrb. f. Min. 1-15-17-1887. — ⁽¹²⁴⁾ KELLER. J. Am. Chem. Soc. 19-771-778-1897. —

sélénium du tellure, le sulfate donné par le premier $\text{SeO}^2, \text{SO}^3$ étant facilement décomposable par la chaleur (Metzner).

De nombreux agents réducteurs ont été employés pour remplacer l'acide sulfureux ou les sulfites alcalins. Récemment, Guthier⁽¹²³⁾ a proposé la réduction par l'hydrazine libre ou combinée avec l'acide chlorhydrique. La réduction s'effectuerait en liqueur neutre, et la réoxydation du tellure serait impossible. Les résultats seraient exacts à 0,4 ou 0,2 pour 100.

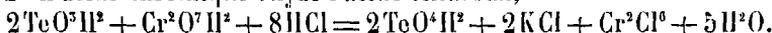
Méthodes volumétriques. — Brauner^(123 bis) a imaginé de nombreuses méthodes, parmi lesquelles nous signalerons les suivantes :

1° L'acide tellureux, en dissolution chlorhydrique, est réduit à l'état de tellure par le chlorure stanneux,



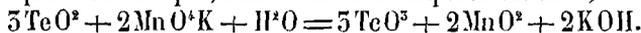
On verse un excès de chlorure stanneux, qu'on dose ensuite après séparation du tellure, par une liqueur titrée d'iode ;

2° L'acide chromique oxyde l'acide tellureux,



On opère avec un excès de liqueur titrée de bichromate, excès qu'on détermine avec une solution de sulfate ammoniaco-ferreux, jusqu'à ce que la liqueur essayée au ferricyanure précipite en bleu ;

3° Avec le permanganate de potassium, l'oxydation réussit assez bien en liqueur sulfurique, mais surtout en liqueur alcaline,



Le dosage se fait avec un excès de permanganate, que l'on titre ensuite par l'acide oxalique.

D'après Morris et Fay⁽¹²⁶⁾, on peut encore, après la transformation par un excès de permanganate, doser celui-ci par l'iode. La première partie de l'opération se fait en liqueur alcaline, et la seconde en liqueur acide.

Séparation du tellure et du sélénium. — Elle peut s'effectuer, d'après Keller⁽¹²⁷⁾ au moyen de sulfate ferreux. Gooch et Morgan⁽¹²⁸⁾, Divers et Shimozé⁽¹²⁹⁾, Oppenheim⁽¹³⁰⁾, Crane⁽¹³¹⁾, Hilger⁽¹³²⁾, Jannash⁽¹³³⁾ ont aussi étudié cette séparation.

Autres séparations. — *Antimoine* : Guthier⁽¹³⁴⁾, Mullmann et Schroeder⁽¹³⁵⁾.

Cuivre : Cabel White-Head⁽¹³⁶⁾, Keller⁽¹³⁷⁾, Egleston⁽¹³⁸⁾.

Or : Smith⁽¹³⁹⁾, Fulton⁽¹⁴⁰⁾.

⁽¹²³⁾ GUTHIER. Ber. Chem. Gesell. **34**-2724-2726-1901. — ^(123 bis) BRAUNER. J. Chem. Soc. **59**-238-1890. — ⁽¹²⁶⁾ MORRIS et H. FAY. Am. Chem. J. **20**-278-283-1898. — ⁽¹²⁷⁾ KELLER. J. Am. Chem. Soc. **22**-241-245-1900. — ⁽¹²⁸⁾ GOOCH et MORGAN. J. Am. Chem. Soc. **2**-71-1897. — ⁽¹²⁹⁾ DIVERS et SHIMOSÉ. Ber. Chem. Gesell. **18**-1209-1885. — ⁽¹³⁰⁾ OPPENHEIM. Chem. N. **59**-34-1861. — ⁽¹³¹⁾ CRANE. Am. Chem. J. **23**-408-425-486-494-1900. — ⁽¹³²⁾ HILGER. Z. anal. Chem. **13**-152-1874. — ⁽¹³³⁾ JANNASCH. Ber. Chem. Gesell. **34**-2577-1898. — ⁽¹³⁴⁾ GUTHIER. Z. anorg. Chem. **32**-260-1902. — ⁽¹³⁵⁾ MULLMANN et SCHROEDER. Z. anorg. Chem. **14**-452-456-1897. — ⁽¹³⁶⁾ CABELL WHITE-HEAD. Am. Chem. J. 280-1859. — ⁽¹³⁷⁾ KELLER. J. Am. Chem. Soc. **19**-771-777-1907. — ⁽¹³⁸⁾ EGLESTON. J. Am. Chem. Soc. 551-1885. — ⁽¹³⁹⁾ SMITH. Chem. N. **84**-62-74-89-98-134-1901. — ⁽¹⁴⁰⁾ FULTON. Am. Chem. J. **20**-

Palladium : Jannasch et Muller⁽¹⁴¹⁾.

Sels haloïdes : Gooch et Peters⁽¹⁴²⁾.

Acide sulfurique et acide phosphorique : Jannasch et Hermann⁽¹⁴³⁾.

Dans les minerais : Donath⁽¹⁴⁴⁾.

Poids atomique. — Il a été déterminé, pour la première fois, par Berzélius en 1815 : le nombre obtenu est celui qu'il a indiqué dans son tableau des poids atomiques publié en 1828. Ce tellure était impur, et contenait certainement du sélénium qui ne fut découvert qu'en 1817. Berzélius reprit ses déterminations en 1855, en transformant le tellure en anhydride tellureux : il trouva 128,28. En 1857 Haucr⁽¹⁴⁵⁾, par la préparation et l'analyse du bromure double de potassium et de tellure indiqua 127,95. En 1879 Wills⁽¹⁴⁶⁾ obtint des résultats assez variables : l'oxydation par l'acide nitrique, lui donna des différences allant de 126,65 à 129,66, et avec l'eau régale de 126,75 à 127,95. Clarke⁽¹⁴⁷⁾, Meyer et Seubert ont poursuivi l'étude de cette question, qui a été reprise plus récemment par Brauner (1889), Staudenmaier (1895), Metzner (1898), Pellini (1901) et Gutbier (1902). Le tableau ci-dessous présente les variations constatées.

1815	Berzélius	Oxydation.	129,2
1855	Berzélius	Oxydation.	128,28
1857	Haucr	K Br Te Br ⁴	127,95
1879	Wills	Oxydation.	126,85 à 129,66
		»	126,75 à 127,95
1882	Clarke	»	124,7
1885	Meyer et Seubert	»	125,0
1889	Brauner	Oxydation.	125,0
		Te ⁴	127,66
1895	Staudenmaier	Te O ³ 5 H ² O	127,5
1896	Chikashigô	Te Br ⁴	127,6
1898	Metzner	2 Te O ³ SO ³	127,9
		Réduction de Te O ³	127,9
1901	Steiner	(C ⁹ H ⁹) ² Te	126,7
1901	Pellini	Oxydation et réduction	127,62 à 127,65
		Réduction	127,46
1902	Gutbier	Te O ³ 5 H ² O	127,65

Le tableau précédent montre quelles recherches nombreuses a suscitées la détermination de poids atomique du tellure. L'intérêt qui s'attache à ces mesures est surtout théorique : on sait en effet que, dans la classification de Mendéléeff^(150 et 151), le tellure doit avoir un poids atomique

586-597-1898. — ⁽¹⁴¹⁾ JANNASCH et MULLER. Ber. Chem. Gesell. **31-2-2577-2594-1898.** — ⁽¹⁴²⁾ GOOCH et PETERS. Am. Chem. J. **8-122-126-1899**; Z. anorg. Chem. **21-405-1899.** — ⁽¹⁴³⁾ JANNASCH et HERMANN. B. Chem. Gesell. **31-2590-1898.** — ⁽¹⁴⁴⁾ DONATH. Z. anorg. Chem. **214-217-1899.** — ⁽¹⁴⁵⁾ HAUCR. J. prakt. Chem. **73-98-1858.** — ⁽¹⁴⁶⁾ WILLS. An. Chem. Pharm. Lieb. **202-242-1880.** — ⁽¹⁴⁷⁾ CLARKE. Constants of nature. Part. V Washington 1882-1885. — ⁽¹⁴⁸⁾ BRAUNER. Ber. Chem. Gesell. **16-5054-1885.** — ⁽¹⁴⁹⁾ WILDE. C. R. **127-616-1898.** — ⁽¹⁵⁰⁾ KRAFFT et STEINER. Ber. Chem. Gesell. **34-560-1901.** — ⁽¹⁵¹⁾ RETGERS.

plus petit que celui de l'iode, fixé par des travaux très exacts à 126,85. On voit qu'à part les mesures de Clarke et celles de Meyer et Seubert, tous les observateurs ont trouvé des résultats supérieurs à 127.

On doit à Brauner^(149, 152, 153) des recherches très étendues sur cette détermination, dans lesquelles il a employé successivement, l'oxydation par l'acide nitrique ou l'eau régale, la réduction de l'anhydride tellureux, la transformation du tellure en sulfate basique, la synthèse de tellures métalliques, enfin l'analyse des bromures.

Les bromures sont trop hygrométriques pour se prêter à des mesures précises, les tellures métalliques trop difficiles à obtenir dans un état complet de pureté, même en les préparant cristallisés par les procédés de Margottet. Quant aux difficultés des autres méthodes, elles sont considérables, et Brauner ne les a pas surmontées complètement : l'oxydation n'a jamais pu être réalisée intégralement par l'acide nitrique, et l'eau régale lui a laissé un résidu provenant de l'attaque des vases. Enfin et surtout, le tellure de Brauner n'était pas absolument pur, ce savant en avait bien séparé le plomb et le cuivre, mais il ne fait pas mention de l'antimoine qui est cependant à craindre, et que la distillation, procédé ultime de purification auquel il s'arrête, est impuissante à séparer du tellure. La preuve de ces difficultés est démontrée par la variation des résultats qui vont de 125 à 127,66.

Chikashigé⁽¹⁵⁴⁾, ayant extrait du tellure du soufre rouge du Japon, en a déterminé le poids atomique en précipitant le brome de son bromure TeBr_4 et pesant le bromure d'argent (Brauner).

Staudenmaier⁽¹⁵⁵⁾ est parti de l'acide tellurique $\text{TeO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cristallisé et aussi pur que possible, mais il est bien difficile, dans un pareil composé, d'éliminer complètement l'eau mère, en sorte que le poids du tellure isolé n'est pas absolument rigoureux; on obtient cependant ainsi un nombre très différent de 126,85.

Metzner⁽¹⁵⁶⁾ a fait porter ses efforts sur la préparation du tellure pur, en sacrifiant le rendement, et en utilisant la dissociation de l'hydrogène telluré, qui donne un produit parfaitement cristallisé. Le bismuth, l'antimoine sont ainsi totalement éliminés, comme l'ont montré des expériences comparatives faites dans l'hydrogène avec ces métaux.

Le tellure, ainsi purifié, a été traité alors par deux méthodes : 1° Transformation en sulfate basique, en déterminant d'abord l'oxydation complète du tellure. La formation de sulfate était effectuée avec un faible excès d'acide sulfurique, pour diminuer les pertes pendant l'évaporation de celui-ci : les précautions étaient d'ailleurs prises, pour éliminer toute perte par projection, et toute altération du vase de platine par les gaz de la combustion. La dessiccation du sulfate peut être effectuée sans inconvénient à 440°. Le résultat trouvé a été de 127,9; 2° Réduction de l'an-

Z. Ph. Chem. 8-6-1891; Z. anorg. Chem. 12-98-117-1896. — ⁽¹⁴⁹⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. T 582-1889. — ⁽¹⁵⁵⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. 67-549-1895. — ⁽¹⁵⁴⁾ CHIKASHIGÉ. Chem. N. 75-175-1897. — ⁽¹⁵³⁾ STAUDENMAIER. Z. anorg. Chem. 10-189-221-1895. — ⁽¹⁵⁶⁾ METZNER. C. R.

hydride tellureux par l'oxyde de carbone en présence de l'argent. L'anhydride tellureux employé, était bien exempt de tellure non attaqué, puisqu'il provenait de la destruction du tétrachlorure par l'eau, il était bien exempt d'eau et d'acide tellurique puisqu'il était ensuite fondu dans du platine à l'abri de l'air. Le choix de l'oxyde de carbone, comme réducteur, avait pour but d'éviter les entraînements que produit toujours l'hydrogène, et de donner une vérification du poids d'oxygène par la pesée du gaz carbonique produit. Cette méthode a donné le même nombre que la précédente, soit 127,9.

Pellini ⁽¹⁸⁷⁾ a transformé le tellure à l'état de $\text{Te}(\text{C}^6\text{H}^4)^2$, puis de $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{TeBr}^2$, qu'il a purifié par cristallisation. De ce composé, le tellure a été séparé, puis oxydé par l'acide nitrique, et l'on a pesé l'anhydride tellureux. Dans une deuxième méthode, celui-ci était réduit par l'hydrogène en présence de l'argent et d'une matière inerte, le quartz. Pellini opère donc avec du tellure pur, mais les méthodes conservent les causes d'erreur qui leur sont inhérentes.

Steiner ⁽¹⁸⁸⁾ a préparé du tellure de phényle, en chauffant 15 heures, en tube scellé privé d'air, du mercure diphenyle avec du tellure en poudre fine; il épuise, par de l'éther, pour séparer le tellure du mercure, et rectifie le tellure organique dans l'hydrogène, sous pression réduite, en présence de tellure en poudre, puis dans le vide, sur de la tournure de cuivre. De l'analyse du produit ainsi obtenu, qui ne présente aucune garantie de pureté, Steiner déduit $\text{Te} = 126,4$ à $126,7$.

Guthier ⁽¹⁸⁹⁾ a utilisé l'acide tellurique cristallisé en le réduisant par l'hydrazine dans une atmosphère d'hydrogène. Il a ainsi trouvé 127,54; la réduction de l'anhydride tellureux, par le même procédé, lui a donné 127,55; enfin, en évaluant la perte d'eau de l'acide tellurique cristallisé, il a obtenu 127,65, soit une moyenne de 127,51.

Les déterminations les plus certaines donnent donc un nombre supérieur à celui qui représente l'iode. Le tellure prendrait alors, de par son poids atomique, place dans la famille du chlore et de l'iode, et non dans celle du soufre, ce qui paraît peu logique. Il est vrai que cette conclusion serait modifiée, si l'on établissait que le tellure réputé pur, sur lequel ont porté les déterminations, renferme un ou plusieurs autres éléments qu'on n'a pas su encore séparer, comme l'ekatellure de Mendéléeff qu'on avait déjà décoré du nom d'*austriacum*, dont le poids atomique serait 214.

D'autre part, Brauner a émis l'hypothèse, que le tellure que nous connaissons, serait un mélange, ou une combinaison, de tellure vrai et de tétraargon, constituée par un atome de chacun de ces corps. Aucun fait n'est venu confirmer ces vues de l'esprit. Grünwald ⁽¹⁸⁹⁾ a trouvé une coïncidence entre certaines lignes de l'ultra-violet du spectre de l'anti-

126-1716-1898. — ⁽¹⁸⁷⁾ PELLINI. Ber. Chem. Gesell. 34-5807-5810-1901. — ⁽¹⁸⁸⁾ STEINER. Ber. Chem. Gesell. 34-570-1901. — ⁽¹⁸⁹⁾ GUTHIER. An. Chem. Pharm. Lieb. 320-52-65-1902. — ⁽¹⁸⁹⁾ GRÜNWALD. Monatsh. Chem. 10-829-861-1889. — ⁽¹⁸¹⁾ NAQUET. C. R. 58-

moine, du tellure et du cuivre, il les attribue à une impureté commune aux trois éléments, le corps inconnu appartiendrait à la douzième ligne du tableau de Mendéléeff, son spectre ne permettant de l'identifier avec aucun de ceux qui sont connus, il s'agirait d'un corps nouveau de poids atomique 212, peut être identique avec l'austriacum.

Atomicité. — Tandis que le protochlorure de soufre SCl^4 ne peut exister au-dessous de -21° , que le composé correspondant de sélénium SeCl^4 ne peut se volatiliser à 218° sans se dédoubler, on verra que le tétrachlorure TeCl^4 existe bien au-dessus de son point d'ébullition (580° - 400°), le tellure peut donc se comporter comme tétratomique ⁽¹⁶¹⁾, et Michaëlis a pu préparer ⁽¹⁶²⁾ le telluretétraphényle $\text{Te}(\text{C}^6\text{H}_5)^4$.

Certains composés s'écrivent même en supposant le tellure hexavalent (TeI^6), et Guthier prétend que la formule de l'acide tellurique serait $\text{Te}(\text{OH})^6$.

Combinaisons du tellure avec l'hydrogène. — Il n'existe qu'une combinaison certaine de tellure et d'hydrogène TeH^2 , cependant Divers et Shimozé ⁽¹⁶³⁾ ont préparé une substance qui serait, d'après eux, un pertellurure d'hydrogène. Ils l'obtiennent sous la forme d'un précipité brun ou noir, en partie cristallin, en faisant passer de l'hydrogène telluré en excès, dans une dissolution sulfurique d'anhydride tellureux.

HYDROGÈNE TELLURÉ $\text{H}^2\text{Te} = 129,69$ (H: 1,56; Te: 98,44)

État naturel. — La présence du tellure dans les concrétions volcaniques et dans le soufre rouge du Japon fait penser que l'hydrogène telluré doit se trouver mélangé dans les fumerolles, mais il n'y a pas été reconnu.

Historique. — Ce composé a été découvert en 1810, par Davy ⁽¹⁶⁴⁾, qui le préparait mélangé à un grand excès d'hydrogène. Berthelot et Fabre ont été les premiers à l'obtenir à l'état de pureté.

Préparation. — Il s'obtient en attaquant les tellurures métalliques par les acides. Berzélius employait les tellurures de fer et de zinc. Outre que ceux-ci sont difficiles à obtenir à l'état de pureté, comme l'a montré Margottet, ils ne sont attaqués par les acides que s'il y a excès de métal, ainsi que dans la préparation de l'hydrogène sulfuré. Le gaz qu'on obtient renferme alors de l'hydrogène; on peut séparer ce dernier gaz par l'action de la potasse, qui absorbe seulement le gaz telluré, et le restitue ensuite par l'action d'un acide, mais le rendement est des plus faibles. Bineau ⁽¹⁶⁵⁾ obtenait le tellurure alcalin, en faisant agir à chaud le tellure sur l'amalgame alcalin: il obtint ainsi une très petite quantité d'un gaz qui renfermait encore de l'hydrogène.

Berthelot et Fabre ⁽¹⁶⁷⁾, après avoir essayé l'emploi des tellurures alcalino-

581-1864. — ⁽¹⁶³⁾ MICHAËLIS. Ber. Chem. Gesell. **20**-1780-1887. — ⁽¹⁶⁵⁾ DIVERS et SHIMOZÉ. Ber. Chem. Gesell. **16**-1014-1885. — ⁽¹⁶⁴⁾ DAVY. An. Ph. Gilbert: **37**-48-1810. — ⁽¹⁶⁶⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (2)-**67**-252-1863. — ⁽¹⁶⁷⁾ BERTHELOT et FABRE. An. Ch. Ph.

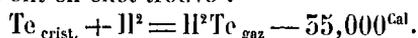
terreux, dont l'attaque par les acides est irrégulière, se sont arrêtés au tellurure de magnésium. C'est un beau corps blanc, floconneux, brunissant presque instantanément au contact de l'air, se dissolvant dans l'eau en produisant un bruissement particulier, et donnant une solution sensiblement incolore dans de l'eau chargée d'azote. Ce tellurure traité par l'acide chlorhydrique, dans un appareil bien purgé d'air par un courant d'azote, donne un dégagement régulier d'hydrogène telluré.

De Forcrand et Fonzes-Diacon⁽¹⁶⁸⁾ ont utilisé l'action des acides sur le tellurure d'aluminium. Ils préparent celui-ci au moyen d'un mélange intime de tellure et d'aluminium dont on provoque la combinaison par un ruban de magnésium. L'attaque la plus régulière se produit avec l'acide métaphosphorique du commerce employé à froid.

D'après Ernyei⁽¹⁶⁹⁾, on obtient un produit ne renfermant que 5 à 6 pour 100 d'hydrogène, en électrolysant à -20° , de l'acide sulfurique à 50 pour 100, au moyen d'un courant de 220 volts et en prenant une électrode négative de tellure.

Propriétés physiques. — L'hydrogène telluré est un gaz incolore, son odeur diffère notablement de celle des acides sélénydrique et sulfhydrique, elle est moins forte, et rappelle vaguement celle de l'arséniure d'hydrogène. Son action sur l'économie est aussi bien moindre, il ne provoque ni la toux, ni le larmolement, ni l'oppression, ce qui tient à sa facile décomposition, et au peu de solubilité de l'acide tellureux provenant de l'oxydation du tellure dans l'économie. D'après de Forcrand et Fonzes-Diacon, il se liquéfie facilement en un liquide incolore si l'on opère à l'obscurité, qui bout à 0° , et se solidifie à -48° , dont la densité prise à -20° est d'environ 2,57. Le gaz a une densité de 4,49 (Ernyei).

Propriétés chimiques. — C'est un composé endothermique : Berthelot et Fabre ont en effet trouvé :



La chaleur de formation est encore certainement négative, à partir du tellure gazeux, car le gaz se détruit spontanément dès la température ordinaire, même à l'obscurité, en laissant sur les parois des éprouvettes un enduit de tellure. Après une heure, le gaz ne contient plus que 65 pour 100 de tellurure non décomposé; après huit heures, la décomposition est totale. L'action de la lumière et l'élévation de température activent beaucoup cette destruction. Inversement on peut former de l'hydrogène telluré en faisant passer de l'hydrogène sur du tellure chauffé. Ditte a utilisé cette propriété pour préparer du tellure cristallisé. Il se comporte comme l'hydrogène sélénié, et présente un minimum de dissociation; si sa décomposition n'était aussi rapide, il est vraisemblable qu'on retrouverait avec lui les résultats obtenus par Pélabon sur l'hydrogène sélénié. Liquide, il présente la même instabilité,

(6)-14-104-1888. — (168) DE FORCRAND et FONZES-DIACON. C. R. 134-1209-1902. — (169) ERNYEI. Z. anorg. Chem. 25-515-517-1900; 727-1853. — (170) MOISSAN. An. Ch. Ph.

et la lumière, notamment, suffit à produire un liquide plus ou moins foncé dont la coloration est due à un peu de tellure dissous.

Il brûle avec une flamme bleue en donnant de l'eau et de l'anhydride tellureux. Mis en présence de l'air humide, il se détruit immédiatement avec dépôt de tellure : l'expérience réussit très bien, en présentant un papier blanc humide à l'entrée de l'éprouvette qui le renferme. Il est assez soluble dans l'eau, au sein de laquelle il ne tarde pas à se détruire. L'eau oxygénée le décompose immédiatement, avec oxydation partielle du tellure (Berthelot et Fabre).

Il ramène le perchlorure de fer dissous, à l'état de protochlorure avec formation de tellure cristallisé, réaction qui a été utilisée pour mesurer sa chaleur de formation. Il réduit les sels mercuriques à l'état de sels mercuroux, décolore les solutions de brome et d'iode. Il se dissout rapidement dans les liqueurs alcalines : si ces dernières sont concentrées, on obtient des tellurures blancs ou incolores, mais il suffit d'une trace d'oxygène pour communiquer à la liqueur une belle teinte violette ou pourpre. Il précipite les dissolutions métalliques à l'état de tellurures.

TÉTRAFLUORURE DE TELLURE $\text{TeF}_4 = 205,6$ (Te : 62,67 ; F : 57,52.)

Historique. — Il a été découvert par Berzélius.

Préparation. — Moissan l'a obtenu à l'état cristallisé par action directe du fluor sur le tellure ⁽¹⁷⁰⁾.

Berzélius préparait ce corps en dissolvant de l'anhydride tellureux dans de l'acide fluorhydrique concentré ; on obtient ainsi un sirop qui se prend par le refroidissement, en une masse granulaire d'un blanc laiteux. Chauffée dans un creuset de platine, cette matière se décompose, en donnant d'abord de l'eau et de l'acide fluorhydrique, puis un sublimé de tétrafluorure, qu'on peut recueillir à la surface d'un autre creuset de platine, refroidi intérieurement. On peut aussi, après s'être débarrassé par évaporation de la majeure partie de l'eau, ajouter de l'acide fluorhydrique concentré ; en refroidissant cette liqueur, on sépare des oxyfluorures ; quand ceux-ci ont disparu, on fait arriver de l'acide anhydre dans le creuset maintenu à -25° , de manière à en avoir un excès notable. Si l'on refroidit à -70° , tout se prend en masse, et en laissant la température se relever, une partie de la matière ne disparaît pas à -28° : le résidu est constitué par du fluorure de tellure ⁽¹⁷¹⁾.

Propriétés. — Solide, transparent, très déliquescent ; s'amollit quand on le chauffe, et donne, avec un excès d'eau, un dépôt d'acide tellureux. Il se combine avec les fluorures métalliques. On connaît : KF, TeF_4 ; $\text{AZlF}_3, \text{TeF}_4$; $\text{BaF}_2, 2\text{TeF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁷²⁾, CsF, TeF_4 ⁽¹⁷³⁾, NaF, TeF_4 (Berzélius).

(6)-24-259-1891. — ⁽¹⁷¹⁾ METZNER. C. R. 125-25-1897. — ⁽¹⁷²⁾ KOGROM. B. Soc. Ch. 35-61-1881. — ⁽¹⁷³⁾ WELS AND WILLIS. AM. J. SC. (IV)-12-190-1901. — ⁽¹⁷⁴⁾ MICHAELIS. Ber. Chem.

BICHLORURE DE TELLURE $\text{TeCl}_2 = 198,05$
(Te : 64,29; Cl : 55,71)

Préparation. — Berzélius l'a obtenu par l'action directe du chlore sur le tellure fortement chauffé, mais en opérant ainsi, il renferme toujours du tétrachlorure. Rose, puis Michaëlis⁽¹⁷⁴⁾ le préparent, en prenant deux poids égaux de tellure, transformant l'un par un courant de chlore en excès, en tétrachlorure, qu'on chauffe ensuite au réfrigérant ascendant avec la seconde moitié du tellure; finalement, on distille et l'on rectifie encore une fois sur du tellure.

Propriétés. — Corps noir, amorphe, à cassure terreuse, sa poussière est d'un vert jaunâtre. Il fond à 175° d'après Michaëlis, à 160° (non corrigée) d'après Hampe⁽¹⁷⁵⁾, à 209° d'après Carnelley et Carleton Williams⁽¹⁷⁶⁾. Ces divergences suffisent à montrer la difficulté de sa préparation : il est en effet miscible en toutes proportions avec le tellure ou le bichlorure de tellure. Il est très bon conducteur de l'électricité; son électrolyse est troublée par des réactions secondaires : dissolution du tellure dans le bichlorure, au pôle négatif, et formation de tétrachlorure au pôle positif; finalement le tellure et le tétrachlorure reforment du bichlorure. Le produit, fondant à 175°, bout à 324°, en donnant une vapeur rutilante, dont le spectre d'absorption a été observé par Gernez, puis par Wüllner : on y remarque des bandes nombreuses, surtout dans l'orangé et le vert. Le chlore le transforme assez difficilement en tétrachlorure, il faut renouveler souvent les surfaces, pour que l'absorption soit complète. Il brûle à l'air en donnant du tétrachlorure et de l'anhydride tellureux. Il s'altère à l'air humide, sans cependant répandre de fumées. L'eau le décompose en tellure et acide tellureux blanc, on peut isoler le tellure en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Il existerait, d'après Berzélius, un chlorure telluroso-ammonique, qu'on obtiendrait en distillant le mélange d'un tellurite avec du sel ammoniac; il se dégage, d'abord, de l'eau et de l'ammoniaque et il reste une masse noirâtre à cassure jaune radiée.

TÉTACHLORURE DE TELLURE $\text{TeCl}_4 = 269,4$
(Te : 47,56; Cl : 52,65)

Préparation. — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du tellure chauffé, il y a production d'une flamme continue tant que le bichlorure, qui prend d'abord naissance, est en contact avec l'atmosphère de chlore, mais peu à peu, le tétrachlorure formé, qui est plus léger que le bichlorure, recouvre celui-ci, et, si l'on veut continuer l'attaque, il faut faire écouler le tétrachlorure déjà formé, ou chauffer assez le bichlorure, pour qu'il se vaporise. L'opération est terminée, quand on a un liquide jaune foncé, qui se prend par refroidissement en une masse

Gesell. 20-2188-2492-1887. — ⁽¹⁷⁵⁾ HAMPE. J. Chem. Soc. 54-887-1888. — ⁽¹⁷⁶⁾ CARNELLE et

crystalline blanche. On peut encore l'obtenir, d'après Ditte, en traitant par le chlore l'oxychlorure TeOCl_2 , il reste un résidu d'anhydride tellureux. On l'obtient en solution en traitant l'anhydride tellureux par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Fond à 224° (Carnelley et Carleton Williams), en un liquide, qui, d'abord jaune clair, devient rouge foncé à une température voisine de l'ébullition. Il est bon conducteur de l'électricité, son électrolyse donne du tellure floconneux, et du bichlorure de tellure (Hampe). Il bout à 380° (Michaëlis). Sa vapeur est jaune, et n'offre pas de spectre d'absorption, ce qui montre qu'elle n'est pas dissociée, puisque le chlorure tellureux a un spectre caractéristique. Cette conclusion est d'ailleurs corroborée par l'étude de sa densité de vapeur : celle-ci a été prise par Michaëlis, sur un produit, distillé d'abord dans le chlore en excès, puis dans du gaz carbonique; et introduit dans l'appareil de Meyer à l'abri de la moindre trace de vapeur d'eau. A 440° on a trouvé 9,028 à 9,224, la valeur théorique étant 9,52. Il est vrai que plus haut, à 530° , la dissociation paraît atteindre déjà une certaine importance, puisque la densité tombe à 8,859 et 8,468.

Le chlorure tellurique est soluble dans le sulfure de carbone ⁽¹⁷⁸⁾.

Sa chaleur de formation a été déterminée par Thomsen qui l'a trouvée égale à 77580° à partir du tellure métallique, ce qui ne précise pas suffisamment l'état initial de celui-ci ⁽¹⁷⁷⁾.

Il est déliquescent; l'eau froide le transforme en oxychlorure TeOCl_2 , néanmoins l'eau bouillante le dissout sans altération. Si on laisse refroidir lentement la dissolution, elle abandonne des cristaux volumineux d'oxyde tellureux mêlés de cristaux plus petits d'un sel basique (Berzélius). L'acide chlorhydrique le dissout sans l'altérer. A -50° , une liqueur saturée de gaz chlorhydrique fournit un composé jaune citron, qui fond vers -20° : TeCl_4 , HCl , $5\text{H}_2\text{O}$.

L'ammoniac agit sur le chlorure tellurique :

1° — Entre 200 et 250° , il y a réduction totale suivant la formule :

$$3\text{TeCl}_4 + 16\text{AzH}_3 = 3\text{Te} + 12\text{AzH}_2\text{Cl} + 4\text{Az}.$$

2° — A 0° , l'ammoniac se combine avec le chlorure, avec augmentation de volume de celui-ci, en donnant un produit qui n'est plus déliquescent et qui dégage du gaz ammoniac à la température ordinaire; l'eau en sépare de l'acide tellureux. Il existe probablement plusieurs combinaisons définies : Espenschied ⁽¹⁸⁰⁾ a préparé $\text{TeCl}_4 \cdot 4\text{AzH}_3$, Metzner a obtenu ⁽¹⁷⁹⁾ $\text{TeCl}_4 \cdot 5\text{AzH}_3$. Ce dernier noircit quand on le chauffe, en dégageant de l'ammoniac; à température un peu plus élevée, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et du protochlorure de tellure, bien reconnaissable à sa vapeur violet rouge.

CARLETON. J. Chem. Soc. 37-125-1880. — ⁽¹⁷⁷⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 15-5025-1885.
 — ⁽¹⁷⁸⁾ LENDER. Am. Chem. J. 24-188-190-1902. — ⁽¹⁷⁹⁾ METZNER. C. R. 124-52-1807.
 — ⁽¹⁸⁰⁾ ESPENSCHIED. J. prakt. Chem. 80-430-1860. — ⁽¹⁸¹⁾ WEBER. J. prakt. Chem.

5° — A plus basse température, on peut obtenir de l'azoture de tellure. on fait arriver de l'ammoniac liquéfié, bien exempt d'eau, sur du chlorure tellurique; il foisonne, s'échauffe, en formant du chlorhydrate d'ammoniaque ammoniacal, et une matière jaune citron, qu'on débarrasse du chlorhydrate par des lavages à l'ammoniac liquéfié : c'est l'azoture TeAz.

Le chlorure tellurique donne, avec l'anhydride tellureux, plusieurs oxychlorures. Berzélius a obtenu des chlorures doubles avec le potassium et l'ammonium. Wheeler avec le rubidium et le cæsium. Weber⁽¹⁸¹⁾ a obtenu $Al^2Cl^6 \cdot TeCl^4$, et Metzner $2TeCl^4 \cdot PCl^5$.

Le nombre des combinaisons obtenues avec les matières organiques est extrêmement considérable. En particulier, le tétrachlorure de tellure cristallise dans l'éther anhydre en aiguilles jaunes très hygroscopiques, renfermant $TeCl^4, (C^2H^3IO)^2$. Avec le phénol en solution étherée, il donne de même un produit d'addition $TeCl^4 \cdot 2C^6H^6O$, masse cristalline jaune, soluble dans l'eau. En outre, quantité de composés, obtenus à partir du tétrachlorure, en dérivent par substitution double, triple et même quadruple. Wöhler^(182, 182 a), Becker⁽¹⁸³⁾, Mallet⁽¹⁸⁴⁾, Marquardt et Michaëlis⁽¹⁸⁵⁾ ont étudié $Te(C^2H^3)^3Cl$, qui donne naissance à un chloroplatinate. Michaëlis⁽¹⁸⁶⁾ a obtenu le tellure tétraphényle $Te(C^6H^5)^4$. Rust⁽¹⁸⁷⁾ signale, d'autre part, les composés préparés avec l'anisol : $TeCl^2 (C^6H^4OCII^3)^2$ dont on connaît l'hydrate $Te(OH)^2 (C^6H^4ClH^3O)^2$ et le chloroplatinate. Le phénétol, la résorcine, l'acénaphthène donnent respectivement les composés $TeCl^2 (C^2H^3OC^6H^4)^2$, $TeCl^2 [C^6H^5(OH)^2]^2$ et $TeCl^2 (C^6H^5COCII^3)^2$. Rohrbach⁽¹⁸⁸⁾ a augmenté encore la complication de ces derniers en y introduisant d'autres radicaux.

BIBROMURE DE TELLURE $TeBr^2 = 287,52$

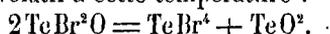
Il est analogue au chlorure correspondant. Berzélius, qui l'a découvert, le préparait en traitant du tellure par du brome, en proportions quelconques, mais où le tellure soit en excès par rapport à la formule. Par distillation, il s'échappe de la masse une vapeur violette, qui, en se condensant, produit des cristaux aciculaires noirs, qui fondent à 280° (Carnelley et Carleton Williams). Il se comporte comme le bichlorure vis-à-vis de l'eau.

TÉTRABROMURE DE TELLURE $TeBr^4 = 447,44$ (Te : 28,52; Br : 71,48)

Préparation. — On l'obtient, en unissant à froid les deux éléments : en raison du grand dégagement de chaleur qui accompagne la réaction, il est indispensable de refroidir le vase dans lequel s'effectue

76-315-1859. — (182) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 35-111-1840. — (182 a) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-75-1852. — (183) BECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 180-257-1876. — (184) MALLET. An. Chem. Pharm. Lieb. 79-225-1851. — (185) MARQUARDT et MICHAËLIS. Ber. Chem. Gesell. 21-2042-1880. — (186) MICHAËLIS. Ber. Chem. Gesell. 20-1780-1887. — (187) RUST. Ber. Chem. Gesell. 30-2828-1897. — (188) ROHRBACH. An. Chem. Pharm. Lieb. 9-18-1901. —

(Berzélius). On opère en présence d'un excès de brome dont on se débarrasse ensuite facilement par distillation au bain-marie. Brauner⁽¹⁸⁰⁾ conseille de faciliter le départ du brome par un courant de gaz carbonique. En opérant ainsi, il échappe toujours un peu de tellure à l'action du brome, de sorte que si l'on chauffe le produit brut formé, il se produit du bibromure qui est très difficile à isoler. Brauner a essayé d'y parvenir en distillant le mélange, dans le vide, à 200°, seulement il est douteux que le produit obtenu soit rigoureusement pur, à cause de la décomposition du tétrabromure dans ces conditions. En tout cas, en sublimant la masse à 500°, on évite la présence dans le produit de toute trace d'oxybromure, qui aurait pu prendre naissance sous l'influence d'un peu d'humidité accidentelle. Celui-ci, en effet, se décompose en donnant un résidu d'oxyde tellureux non volatil à cette température :



Propriétés. — C'est une matière belle couleur orangée; si la sublimation a été lente, on obtient de beaux prismes jaune foncé transparents. $D_{150} = 4,51$ (Brauner). Il fond aisément en donnant un liquide rouge foncé, qui cristallise de manière confuse par refroidissement. D'après Brauner, il ne peut être ni fondu ni distillé sans se décomposer partiellement. Il attire très lentement l'humidité de l'air (Berzélius). Une très petite quantité d'eau le dissout sans altération, en donnant une liqueur jaune, mais une plus grande quantité de liquide le décompose en acide bromhydrique et en un sel basique jaune ou blanc.

Si l'on évapore sa solution aqueuse dans le vide, sur l'acide sulfurique, elle abandonne de belles lames rhomboïdales, rouge rubis foncé, qui, d'après Berzélius, seraient un hydrate, mais qu'il n'a pu analyser. Soumis à l'évaporation, ces cristaux perdraient leur eau, en laissant une masse terreuse et jaunâtre, qui se liquéfie ensuite à l'air avec une rapidité extraordinaire.

Le bromure tellurique se dissout dans l'acide bromhydrique en excès, avec un grand dégagement de chaleur, en donnant un liquide rouge foncé. Si, après avoir saturé de l'acide bromhydrique avec du bromure, on envoie dans la liqueur refroidie à 0° de l'acide gazeux, il se dépose une matière rouge, formée d'aiguilles prismatiques associées en houppes, qui, séparée de la liqueur mère fond à + 20°, en émettant de l'acide bromhydrique; ils sont constitués par un bromhydrate de bromure hydraté $\text{TeBr}^4, 11\text{Br}, 5\text{H}^2\text{O}$. (Metzner) : c'est une matière extraordinairement déliquescente.

Le bromure tellurique fournit, avec les bromures métalliques, de beaux sels doubles rouge rubis faciles à préparer. Le sel potassique $\text{TeBr}^4, 2\text{KBr}, 3\text{H}^2\text{O}$ (Hauer)⁽¹⁸⁰⁾ cristallise, d'après Berzélius, en tables ou prismes orthorhombiques, inaltérables à l'air. Wheeler a préparé les bromures doubles de rubidium et de cæsium.

(180) BRAUNER. J. Chem. Soc. 382-1880. — (180) HAUER. J. prakt. Chem. 73-98. — (181) METZNER.

Le tétrabromure de tellure donne des dérivés organiques analogues à ceux obtenus avec le tétrachlorure.

Combinaisons du tellure avec l'iode. — L'iode est miscible en toutes proportions avec le tellure (Berzélius). On conçoit, d'après cela, qu'il doit être difficile d'obtenir des combinaisons définies. On n'obtient par voie sèche qu'un biiodure TeI^2 ; par voie humide on peut préparer un tétraiodure TeI^4 ; enfin Berzélius a admis, sans l'isoler, l'existence d'un composé plus ioduré, qui aurait pour formule TeI^6 .

BIODURE DE TELLURE $\text{TeI}^2 = 581,5$ (Te : 55,46; I : 66,55)

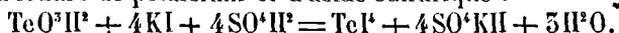
Préparation. — On broie de l'iode avec du tellure, et l'on chauffe très doucement le mélange, dans un appareil en verre composé de deux boules soufflées très près l'une de l'autre. L'iode distille dans la boule vide et l'iodure de tellure se sublime et se condense sur les parois de la première boule.

Propriétés. — Masse cristalline d'un noir brillant. Il fond à 160° en un liquide noir, qui s'électrolyse facilement (Hampe), en donnant de l'iode et du tellure libres. L'eau est sans action sur lui, même à l'ébullition. Fortement chauffé, il perd de l'iode, en laissant un produit plus riche en tellure.

TÉTRAÏODURE DE TELLURE $\text{TeI}^4 = 655,0$ (Te : 20,00; I : 79,90)

Préparation. — Il s'obtient, d'après Berzélius, en arrosant de l'acide tellureux finement pulvérisé, avec de l'acide iodhydrique, et laissant digérer le mélange en vase fermé. Metzner ⁽¹⁹¹⁾ a montré qu'on obtient ainsi une dissolution d'un iodhydrate d'iodure tellurique, facile à séparer de la liqueur refroidie, par un courant d'acide gazeux. Ce composé, formé par de belles aiguilles prismatiques à reflets d'iode, correspond à $\text{TeI}^4, \text{III}, 8\text{H}^2\text{O}$; il est déliquescent : abandonné à l'air, il se transforme rapidement en un liquide visqueux brun foncé. Placé sur une assiette poreuse sous une cloche, il émet des fumées d'acide iodhydrique, qu'on absorbe avec de la potasse. L'altération est très lente, mais elle conduit finalement à l'iodure tellurique.

Gooch et Morgan le préparent, par l'action de l'acide tellureux sur un mélange d'iodure de potassium et d'acide sulfurique :



Propriétés. — S'il provient de l'iodhydrate, il conserve la forme des cristaux primitifs; il est gris d'acier. Chauffé à l'abri de l'air, il perd de l'iode et laisse du biiodure. Calciné à l'air, il se décompose avec flamme, en donnant de l'iode et de l'anhydride tellureux. Il est insoluble dans l'eau froide; avec l'eau chaude, il fournit un oxyiodure

C. R. 124-1448-1897. — ⁽¹⁹²⁾ CAHOUS. C. R. 60-620-1865. — ⁽¹⁹⁵⁾ WEBER. J. prakt. Chem.

TeO^{I} . Il se dissout abondamment dans l'acide iodhydrique, difficilement dans l'acide nitrique, mais très facilement dans la potasse.

Le composé TeI^{I} , III, 8H^{O} fond à 55° , et se reforme par refroidissement; si l'on élève davantage la température, il perd de l'eau, puis de l'acide iodhydrique qui se décompose partiellement; finalement, il reste de l'iodure tellurique.

Berzélius a préparé des iodures doubles, en traitant la dissolution d'iodhydrate par un iodure alcalin, ou même par un alcali, jusqu'à saturation: ces iodures cristallisent par évaporation.

L'iodure tellurico-potassique cristallise en prismes, analogues à ceux du bromure correspondant. Le composé de sodium cristallise mal, est hydraté, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool.

L'iodure tellurico-ammonique a la même forme que le chlorure correspondant, il est soluble dans l'alcool absolu. Wheeler a obtenu les iodures doubles de rubidium et de cæsium.

L'iodure tellurique donne naissance à des dérivés organiques de substitution. Cahours a obtenu le dérivé triméthylé⁽¹⁰²⁾, Becker, le composé $\text{TeI}(\text{C}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}})^{\text{I}}$.

Hexaiodure de tellure TeI^{I} . — Berzélius admet l'existence de ce composé en se basant sur l'expérience suivante: En mélangeant de l'acide iodhydrique et de l'acide tellurique, on obtient une liqueur brune qui renferme un atome de tellure pour six d'iode, mais l'évaporation ne conduit qu'à l'iodure tellurique et à des cristaux incolores de l'acide tellurique en excès: deux atomes d'iode ont donc disparu pendant l'évaporation.

PROTOXYDE DE TELLURE $\text{TeO} = 145,6$ (Te: 88,85; O: 11,14)

Historique. — Ce composé a été simultanément découvert par R. Weber⁽¹⁰³⁾ et par Divers et Shimozô, en 1885.

Préparation. — On l'obtient par l'action de la chaleur sur l'oxysulfure TeSO^{I} . A 180° , dans le vide, celui-ci se sépare en anhydride sulfuré et protoxyde de tellure.

On le prépare encore, en versant, dans l'eau, une dissolution pourpre de tellure dans l'acide sulfurique. Le produit obtenu renferme quelquefois un peu de soufre, qu'on peut lui enlever, en le lavant avec du carbonate de sodium en solution étendue, puis avec de l'eau chaude, et enfin avec de l'alcool.

Propriétés. — Masse noire, poreuse, stable à l'air sec, elle prend par la pression un éclat graphitique. Chauffé dans le vide, cet oxyde se transforme en tellure et anhydride tellureux; à l'air il se convertit en bioxyde. A l'état humide, il paraît s'oxyder. L'acide chlorhydrique, étendu et froid, le dédouble lentement; la transformation est immédiate avec

25-218-1882. — (104) KLEIN et MOREL. An. Ch. Ph. (6)-5-50-85-1885. — (105) URBA, Z. Kryst. 19-

l'acide bouillant. L'acide gazeux est absorbé en donnant un composé qui fond facilement, et dégage, quand on le chauffe, du chlorure tellureux. L'anhydride sulfurique est sans action, même à chaud. L'acide sulfurique concentré, se colore en rouge à son contact, puis donne naissance à du sulfate $(SO^4)^2Te$; l'acide étendu le dédouble. L'acide azotique et les oxydants le transforment en anhydride tellureux. La potasse a peu d'action à froid, mais à chaud, elle produit sa décomposition en tellure et anhydride tellureux.

BIOXYDE DE TELLURE $TeO^2 = 159,6$ (Te : 79,95; O : 20,05)

Préparation. — On l'obtient en oxydant le tellure, par l'oxygène, ou au moyen de l'acide nitrique. Dans ce dernier cas, il faut, pour obtenir un produit pur, ajouter successivement du tellure précipité dans de l'acide refroidi, en quantité suffisante pour dissoudre tout le tellure. En additionnant d'eau la liqueur obtenue, ou en l'abandonnant un temps suffisant à elle-même, elle laisse précipiter un produit blanc cristallisé, qui est du bioxyde de tellure. La méthode précédente exige l'emploi de quantités considérables d'acide nitrique; si l'on veut oxyder beaucoup de tellure, il est préférable de transformer d'abord celui-ci en tétrachlorure, qu'on décompose ensuite par un excès d'eau bouillante; le produit, ainsi obtenu, retient du chlorure de tellure dont il est souvent difficile de le débarrasser : on y arrive cependant en évaporant le produit en présence d'un excès d'acide nitrique, puis en calcinant.

Propriétés. — Le bioxyde de tellure est dimorphe (Klein et Morel) ⁽¹⁹⁴⁾. I. — Séparé de sa dissolution dans l'acide azotique ou dans l'acide sulfurique chaud (Urba) ⁽¹⁹⁵⁾, il est cristallisé en octaèdres quadratiques, d'un éclat adamantin, voisins de l'octaèdre régulier : leur dièdre est en effet de 109° . Sous cette forme, sa densité est de 5,66 à 15° . Clarke a trouvé $D_{12^\circ} = 5,75$. II. — Le bioxyde de tellure fondu, lentement refroidi, cristallise en longues aiguilles, constituées par des prismes, dont les faces légèrement courbes font entre elles des angles de 90° , ce qui indiquerait un prisme orthorhombique. Ces prismes sont rarement basés, leur densité est $D_0 = 5,915$. Shafarik ⁽¹⁹⁶⁾ avait trouvé $D_{20^\circ} = 5,95$. III. — L'oxyde amorphe, obtenu par la décomposition à 550° de l'azotate basique, a la même densité que la première variété.

Le bioxyde de tellure fond au rouge naissant, en un liquide clair transparent, jaune foncé; couleur qu'il prend dès qu'on le chauffe, et qu'il perd en se refroidissant. Sa chaleur de solidification est assez grande, pour que, pendant ce phénomène, la masse redevienne faiblement incandescente. Il ne se volatilise qu'au rouge vif : il est donc moins volatil que le tellure. Sa vapeur se condense à la surface des corps froids, sous la forme d'une poudre blanche, très ténue, qui n'a pas été examinée, mais qui doit être constituée par la variété prismatique. Chauffé sur du

1-1801. — ⁽¹⁹⁶⁾ SHAFARIK, J. prakt. Chem. 90-13-1865. — ⁽¹⁹⁷⁾ DITTE, C. R. 83-356-446-1876. —

charbon, il est facilement réduit avec une sorte de détonation (Berzélius), et la plus grande partie du tellure se volatilise. Mêlé avec du charbon, on obtient du tellure divisé, très difficile à réunir en un seul culot autrement que dans l'hydrogène. Il n'est réduit par ce gaz qu'à la température à laquelle le tellure se volatilise, et l'oxyde, étant fondu à la surface, rend pratiquement impossible cette réduction. Le bioxyde de tellure *pur* est presque insoluble dans l'eau (1/150 000). Il se dissout un peu dans l'eau acidulée par l'acide azotique, surtout à l'ébullition. Si l'on emploie de l'acide de concentration moyenne, la dissolution est plus rapide, mais ces liquides abandonnent après deux à trois jours de l'anhydride tellureux cristallisé; finalement, il reste en solution de l'azotate basique de tellure. Avec des liqueurs nitriques étendues, et préparées à froid, la chaleur active le dépôt de bioxyde. L'acide sulfurique étendu et chaud le transforme en sulfate.

L'ammoniaque et les carbonates alcalins l'attaquent peu. Au contraire, il est facilement soluble dans les alcalis en donnant des tellurites.

Combinaisons avec les acides. — 1° HYDRACIDES. — D'après Bitte⁽¹⁹⁷⁾, le gaz chlorhydrique est absorbé par le bioxyde de tellure avec un grand dégagement de chaleur. On obtient ainsi deux composés : $\text{TeO}^2, 5\text{HCl}$ et $\text{TeO}^2, 2\text{HCl}$. Le premier, qui est brun clair, se produit à -40° , température qu'il ne faut pas dépasser, car on obtient alors le second composé. Celui-ci, beaucoup plus stable, résiste jusqu'à 90° ; si l'on chauffe davantage, il se détruit en perdant de l'eau, et laissant un oxychlorure. D'après le même savant, l'acide bromhydrique est absorbé de la même manière. Le premier produit $\text{TeO}^2, 5\text{HBr}$ s'obtient sous la forme de paillettes cristallisées, ressemblant à de l'iode, en effectuant la saturation au-dessous de -14° . Si la température s'élève, sans dépasser 60° , c'est $\text{TeO}^2, 2\text{HBr}$ qui prend naissance : il se décompose au-dessus de cette température, en perdant de l'eau et donnant un oxybromure TeOBr .

L'acide iodhydrique est absorbé avec un dégagement considérable de chaleur, mais les composés correspondants n'ont pas été isolés. Metzner a obtenu, dans l'action de l'acide fluorhydrique, des oxyfluorures qui seront décrits plus loin.

2° ACIDES OXYGÉNÉS. — Klein⁽¹⁹⁸⁾ est parvenu à isoler une combinaison avec l'acide azotique qui avait été entrevue par Berzélius. Quand on traite du bioxyde de tellure par de l'acide azotique ($D = 1,15$ à $1,55$) chauffé à 50° , on obtient une dissolution partielle. Si l'on évapore la liqueur à chaud, il se dépose un sel, cristallisé en aiguilles orthorhombiques, qui correspond à $(\text{TeO}^2)_4\text{Az}^2\text{O}^6 + 4,5\text{H}^2\text{O}$. Chauffé, il se détruit en dégageant des vapeurs rutilantes, puis de la vapeur d'eau, et laisse du bioxyde de tellure pulvérulent. Cette combinaison s'altère à l'air humide : elle est, en effet, facilement décomposable par l'eau, même

(198) KLEIN. C. R. 99-526. — (199) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-528-1875. — (200) WEHRLE.

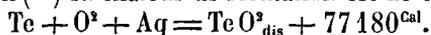
à froid, et de manière beaucoup plus rapide à l'ébullition : la majeure partie du tellure se sépare à l'état de bioxyde, mais il en reste en dissolution. L'azotate basique de tellure est en effet soluble dans l'acide azotique, et plus soluble dans l'acide étendu que dans l'acide concentré. Il en résulte que cette solubilité passe par un maximum, quand, laissant la température constante, on fait varier la richesse en acide azotique.

ACIDE TELLUREUX $\text{TeO}^5\text{H}^2 = 177,62$ (Te : 71,85; O : 27,02; H : 1,14)

Préparation. — Berzélius a indiqué deux méthodes pour l'obtenir. La première consiste à détruire le chlorure tellurique, ou l'azotate de tellure, par l'eau froide. Dans ce dernier cas, on serait, d'après Klein et Morel, en présence d'un azotate perbasique hydraté de bioxyde de tellure, spontanément décomposable vers 15° , en acide azotique et bioxyde cristallisé; quant à la décomposition du chlorure tellurique par l'eau, elle donne un produit si difficile à débarrasser du chlore, qu'il doit être formé surtout d'un oxychlorure. Le second procédé, indiqué par Berzélius, consiste à fondre l'anhydride tellureux avec un poids égal au sien de carbonate potassique, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide carbonique; à dissoudre le tellurite dans l'eau, et à le mêler avec de l'acide azotique, jusqu'à ce que la liqueur soit acide au tournesol. Si, pendant l'opération, ce caractère venait à manquer, on ajouterait à nouveau de l'acide. On obtient ainsi un produit blanc, volumineux, qu'on ne peut laver qu'à l'eau glacée, et qui serait : (Berzélius ne l'a pas analysé) TeO^5H^2 . En tout cas, le procédé est très infidèle; il arrive en effet que, pendant le lavage, bien que la température ne s'élève pas, l'acide se détruit spontanément en anhydride et eau. Cette transformation s'effectue toujours quand on chauffe à 40° , et souvent à une température plus basse.

Propriétés. — C'est donc une matière très instable; elle rougit le papier de tournesol, propriété qui cesse d'appartenir au liquide au sein duquel elle est en suspension, quand la transformation en anhydride se produit. Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'acide azotique et dans d'autres acides, comme l'acide tartrique avec lequel il donne un tartrate ($\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$)Te, il se dissout également dans l'ammoniaque, les carbonates alcalins : il transforme ceux-ci en bicarbonates.

D'après Thomsen⁽¹⁹⁹⁾ sa chaleur de formation est de $77\,180^{\text{Cal}}$.



Il est réduit, par l'acide sulfureux et les bisulfites⁽²⁰⁰⁾, par la plupart des métaux : le zinc, l'étain, l'antimoine⁽²⁰¹⁾, le fer, le cuivre (Berzélius), le cadmium, le plomb, le mercure⁽²⁰²⁾ et enfin par le glucose, en solution alcaline (Stolba)⁽²⁰³⁾.

Z. Ph. Math. 9-158. — ⁽²⁰¹⁾ KLAPROTH. An. Crell. 1-91. — ⁽²⁰²⁾ FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 12-502-1828. — ⁽²⁰³⁾ STOLBA. Z. anal. Chem. 437-1872. — ⁽²⁰⁴⁾ HILGER et GEUTCHEN.

D'après Berzélius, l'hydrogène sulfuré le précipite à l'état de TeS^2 . Les sels de magnésic et d'ammoniaque augmentent sa stabilité⁽²⁰⁴⁾.

C'est un acide généralement bibasique, qui donne des tellurites neutres TeO^3R^2 et des tellurites acides TeO^3HR ; il existe aussi des tellurites tétracides $\text{TeO}^3\text{HR} \cdot \text{TeO}^3\text{H}^2$. Enfin, certains sels se rattachent à un acide pyrotellureux $2\text{TeO}^3\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O} = \text{Te}^2\text{O}^4\text{H}^2\text{O}$ ou même à $4\text{TeO}^3\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$ dont on connaît les sels de potasse $2\text{TeO}^3, \text{K}^2\text{O}$ et $4\text{TeO}^3\text{K}^2\text{O}$. Klein a même obtenu un hexatellurite : $\text{K}^2\text{O}, 6\text{TeO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁰⁵⁾.

Les sels, formés avec les métaux alcalino-terreux, qui sont difficilement solubles dans l'eau, s'obtiennent par double décomposition; les tellurites métalliques, qui sont aussi insolubles, se préparent de la même manière. Les tellurites neutres dissous sont décomposés par l'acide carbonique de l'air : des deux fonctions acides, l'une est donc plus forte que celle de l'acide carbonique, et l'autre plus faible. Les tellurites se dissolvent dans l'acide chlorhydrique sans dégagement de chlore.

TRIOXYDE DE TELLURE $\text{TeO}^3 = 175,6$ (Te : 72,66; O : 27,53)

Préparation. — Il s'obtient en déshydratant l'acide tellurique par calcination un peu au-dessous du rouge. La température convenable étant très voisine de celle à laquelle le trioxyde perd de l'oxygène pour donner le bioxyde de tellure, il convient d'opérer sur de petits cristaux d'acide; enfin, quand la substance a perdu le poids calculé, il faut séparer le bioxyde qui a pris naissance, ce à quoi on parvient par un traitement à l'acide chlorhydrique, qui dissout très difficilement le trioxyde de tellure.

Propriétés. — C'est une masse d'un brun jaune orangé, qui a la forme des cristaux qui lui ont donné naissance, Clarke a trouvé⁽²⁰⁶⁾ $D_{10,5} = 5,0704$ et $D_{10,5} = 5,0794$. Il est complètement insoluble dans l'eau froide ou bouillante, dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, dans l'acide nitrique bouillant, dans les dissolutions étendues de potasse chaudes. Seuls, l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et les dissolutions alcalines très concentrées peuvent l'attaquer; dans le premier cas, il y a dégagement de chlore. A température élevée, insuffisante cependant pour fondre le bioxyde de tellure, celui-ci se produit, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène.

ACIDE TELLURIQUE $\text{TeO}^4\text{H}^2 = 195,62$ (Te : 65,90; O : 55,05; H : 1,04)

Préparation. — Il est extrêmement difficile de l'obtenir absolument pur, aussi les méthodes de préparation proposées sont-elles nombreuses.

Berzélius oxydait l'acide tellureux par le nitrate de potasse, auquel Oppenheim a proposé de substituer le chlorate. On obtient ainsi du tellurate de potassium, mélangé avec un grand excès de sel oxydant, et aussi,

Z. anal. Chem. 152-1874. — ⁽²⁰⁵⁾ KLEIN. B. Soc. Chim. 45-716-1886. — ⁽²⁰⁶⁾ CLARKE. Am.

malheureusement, avec du tellurite. On produit encore du tellurate de potassium en faisant passer un courant de chlore dans du tellurite en solution. La séparation de l'acide tellurique des sels alcalins est difficile : la masse pulvérisée est traitée par l'eau froide qui dissout le tellurate et le tellurite, on neutralise par l'ammoniaque, puis l'on précipite l'acide tellurique par le chlorure de baryum. Le tellurate de baryum est finalement décomposé par l'acide sulfurique.

La méthode précédente donne un rendement très faible, aussi Becker a-t-il proposé de produire l'oxydation par le bioxyde de plomb⁽²⁰⁷⁾. On dissout le tellure pulvérisé dans un excès d'acide azotique, en évitant toute élévation de température pour qu'il ne se sépare pas de bioxyde de tellure, et l'on fait bouillir pendant quelques heures, en présence d'un léger excès d'oxyde plombique; on juge que l'oxydation est complète, quand une goutte de liqueur ne brunit plus par le chlorure stanneux. Le plomb étant alors précipité exactement par l'acide sulfurique, l'évaporation au bain-marie donne une matière qu'on débarrasse de l'acide sulfurique par l'alcool étheré; finalement, on fait cristalliser l'acide tellurique dans l'eau bouillante. D'après Gutbier, il est impossible de séparer complètement l'acide sulfurique des produits ainsi obtenus.

Staudenmaier⁽²⁰⁸⁾ a remplacé l'oxyde puce par l'acide chromique. L'oxydation est instantanée, même quand un peu de bioxyde de tellure s'est séparé de la dissolution nitrique, et, si l'on évapore au bain-marie, l'acide tellurique se sépare presque complètement. On le débarrasse du nitrate de chrome et de l'acide chromique par lavage avec de l'eau nitrique chaude. Ce qui reste d'acide chromique est réduit par l'alcool, et un nouveau lavage à l'acide nitrique donne un produit blanc, parfaitement exempt de chrome. Köthner⁽²⁰⁹⁾ prétend cependant qu'il n'est pas absolument pur, tandis que, d'après Gutbier⁽²¹⁰⁾, à condition d'employer un excès d'acide chromique, on obtient l'élimination complète de l'acide tellureux, et un produit très pur.

Thomsen⁽²¹¹⁾ a préparé la petite quantité d'acide tellurique pur nécessaire pour ses déterminations calorimétriques, en précipitant du tellurate d'argent qu'il a décomposé ensuite par l'acide chlorhydrique. La récupération de l'argent est seule un léger obstacle à la généralisation de cette méthode.

Propriétés. — L'acide tellurique ainsi obtenu a pour formule $TeO^4H^2 + 2H^2O$. Il est dimorphe : il cristallise, en effet, dans le système régulier ou dans le système rhomboédrique. Cette seconde forme est celle qu'il affecte habituellement (Brunck)⁽²¹²⁾, il constitue des prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre de 150° . La première variété,

Chem. J. (5)-14-281. — ⁽²⁰⁷⁾ BECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 180-257-1876. — ⁽²⁰⁸⁾ STAUDENMAIER. Z. anorg. Chem. 10-189-1895. — ⁽²⁰⁹⁾ KÖTHNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 319-39-1901. — ⁽²¹⁰⁾ GUTBIER. Z. anorg. Chem. 32-96-105-1902. — ⁽²¹¹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unders. 2-278. — ⁽²¹²⁾ BRUNCK. Ber. Chem. Gesell. 34-2735-1901. — ⁽²¹³⁾ GUTBIER. Z. anorg.

reconnue par Staudenmaier, à la suite d'une observation de Rodgers, qui l'avait confondue avec du bioxyde de tellure, s'obtient en précipitant une dissolution aqueuse et chaude d'acide tellurique par de l'acide nitrique. Si l'on évapore à 0° une dissolution tellurique, il se forme un autre hydrate $\text{H}^2\text{TeO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$, en grands cristaux transparents qui ressemblent beaucoup, d'après Staudenmaier, qui les a découverts, à un phosphate monopotassique; on ne peut que difficilement les conserver à la température ordinaire, et la moindre élévation de température les transforme en un amas de petits cristaux de la forme ordinaire. Suivant Muthmann, ils appartiendraient au système tétragonal. Si l'on construit les courbes de solubilité des hydrates à 2 et à 6 molécules d'eau, elles se coupent à + 10°, le bihydrate étant seul stable à température plus élevée (Mylius).

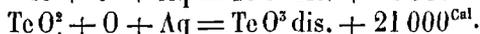
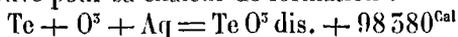
Clarke a trouvé, pour l'acide cristallisé ordinaire : $D = 2,999$.

Si on le chauffe, il perd de l'eau, en produisant l'acide normal TeO^4H^2 . Gutbier⁽²¹⁵⁾ nie qu'on puisse, même à 145°, arriver à cette formule, qui a cependant servi de base à Staudenmaier, pour déterminer le poids atomique du tellure. La vérité, c'est qu'il faut chauffer longtemps (plusieurs semaines), et avec précaution, à la température d'ébullition du *scytol*. Clarke a trouvé pour cet acide $D_{150} = 3,44$. Si l'on chauffe un peu plus fort, on peut déshydrater complètement le trioxyde de tellure à 150°, mais il convient d'opérer lentement, de manière à éviter la fusion du produit dans son eau; si l'on chauffe un peu plus, il y a simultanément perte d'oxygène. L'acide tellurique est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante qui le dissout en toutes proportions (Berzélius).

Metzner a trouvé : $\text{TeO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{Ag} = \text{TeO}^5$ dissous — 5 550^{cal}.

L'acide normal se dissout dans l'eau froide avec une extrême lenteur qui ne permet pas la mesure directe de sa chaleur de dissolution (Metzner). L'acide ordinaire est presque insoluble dans l'alcool absolu, il a une saveur *métallique*, analogue à celle du nitrate d'argent; il réagit faiblement sur le tournesol : c'est en effet un acide faible, qu'on ne peut doser à l'aide d'un indicateur; c'est ce que confirment les mesures de conductibilité électrique. Les chiffres, trouvés pour la conductibilité du tellurate de potassium, indiquent une différence profonde avec celle des sulfates et sélénites correspondants. Ce n'est pas un électrolyte (Gutbier)⁽²¹⁵⁾.

Thomsen a trouvé pour sa chaleur de formation :



Il est réduit par l'acide sulfureux à chaud, par le glucose en dissolution alcaline (Stolba)^(215 a), quantitativement par l'hydrazine (Gutbier)^(215 b), en solution acide, neutre ou alcaline. L'hydrogène sulfuré donne au contact de sa solution un sulfure décrit plus loin.

Les mesures cryoscopiques semblent indiquer que les 2 molécules

Chem. 29-22-55-1901. — ^(215 a) STOLBA. Jahresb. 214-1875; Chem. Centr. Bl. 5-115. — ^(215 b) GUTBIER. Ber. Chem. Gesell. 34-2114-1901. — ⁽²¹⁴⁾ MYLIUS. Ber. Chem. Gesell. 34-

d'eau de l'acide cristallisé font partie de la constitution de l'acide, qui s'écrirait alors $\text{Te}(\text{O II})^6$.

L'anhydride tellureux se dissout dans l'acide tellurique, et, en évaporant lentement la dissolution, il se dépose simultanément de grands prismes d'acide tellurique, et de petites sphères laiteuses formées de fines aiguilles accolées qui correspondent à $2\text{TeO}^2\text{TeO}^3$ (Metzner).

Les acides et les alcalis dissolvent l'acide tellurique, exception faite cependant pour l'acide nitrique (Straudennaier).

Metzner a trouvé pour la chaleur de saturation moléculaire par la potasse $+15\,700^{\text{cal}}$.

Les carbonates alcalins et froids le transforment en sels acides. C'est un acide bibasique, qui donne des sels dont la formule correspond à celles des tellurites : R^2TeO^4 ; R II TeO^4 ; TeO^3H^2 , $\text{TeO}^4\text{H R}$.

On connaît aussi des sels formés avec perte d'eau comme K^2O , 4TeO^5 et des sels basiques, tels que $3\text{Ag}^2\text{O} \cdot \text{TeO}^5$, ce qui conduit à admettre l'existence de plusieurs acides telluriques. Berzélius en comptait deux : l'acide des tellurites blancs, qui sont les sels normaux, et l'acide des sels jaunes, qui dérivent des précédents par l'action de la chaleur, et perte d'eau.

Les sels jaunes sont, en effet, totalement différents des sels blancs, ils sont insolubles dans l'eau, les solutions alcalines, et les acides dilués, mais reviennent à la forme soluble, par l'ébullition avec de l'acide nitrique. Mylius⁽²¹⁴⁾ a montré qu'il existe bien deux acides telluriques. Si l'on prend l'acide ordinaire $\text{TeO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, il subit à 140° la fusion aqueuse, en donnant un sirop dans lequel se dépose peu à peu une matière blanche grenue, amorphe, ne se dissolvant dans l'eau qu'avec peine, et ne régénérant pas l'acide ordinaire. Cette seconde variété, dite *allotellurique*, aurait pour formule $(\text{H}^2\text{TeO}^4)^n$; elle a une conductibilité 5 fois plus grande que la première; elle en diffère encore en ce qu'elle donne un précipité avec le carbonate de guanidine et avec l'albumine.

Les dissolutions d'acide allotellurique ne se transforment que lentement à la température ordinaire en la première variété.

Les sels alcalins neutres ou acides sont solubles dans l'eau, les anhydrosels le sont à peine, les métaux lourds donnent surtout des sels neutres : les tellurates terroix ne sont pas cristallisables.

L'acide tellurique s'unit avec les iodates, les phosphates et les arséniate, en donnant des matières bien cristallisées, qui ont été étudiées par Weinland et Prause⁽²¹⁵⁾. On obtient ainsi, par exemple : $\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{TeO}^3 \cdot \text{R}^2\text{O}$, $6\text{H}^2\text{O}$, où R peut être : le potassium, le rubidium ou l'ammonium, mais non le sodium; P^2O^5 , TeO^3 , $1,5\text{K}^2\text{O}$, $17,5\text{H}^2\text{O}$; $\text{P}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{TeO}^3$, $2\text{Na}^2\text{O}$, $9\text{H}^2\text{O}$, etc., enfin, As^2O^5 , 2TeO^3 , $2\text{Na}^2\text{O}$, $9\text{H}^2\text{O}$. Les auteurs rapprochent ces sels d'acides mixtes formés, avec ou sans élimination d'eau, suivant les cas.

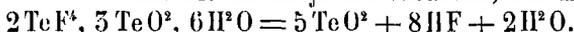
2208-1901. — ⁽²¹⁵⁾ WEINLAND et PRAUSE. Ber. Chem. Gesell. 23-4015-1890; Z. anorg. Chem.

D'autre part, Weinland et Alfa⁽²¹⁶⁾ ont pu combiner l'acide tellurique avec les fluorures de potassium et de rubidium et obtenir des composés TeO^4H^2 , RF , $2\text{H}^2\text{O}$, bien cristallisés.

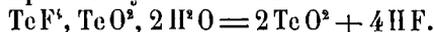
Oppenheim avait signalé^(216 a) des combinaisons d'acide tellurique avec les azotates de plomb et d'argent ; suivant Guthier, ces combinaisons n'existeraient pas.

OXYFLUORURES DE TELLURE

L'acide fluorhydrique du commerce dissout des quantités considérables d'anhydride tellureux. En évaporant jusqu'à sec, et redissolvant la matière dans de nouvel acide (45,6 pour 100 d'anhydride), par refroidissement à -20° , il se sépare après quelques heures des cristaux transparents, dont la composition est 2TeF^4 , 3TeO^2 , $6\text{H}^2\text{O}$. Cet oxyfluorure chauffé se transforme en anhydride tellureux, suivant l'égalité :



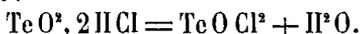
La liqueur qui a fourni pendant plusieurs jours l'oxyfluorure précédent, reste sursaturée par un second composé TeF^4 , TeO^2 , $2\text{H}^2\text{O}$, formé de petits cristaux laiteux. Chauffé, celui-ci fond plus facilement que le précédent, puis se décompose, en dégageant de l'acide fluorhydrique et laissant le poids théorique d'anhydride tellureux :



L'eau le décompose, mais il se dissout sans altération, dans l'acide azotique étendu, et dans l'acide fluorhydrique, avec un grand dégagement de chaleur (Metzner).

OXYCHLORURE DE TELLURE TeOCl^2

Ditte l'a obtenu en décomposant vers 300° le composé TeO^2 , 2HCl précédemment décrit :



C'est une matière cristalline brun clair, qui fond en un liquide presque noir, et bout en donnant des vapeurs d'un rouge orangé, semblables à celles du brome, mais qui sont facilement dissociées : il se dépose, en effet, sur les parties froides de l'appareil, du tétrachlorure de tellure, et il reste un résidu non volatil d'anhydride tellureux :



OXYBROMURE DE TELLURE $\text{TeOBr}^2 = 305,52$

Il a été obtenu par Ditte dans les mêmes conditions que l'oxychlorure. C'est une substance qui cristallise en longues aiguilles brunes, fondant en un liquide très foncé, dont la vapeur, presque noire, se détruit à 300° en bromure, brome et anhydride tellureux.

28-45-1901. — (216) WEINLAND et ALFA. Z. anorg. Chem. 24-45-1899. — (216 a) OPPENHEIM.

Combinaisons du tellure avec le soufre.— Berzélius, Klaproth ont essayé de combiner le tellure et le soufre. Par fusion, on n'obtient rien : le soufre et le tellure peuvent être fondus en toutes proportions. Très peu de tellure rend le soufre rouge, l'addition d'une plus grande quantité lui donne une teinte plus foncée qui tend vers le noir. Par voie humide, en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans des dissolutions d'acide tellureux, on obtient un précipité d'abord brun clair, qui devient peu à peu d'un brun foncé. Quand on le chauffe, il se ramollit, puis se décompose en donnant d'abord du soufre rouge, et enfin du tellure. Berzélius attribue cependant à cette matière la formule TeS^2 , qui paraît confirmée par l'existence de sulfures doubles, de formule $3\text{M}^2\text{S}, \text{TeS}^2$ dont plusieurs sont bien cristallisés. En tous cas, ce composé, ainsi que celui obtenu avec l'acide tellurique et l'hydrogène sulfuré, et qui correspond d'après Berzélius à TeS^3 , sont très instables : ils se détruisent non seulement en chauffant, mais même sous l'action du sulfure de carbone froid, qui leur enlève la presque totalité de leur soufre. Becker, en traitant ainsi le sulfure TeS^3 , a obtenu un résidu qui ne renfermait plus que 3,69 pour 100 de soufre. D'après Brauner^(217 bis), le précipité serait entièrement formé de tellure et de soufre libres. Guthier, en chauffant ces sulfures, en a volatilisé le soufre. Oppenheim⁽²¹⁷⁾ a cependant réussi à préparer le composé $\text{K}^2\text{S}, \text{TeS}^3$.

Oxysulfures de tellure. — On connaît trois composés qui renferment à la fois du tellure, du soufre et de l'oxygène, à savoir : un sulfoxyde SO^5Te , puis $\text{TeO}^2(\text{SO}^3)^2$ et $\text{SO}^3_2\text{TeO}^2$. Comme ceux-ci s'obtiennent à partir de l'acide sulfurique, ce sont des sulfates et non des oxysulfures.

SULFOXYDE DE TELLURE $\text{TeSO}^5 = 207,66$ (Te : 61,44; S : 15,45; O : 23,11)

Historique. — Il a été découvert par R. Weber, puis étudié par Divers et Shimozé.

Préparation.—Weber l'obtint en traitant le tellure pulvérisé par de l'anhydride sulfurique. Après la combinaison, qui se produit avec un grand dégagement de chaleur, on élimine l'anhydride sulfurique en excès par une distillation effectuée à 30-40° dans le vide.

Propriétés. — Si l'on a bien évité l'action de l'air, on obtient ainsi une masse poreuse rouge, transparente quand elle est en couches minces, stable à la température ordinaire, et se ramollissant sans fondre à 50°. D'après Weber, cette matière serait instable; chauffée longtemps à 45°, ou un instant à 90°, elle devient rouge brun clair : on serait, d'après Divers et Shimozé, en présence d'un isomère. A 150°, le ramollissement est complet, et il commence à se dégager du gaz sulfureux vers 180°. Il semble donc qu'on puisse considérer la substance comme un sulfite, SO^5Te . L'humidité la décompose en acide sulfureux, bioxyde et protoxyde de

J. prakt. Chem. 74-270-1857. — ⁽²¹⁷⁾ OPPENHEIM. J. prakt. Chem. 74-270-1857. — ^(217 bis) BRAUNER. J. Chem. Soc. 67-527-1895.

tellure, puis tellure, celui-ci provenant sans doute d'une action consécutive de l'acide sulfureux. Suivant Divers et Shimozé, au contraire, l'action de l'eau donnerait du tellure et de l'acide sulfurique, et les anhydrides sulfureux et tellureux résulteraient d'une réaction secondaire.

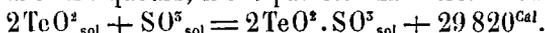
SULFATE ACIDE DE TELLURE $(\text{SO}^5)_2\text{TeO}^2$

Berzélius et Magnus ont signalé son existence dans l'action de l'acide sulfurique sur l'anhydride tellureux. C'est une matière blanche amorphe, terreuse, qui n'a pas été analysée, mais paraît exister réellement; elle est instable, et se transforme, par l'action de la chaleur, en sulfate basique et anhydride sulfurique. Ce sulfate est soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique chauds.

SULFATE BASIQUE DE TELLURE $\text{SO}^5 \cdot 2\text{TeO}^2 = 599,26$

(Te : 65,91 ; O : 28,05 ; S : 8,05)

C'est le plus stable des oxysulfures de tellure. Klein le prépare en attaquant le bioxyde de tellure par de l'acide sulfurique chaud, étendu de trois à quatre fois son poids d'eau. Après dissolution, si l'on évapore lentement, il se dépose de belles écailles qui ont l'éclat de l'iodure de cadmium; ce sont des tables orthorhombiques. En opérant avec de l'acide à 50 pour 100 d'anhydride, Urba a obtenu des prismes hexagonaux de 8 millimètres, dérivant d'un prisme orthorhombique : $D = 4,6$ à $4,7$. C'est une matière peu hygrométrique, très stable, qu'on débarrasse facilement à 440° de l'acide sulfurique en excès, qu'elle pourrait retenir. Ces propriétés l'ont fait employer pour doser le tellure, et pour déterminer son poids atomique. Le sulfate de tellure se décompose par l'eau froide avec lenteur, et instantanément par l'eau bouillante. Les équilibres entre l'anhydride tellureux et l'acide sulfurique, dans les liqueurs, n'ont pas été examinés. Metzner a trouvé :



En mélangeant du sulfate de tellure dissous avec du sulfate de potassium et du sulfate d'ammonium, on a obtenu des sulfates doubles, $2(\text{TeO}^2\text{SO}^5)$, SO^4KH , $2\text{H}^2\text{O}$ et $2(\text{TeO}^2\text{SO}^5)$, SO^4AzII^5 , $2\text{H}^2\text{O}$.

Combinaisons du sélénium et du tellure. — Berzélius a constaté que ces deux corps sont fusibles en toutes proportions, avec dégagement de chaleur. On obtient ainsi des substances noires, à cassure cristalline, qui fondent au-dessous du rouge et se volatilisent complètement à l'abri de l'air, car celui-ci les oxyde. Il ne leur a pas été attribué de formule.

Séléniate de bioxyde de tellure. — L'acide sélénique se combine comme l'acide sulfurique avec le bioxyde de tellure. Le produit, obtenu dans les mêmes conditions que le sulfate, correspond à la même formule, mais il est un peu moins blanc. Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur. (Metzner).

R. METZNER,

Maître de Conférences à l'Université de Dijon.

[R. METZNER.]

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DE L'OXYGÈNE

Déjà, en 1828 ⁽¹⁾, Dumas faisait remarquer les grandes analogies que présentent le soufre, corps simple connu depuis longtemps, et le sélénium découvert par Berzélius en 1817. L'un et l'autre se combinent avec l'hydrogène de manière que : « 1/2 atome s'unissant à 1 atome d'hydrogène forme 1 atome d'un acide ». Ce que nous exprimons aujourd'hui en disant que ces deux corps sont divalents. « L'oxygène, ajoutait Dumas, ne ressemble absolument à aucun des corps non métalliques. Celui dont il se rapproche le plus est le soufre. » Et la principale raison qui le détermine à réunir ces deux corps simples, malgré des différences importantes, est celle-ci : « 1/2 atome d'oxygène et 1 atome d'hydrogène forment 1 atome d'eau ». Sans doute l'eau est un composé « essentiellement indifférent », mais ce rapport de combinaison en volume : 1/2, 1 et 1, qui ne se retrouve pour aucun autre corps simple non métallique (ou du moins considéré comme tel par Dumas), crée entre le soufre, le sélénium et l'oxygène un lien de parenté étroit qui doit les faire placer dans la même famille.

Ces trois corps simples sont divalents. Et cette vue générale est restée dans la science depuis trois quarts de siècle. Cependant Dumas, pour mieux marquer certaines différences qui éloignent l'oxygène des deux autres éléments, les énumère dans l'ordre suivant : sélénium, soufre, appendice : oxygène.

Quant au tellure, il le considère comme un métal, et c'était aussi l'avis de Berzélius. Il fallut longtemps pour renoncer à cette idée que l'éclat métallique ou non métallique était une propriété fondamentale. En réalité, le tellure est un métalloïde divalent à peu près au même titre que les trois autres, et la 2^e famille des métalloïdes comprend aujourd'hui, sans contestation, les quatre éléments divalents suivants : oxygène, soufre, sélénium, tellure, rangés dans l'ordre croissant des poids atomiques ⁽²⁾.

16	52,06	79,1	127,6
ou 15,88	51,82	78,51	126,64

La classification de Mendéléeff fait figurer ensemble ces quatre métalloïdes divalents. Elle y place aussi le molybdène (96) et le tungstène (184) qui ont été rapprochés des premiers, et aussi le chrome (52,1) et l'uranium (239,5) qui possèdent cependant des caractères métalliques bien tranchés.

Nous bornant aux quatre métalloïdes qui font sans aucun doute partie de la 2^e famille : oxygène, soufre, sélénium, tellure, nous examinerons

⁽¹⁾ Traité de chimie appliquée aux arts. Introduction, p. 75 à 77.

⁽²⁾ Par rapport à H = 1.

successivement leurs analogies et leurs différences aux points de vue suivants : 1° Valence; 2° État naturel; 3° Propriétés physiques; 4° Combinaisons avec l'hydrogène; 5° Combinaisons avec les métaux; 6° Combinaisons avec les métalloïdes.

1° Valence. — C'est la base même de cette classification, depuis Dumas. Ces corps sont divalents, c'est-à-dire que 1 atome (ou 1 vol.) de chacun d'eux à l'état de vapeur s'unit au plus à 2 atomes (ou 2 vol.) d'hydrogène pour former un hydrure saturé. De plus, cet hydrure saturé occupe à l'état gazeux deux volumes. Cependant, si ce degré de valence est constant pour les combinaisons hydrogénées, il a fallu bientôt admettre que, vis-à-vis d'autres éléments, la valence de ces corps peut être d'un degré plus élevé. Ainsi les halogènes donnent des composés :

S Cl⁴ Se Cl⁴ Se Br⁴ Se I⁴ Te Cl⁴ Te I⁴

Moissan et Lebeau⁽¹⁾ ont même préparé un composé de formule SF⁶.

La formule de l'oxyde de carbone CO ne peut s'écrire qu'en supposant l'oxygène tétravalent (ou bien le carbone divalent), et celle de l'oxyde azotique AzO semble indiquer que l'oxygène y est trivalent (ou l'azote divalent).

Enfin, beaucoup de chimistes inclinent à penser que l'oxygène est tétravalent dans l'ozone, dans l'eau oxygénée et plusieurs autres composés suroxydés. Dans l'eau elle-même, il doit en être ainsi si l'on veut comprendre la constitution des hydrates salins.

Ainsi, et sans même sortir du domaine des faits, il est certain que si la divalence est la règle habituelle pour la 2^e famille, ces métalloïdes peuvent acquérir un degré de valence plus élevé dans certaines combinaisons.

2° État naturel. — Ici, nous rencontrons une opposition bien nette entre l'oxygène et les trois autres métalloïdes. L'oxygène se rencontre naturellement soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison et, dans ce dernier cas, il n'est jamais associé avec les autres. Le soufre et le sélénium sont souvent associés sous forme de sulfures ou de sélénures métalliques. Les tellures peuvent être mélangés avec des sulfures. En outre, il y a généralement isomorphisme entre les sulfures et les sélénures des mêmes métaux.

3° Propriétés physiques. — Le tableau suivant résume les principaux caractères physiques :

	O	S	Se	Te
P. A.	16	52,06	79,4	127,6
DV.	1,105	2,22	5,60	9,08
Dsol.	1,12	1,98 à 2,07	4,8	6,2
V. A.	14,2	15,7	16,4	20,4
P. F.	—240°	113°	250°	450° environ.
P. E.	—182°	446°	690°	rouge vif (900°?)

(1) C. R. 130-865-1900.

Ainsi, lorsqu'on écrit les noms de ces quatre éléments dans l'ordre croissant des poids atomiques, la plupart des autres propriétés varient régulièrement et dans le même ordre de l'un à l'autre.

La densité gazeuse (normale) croît même proportionnellement au poids atomique, ce qui tient à ce que les densités gazeuses sont toujours des nombres proportionnels et à ce que les métalloïdes divalents sont tous diatomiques.

Les densités à l'état solide D_s (ou liquide) augmentent aussi de la même manière, quoique moins régulièrement. Il en résulte que le volume atomique VA. est sensiblement constant. Cependant le tellure (VA. = 20,4) s'écarte un peu des autres à ce point de vue.

Les points de fusion et d'ébullition s'élèvent aussi de l'oxygène au tellure, mais ici c'est l'oxygène qui se différencie le plus des trois autres.

Les spectres secondaires qu'ils fournissent sont assez semblables, sauf la couleur des raies. Les raies principales se rapprochent du rouge et s'éloignent du violet à mesure que le poids atomique augmente, ce qui paraît être une relation assez générale. Mais ce n'est que si l'on emploie un condensateur et de fortes étincelles que l'on obtient ces spectres de lignes avec le soufre, le sélénium et le tellure; dans les autres cas, on a des spectres primaires de bandes qui ne présentent pas de grandes analogies. Seul, l'oxygène donne toujours le spectre secondaire de lignes, et, à ce point de vue encore, s'écarte nettement des trois autres.

À l'état solide, les trois derniers métalloïdes présentent des formes allotropiques différentes. Le soufre est trimorphe et donne, en outre, plusieurs variétés amorphes; le sélénium peut être cristallisé ou amorphe, et ses cristaux sont noirs ou rouges, solubles ou insolubles dans le sulfure de carbone. Le tellure est cristallisé ou amorphe. Quant à l'oxygène, on ne connaît pas sa forme cristalline.

Il y a donc à noter, pour les trois derniers métalloïdes, une tendance marquée à l'allotropie dans l'état solide. Mais, tandis que le soufre et le sélénium peuvent cristalliser tous les deux dans le système orthorhombique, les cristaux de tellure sont toujours rhomboédriques et d'un angle de $86^{\circ}57'$ qui est presque le même que celui du phosphore violet, de l'antimoine, de l'arsenic et du bismuth. Il y a là tout à la fois une différence et un rapprochement inattendus ⁽¹⁾.

À l'état de vapeur, le soufre a une densité plus grande que la densité théorique (2,22) aux températures basses. Sa molécule serait S^8 au point d'ébullition, S^6 à 500° , et elle ne devient S^2 qu'à partir de 1000° environ. Le sélénium paraît avoir des molécules Se^3 vers 860° et n'exister à l'état de Se^2 qu'à 1400° . Quant à l'oxygène, on connaît bien sa modification polymérisée qui est l'ozone O^3 .

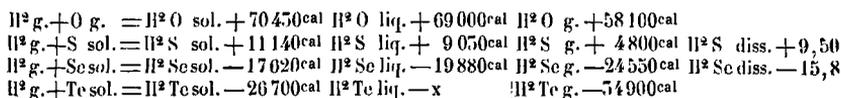
(1) On pourrait peut-être rapprocher de cette observation les recherches de Marignac sur l'isomorphisme de certains composés du tungstène (2^e famille), du niobium (5^e famille) et du titane (4^e famille). Tout ceci nous montre combien nos classifications sont peu naturelles.

On sait enfin que le soufre fondu présente des propriétés physiques assez différentes suivant la température. On peut donc retenir, comme analogie générale, dans cette famille, la faculté de présenter une complication moléculaire variable suivant les circonstances sous les trois états.

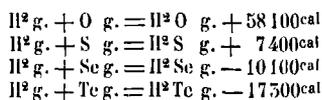
4° **Combinaisons avec l'hydrogène.** — Bien qu'il existe certaines analogies entre l'eau oxygénée et le polysulfure d'hydrogène, nous n'examinerons que les hydrures saturés :



La stabilité de ces quatre composés est assez différente :

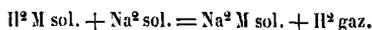


et, si l'on voulait rapporter ces données à l'état gazeux (1) :

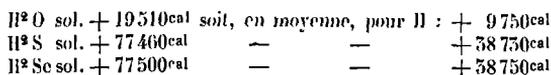


ces tableaux montrent bien la stabilité exceptionnelle de l'eau, et les analogies des trois autres hydracides.

Ces quatre hydrures sont tous formés par l'union de 2 volumes d'hydrogène et d'un seul volume d'oxygène avec contraction d'un tiers. Ce sont, d'ailleurs, des acides véritables, bien que leur acidité soit très faible; et, à ce point de vue, l'eau possède encore des propriétés exceptionnelles. Pour apprécier cette acidité relative, on peut comparer la valeur thermique des réactions :



ce qui dégage respectivement, pour les trois premiers hydracides (2) :



L'identité des deux derniers nombres est extrêmement frappante, aussi bien que la valeur beaucoup plus faible que donne l'eau. Si l'on compare ces résultats, avec ceux fournis par les acides minéraux les plus énergiques :



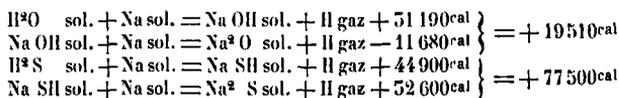
et même par les acides acétique et formique (+ 50000 cal. environ), on voit qu'il s'agit ici d'une acidité moyenne beaucoup plus faible, tout à

(1) Dans ces tableaux et dans les suivants, la chaleur de liquéfaction moléculaire L est calculée d'après les tensions de vapeurs, et la chaleur de solidification totale L + S d'une molécule gazeuse d'après la relation $\frac{L+S}{T} = 50$.

(2) Les données nécessaires manquent pour l'hydrogène telluré.

fait comparable pour H^2S et H^2Se à celle des phénols qui conduisent précisément à + 59 cal. L'eau aurait même une acidité moyenne plus faible encore (+ 9,75), moindre que celle de l'ammoniac. Mais on peut pousser encore plus loin cette analyse, et se demander si ces composés sont des diacides véritables.

Les données connues ne permettent de répondre à cette question que pour l'eau et l'hydrogène sulfuré :



Ainsi, pour chacun de ces deux hydrures, les deux atomes d'hydrogène ne paraissent pas avoir la même acidité. Ce fait en lui-même ne prouve pas que la molécule n'est pas symétrique, car il se produit pour les diacides les mieux caractérisés, tels que SO^2H^2 , $(\text{CO}^2-\text{OH})^2$, etc. Mais ce qu'il y a de particulier ici c'est que, tandis que la différence 44,9 — 52,6 ne dépasse pas celle qu'on obtient avec les diacides, l'eau donne au contraire un écart énorme : 51,19 + 11,68, soit 42^{cal},87 qui rend tout à fait impossible l'hypothèse d'une constitution symétrique.

En réalité, les deux atomes d'hydrogène de H^2S jouent le même rôle et sont sans doute également acides, ce qu'on peut exprimer par la formule : $\text{H}-\text{S}-\text{H}$. C'est un composé symétrique, un véritable diacide, d'une acidité double voisine de celle des phénols. L'eau contient au contraire un hydrogène qui possède une acidité voisine de celle des alcools (+ 51,19), et un autre atome d'hydrogène qui ne possède plus aucune acidité; ce qu'on peut exprimer par la notation usuelle $\text{H}-\text{OH}$, très différente de la première. C'est un composé asymétrique; il est mono-acide.

Ces analogies et ces différences vont s'accuser encore par l'examen de quelques propriétés physiques des quatre hydrures :

	H^2O	H^2S	H^2Se	H^2Te
P.M. (Poids moléculaire).	18	34	81	129
T Température absolue d'ébullition sous la pression atmosphérique.	575 ^o	211 ^o ,4	251 ^o	275 ^o
Tc Température critique	658 ^o	575 ^o ,2	410 ^o	?
T	0,585	0,566	0,564	?
Tc				
Pe Pression critique.	200 ^{atm}	92 ^{atm}	91 ^{atm}	?
T' Température absolue de fusion.	275 ^o	187 ^o	209 ^o	225 ^o
D Densité liquide à T.	0,958	0,87	2,12	2,57
$\frac{\text{PM}}{\text{D}}$ Volume moléculaire à T.	18,8	59,08	58,20	50,20
L Chaleur moléculaire de liquéfaction.	9650 ^{cal}	4250 ^{cal}	4670 ^{cal}	?
L				
$\frac{\text{L}}{\text{T}}$ (Relation de Trouton).	25,90	20,01	20,21	?
C Chaleur de formation de l'hydrate.	»	16740 ^{cal}	16820 ^{cal}	? ⁽¹⁾
Formule de l'hydrate.	»	$\text{H}^2\text{S} + 6 \text{H}^2\text{O}$	$\text{H}^2\text{Se} + 6 \text{H}^2\text{O}$?

(1) L'hydrogène telluré ne paraît pas former d'hydrate aussi facilement que H^2S et H^2Se .

	H ² O	H ² S	H ² Se	H ² Te
t Température absolue pour laquelle l'hydrate a une tension de 760 ^{mm} .	»	275 ^o ,55	281 ^o	?
t' Température critique de l'hydrate.	»	505 ^o	505 ^o	?
S Solubilité du gaz dans	$\left\{ \begin{array}{l} \text{à } + 4^{\circ} \\ \text{à } + 9^{\circ},65 \\ \text{à } + 15^{\circ},2 \\ \text{à } + 22^{\circ},5 \end{array} \right.$	»	5 ^{vol} ,04	5 ^{vol} ,77
		»	5 ^{vol} ,60	5 ^{vol} ,45
		»	5 ^{vol} ,55	5 ^{vol} ,51
		»	2 ^{vol} ,75	2 ^{vol} ,70
L+S(Calculé)	11 190 ^{cal} (¹)	6 542 ^{cal}	6 950 ^{cal}	8 190 ^{cal}

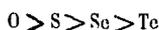
Ainsi, pour H²S et H²Se, les analogies se poursuivent aussi loin qu'on peut l'imaginer tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique. L'hydrogène telluré s'écarte déjà notablement de ses deux voisins. Quant à l'eau, sa constitution spéciale apparaît encore dans le tableau précédent. Il est vrai qu'au point de vue physique ses propriétés anormales peuvent s'expliquer en partie par son association moléculaire à l'état liquide; mais cette faculté d'avoir des molécules liquides associées paraît générale précisément pour les corps qui contiennent le groupement OH et possèdent une faible masse moléculaire; elle serait donc ici encore une conséquence de sa constitution dissymétrique.

5^o **Combinaisons avec les métaux.** — C'est encore le tableau des chaleurs de formation de ces combinaisons qui va nous guider dans nos comparaisons :

	O gaz.	S gaz.	Se gaz.	Te gaz.
Na ²	+ 90 000 ^{cal}	+ 91 000 ^{cal}	+ 74 240 ^{cal}	»
Ca	+ 152 000 ^{cal}	+ 94 600 ^{cal}	+ 75 440 ^{cal}	»
Mg	+ 145 800 ^{cal}	+ 82 200 ^{cal}	»	»
Pb	+ 51 000 ^{cal}	+ 20 400 ^{cal}	+ 27 440 ^{cal}	+ 29 000 ^{cal}
Ag ²	+ 7 000 ^{cal}	+ 5 600 ^{cal}	+ 16 840 ^{cal}	»

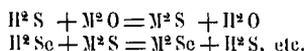
On voit que, malgré certaines irrégularités, les nombres diminuent en général, pour le même métal, lorsque le poids atomique du métalloïde augmente, mais beaucoup moins vite que pour les hydrures.

Il en résulte qu'en général on aura :



c'est-à-dire que l'oxygène déplacera le soufre des sulfures, celui-ci le sélénium des séléniures, etc.

Au contraire on aura presque toujours :



parce que l'écart qui existe entre la stabilité de deux hydracides est plus grand que celui que donnent les combinaisons métalliques correspondantes.

A cet égard, l'oxygène paraît assez analogue aux autres éléments de sa famille. Il s'en rapproche encore par la faculté qu'il possède de donner des sels doubles (oxydes salins, sulfo-sels, sélénio-sels, etc.). Cependant,

(¹) Trouvé directement : 11 090^{cal}.

il y a souvent isomorphisme entre les sulfures et sélénures du même métal, tandis qu'on n'observe rien d'analogue avec les oxydes.

6° Combinaisons avec les métalloïdes. — L'oxygène jusqu'ici n'a pas été combiné au fluor et ne donne avec les autres halogènes que des composés presque tous peu stables, tandis que le soufre, le sélénium et le tellure se combinent facilement avec tous les halogènes.

L'oxygène a une grande affinité pour le soufre, le sélénium et le tellure, tandis que ceux-ci en ont peu l'un pour l'autre. Les oxydes des trois derniers métalloïdes présentent de grandes analogies qui vont même jusqu'à l'isomorphisme.

L'oxygène a une grande affinité pour les métalloïdes de la 5^e famille (à part l'azote); le soufre, le sélénium et le tellure réagissent moins vivement.

Enfin l'oxygène donne, avec tous les métalloïdes de la 4^e famille, des combinaisons très stables, alors que les réactions, fournies par les trois autres métalloïdes, sont endothermiques.

En résumé, la comparaison des propriétés physiques et chimiques de ces quatre corps simples confirme absolument les idées de Dumas.

Ce sont des éléments diatomiques et habituellement divalents, et c'est pourquoi ils constituent une famille. Physiquement et chimiquement le soufre et le sélénium sont aussi semblables que peuvent l'être deux substances différentes; ils sont aussi voisins l'un de l'autre que le chlore est voisin du brome. Le tellure s'en écarte déjà un peu, comme l'iode lui aussi s'écarte du chlore et du brome.

Quant à l'oxygène, il joue ici le même rôle que le fluor dans la première famille, et s'éloigne notablement des trois autres. Au point de vue physique, il n'y a que des différences à signaler pour les propriétés qui nous paraissent les plus fondamentales, et cela aussi bien pour l'oxygène lui-même que pour son hydrure saturé. Au point de vue chimique, en dehors de la divalence habituelle, il n'y a guère que les combinaisons métalliques qui semblent rapprocher l'oxygène de ses voisins. Ceux-ci ont, pour les métalloïdes, une affinité qui décroît lorsque la valence de l'autre métalloïde augmente, tandis que l'oxygène s'unit plus volontiers aux métalloïdes polyvalents.

DE FORCRAND,

Correspondant de l'Institut,
Professeur à l'Université de Montpellier.

AZOTE $\Lambda z = 14,04$

État naturel. — L'azote est un élément que l'on rencontre dans les trois règnes de la nature.

Dans le règne minéral, il se trouve à l'état libre ou à l'état combiné soit minéral, soit organique.

A l'état libre, il constitue environ les quatre cinquièmes de l'air atmosphérique (Lavoisier⁽¹⁾, Scheele⁽²⁾, Priestley⁽³⁾, Cavendish⁽⁴⁾). V. Regnault, par une méthode eudiométrique rigoureuse, puis Dumas et Boussingault⁽⁵⁾, Léwy à Copenhague, Stas à Bruxelles, Marignac à Genève avec la méthode par pesées, ont repris ces expériences et ont trouvé, comme teneur d'azote dans l'atmosphère, les chiffres suivants :

V. REGNAULT.		DUMAS ET BOUSSINGAULT.		LÉWY.	STAS.	MARIGNAC.
En volume.	En poids.	En volume.	En poids.	En poids.	En poids.	En poids.
79,07 %	76,87 %	79,20 %	77,00 %	77,002 %	76,900 %	77,010 %

L'azote existe également à l'état de solution dans les eaux météoriques et dans les eaux courantes ou dormantes ; c'est, d'ailleurs, grâce au contact de ces eaux avec l'air, que l'on y trouve une certaine quantité d'azote.

Depuis la belle découverte de Ramsay et de lord Rayleigh⁽⁷⁾, il convient de modifier les chiffres d'azote trouvés, puisque dans l'air, à côté de l'azote, et possédant des affinités négatives encore plus fortes que celles de ce gaz, ils ont trouvé divers éléments nouveaux : argon, krypton, néon, xénon, qui, jusque-là, avaient été comptés comme azote. Les différents coefficients, relatifs aux nouveaux gaz, ne sont pas encore suffisamment bien déterminés pour préciser dans quelles proportions exactes ils interviennent pour modifier les quantités d'azote trouvées jusque-là en dissolution dans l'eau.

Dans les eaux exposées librement à l'air, l'azote se dissolvant avec son coefficient de solubilité propre et en raison de la tension qu'il possède dans l'atmosphère, constituera, dans les conditions habituelles, 65,59 pour 100 des gaz dissous dans l'eau.

(1) LAVOISIER. Traité élémentaire de chimie. — (2) SCHEELÉ. Chemical Treatise on Air and Fire 1777. — (3) PRIESTLEY. Experiments and observations on different kind of air. 2^e édit. 1776. — (4) CAVENDISH. Expériences sur l'air, 1783. — (5) DUMAS et BOUSSINGAULT. C. R. 12-1006-1841. — (7) RAMSAY. Les gaz de l'atmosphère. C. Naud, éditeur. Paris, 1898. — (8) CH. BOUCHARD, B.

Presque toutes les eaux minérales renferment aussi des gaz en dissolution; ces gaz, de nature extrêmement différente, suivant leur origine et suivant la composition des terrains traversés par les eaux, contiennent très souvent une certaine quantité d'azote. C'est ainsi que, dans les azoades, eaux minérales des Pyrénées, on trouve l'azote mélangé à une petite quantité d'argon et d'hélium comme Bouchard l'a indiqué le premier ⁽⁸⁾, (Troost et Ouvrard)⁽⁹⁾. Il en est de même pour la source de Maizières, dans la Côte-d'Or (Moureu) ⁽¹⁰⁾ (F. Parmentier et A. Hurion)⁽¹¹⁾ et pour celle de la grotte à Luchon (Moissan).

Les gaz, dégagés pendant toute la durée des phénomènes volcaniques, renferment aussi une certaine proportion d'azote (Bunsen, Moissan). Cette production a été regardée par Moissan ^(11a), puis par Armand Gautier ⁽¹²⁾ comme produite par la décomposition d'azotures qui se trouvent au sein des roches ignées.

Enfin l'azote fait partie des gaz dégagés dans les mines de houille en même temps que le grisou, et se rencontre aussi dans l'atmosphère de la terre arable (Mallard et Le Chatelier, Boussingault).

L'azote combiné, à l'état inorganique, se retrouve dans un certain nombre de minéraux, notamment dans les nitrates : azotates de potassium ou de sodium (du Pérou) et les sels ammoniacaux; de plus, on constate la présence des nitrates dans tous les endroits humides et alcalins où sont déposées des matières azotées, la transformation en nitrates ayant lieu sous l'influence des ferments nitrificateurs. L'eau de pluie en contient aussi une certaine quantité sous forme de nitrate d'ammoniaque qui existe primitivement dans l'atmosphère (Boussingault)⁽¹³⁾.

Quant aux sels ammoniacaux, on les rencontre principalement dans les sables de la Cyrénaïque d'où on les extrayait autrefois.

Les sels ammoniacaux et les nitrates existent aussi en plus ou moins grande quantité dans la terre arable, les premiers, provenant de la décomposition des matières azotées du sol, et les derniers étant produits par la nitrification de l'ammoniaque.

L'azote combiné organique fait partie intégrante d'un certain nombre de minéraux, même lorsqu'ils sont très bien cristallisés (Delesse ⁽¹⁴⁾). Enfin tous les corps organisés, fossiles animaux ou végétaux, renferment une grande proportion d'azote.

Les houilles contiennent environ 1 à 2,5 pour 100 d'azote organique combiné et les anthracites au-dessous de 1 pour 100.

Dans le règne végétal, on retrouve l'azote sous les trois états que nous venons de signaler.

A l'état libre, il fait partie de l'atmosphère intérieure des tissus végé-

Soc. Ch. (5)-13-1013-1895. — ⁽⁹⁾ TROOST et OUVRARD. B. Soc. Ch. (5)-15-576-1896. — ⁽¹⁰⁾ CH. MOUREU. B. Soc. Ch. (5)-15-5 et 626-1896. — ⁽¹¹⁾ F. PARMENTIER et A. HURION. C. R. 130-1190-1900. — ^(11a) MOISSAN. C. R. 135-1278-1902. — ^(11b) MOISSAN. Le Four électrique. 373-1897. — ⁽¹²⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-25-405-1901; B. Soc. Ch. (5)-25-537-1901. — ⁽¹³⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (3)-39-257-1855; 40-129-1854. — ⁽¹⁴⁾ DELESSE.

taux d'où l'on peut l'extraire par le vide. A l'état combiné minéral, il existe surtout à l'état de nitrates dont la présence a été constatée universellement dans les plantes (Berthelot et André)⁽¹⁶⁾. Les betteraves, le sorgho les emmagasinent parfois en si grandes quantités qu'ils peuvent causer des accidents toxiques quand on donne ces plantes comme nourriture aux bestiaux (Barral, Ladureau, Delhérain, Meunier)⁽¹⁷⁻²⁰⁾. Leur existence peut être démontrée dans certains végétaux, tels que l'ortie, en faisant baigner ce végétal dans une solution d'un sel de cinchonamine qui, se transformant en divers points en nitrate de cinchonamine, cristallise sur le tissu végétal même (Arnaud)⁽²¹⁾.

C'est à l'état combiné organique que l'azote intervient surtout dans la constitution des plantes (Fourcroy)⁽²²⁾; il entre pour 16 centièmes environ dans la formule de tous les albuminoïdes végétaux; il existe dans la composition de l'asparagine, « forme de voyage » de ces mêmes albuminoïdes et dans celle de divers produits spéciaux élaborés par divers types végétaux, tels que les alcaloïdes et certains glucosides.

Dans le règne animal, l'azote libre a été signalé, depuis longtemps, par Fourcroy⁽²³⁾ dans la vessie natatoire des poissons; on l'a retrouvé plus récemment dans le sang et dans les gaz intestinaux.

Sa présence, à l'état combiné minéral, est plus problématique; cependant, d'après Bence-Jones⁽²⁴⁾, il se forme constamment de l'acide azotique dans l'économie animale, soit par la combustion des matières organiques azotées, soit par celle de l'azote même qui pénètre avec l'oxygène dans la circulation.

L'azote combiné organique forme, par contre, une importante partie des albuminoïdes entrant dans la constitution de tous les tissus animaux: muscles, sang, lymph, lait, œuf, etc.; il existe aussi dans les produits de transformation de ces albuminoïdes, peptones et autres, et dans les produits de désassimilation de l'organisme animal: urée, acides urique et hippurique, créatine et créatinine, ptomaines, etc.

Historique. — La découverte de l'azote est liée à celle de l'oxygène et à celle de la véritable nature de l'air, car c'est, en effet, de l'atmosphère qu'on a tout d'abord retiré ce gaz. Dans la seconde moitié du xvii^e siècle, Bayle⁽²⁵⁻²⁶⁾ avait montré qu'une flamme s'éteint plus rapidement dans le « vide » que dans l'air. En 1674, J. Mayow⁽²⁷⁾ discuta cette expérience en faisant remarquer que l'air comburant ne constitue pas la totalité de l'air ordinaire, car une chandelle s'éteint dans l'air confiné dans une cloche

C. R. 51-286 et 405-1860. — (16) BERTHELOT et ANDRÉ. An. Ch. Ph. (6)-8-5-1886. — (17) BARRAL. C. R. 47-1084-1858. — (18) LADUREAU. Annales agronomiques 4-538-1878. — (19) DELHÉRAIN. Annales agronomiques 16-544-1890. — (20) F. MEUNIER. Annales agronomiques 7-75-1881. — (21) ARNAUD. C. R. 98-1488-1884. — (22) DE FOURCROY. An. Ch. Ph. (1)-3-252-1789. — (23) DE FOURCROY. An. Ch. Ph. (1)-1-47-1789. — (24) BENCE-JONES. An. Ch. Ph. (5)-35-176-1852. — (25) HOFFER. Histoire de la climie 2-152. — (26) BAYLE. Memoirs for a general history of air. Édition 3-126-1725. — (27) MAYOW. Tractatus quinque medico-physici, quorum primus, agi de sal nitro et spiritu nitro aëro; secundus, de respiratione; tertius, de respiratione fœtus in utero et ovo; quartus, de motu musculari et spiritibus animalibus; ultimus, de rachit-

alors qu'elle contient encore une notable quantité d'air, mais celui-ci a perdu en partie son élasticité, autrement dit, il a diminué de volume.

En 1772, Rutherford⁽²⁸⁾ isole l'azote; il enlevait l'oxygène d'une certaine quantité d'air au moyen d'un corps combustible en combustion, charbon, phosphore ou chandelle, puis l'acide carbonique produit, par un alcali ou par de la chaux; le résidu était de l'azote. Ce gaz, quoique incombustible, était désigné par lui sous le nom d'air phlogistique, erreur partagée par Priestley qui, lui aussi, avait obtenu l'azote, peut-être même avant Rutherford, car il parle la même année du gaz qui reste après une combustion dans l'air et l'absorption de l'air fixe (acide carbonique) produit.

Etudiant ce corps, Rutherford⁽²⁸⁾, Priestley et Scheele avaient reconnu qu'il était irrespirable; mais la théorie du phlogistique, étant donnée la façon dont le nouveau gaz était obtenu, les empêcha de reconnaître la véritable nature du résidu aérien. C'est à Lavoisier⁽²⁹⁾ qu'était réservée cette belle découverte.

Ses expériences sur la formation des « chaux » le conduisaient à affirmer que « le principe qui s'unit aux métaux, pendant leur calcination, qui en augmente le poids et les constitue à l'état de chaux, n'est autre que la portion de l'air la plus salubre et la plus pure ». Plus tard, il réalisa la fameuse expérience demeurée classique : l'absorption de l'air vital par le mercure avec production d'un résidu, l'azote, puis la régénération de l'air vital par l'action de la chaleur sur la chaux de mercure. Il compléta cette analyse de l'air par une synthèse effectuée en mélangeant à la mofette une certaine quantité d'air vital, régénéré de la chaux de mercure en proportions correspondantes à celles fournies par l'analyse. (Voir aussi l'article *Air*.)

Jusqu'à ces dernières années, l'azote retiré de l'atmosphère, par élimination des gaz accidentels et absorption de l'oxygène, était considéré comme pur; Cavendish⁽³⁰⁾ y avait cependant soupçonné la présence d'un autre corps. En 1894, Rayleigh et Ramsay⁽⁷⁾ y démontrèrent l'existence, en petite quantité, d'un nouveau gaz, l'argon, dont la découverte fut suivie de celle de trois autres éléments : krypton, néon, xénon, qui souillaient l'azote atmosphérique et qui, tous, possédaient des propriétés négatives qui avaient, jusqu'alors, caché leur existence. L'étude de ces corps se trouve à l'article *Gaz de l'air*.

Le seul azote pur que l'on ait pu étudier jusqu'alors était donc l'azote obtenu par voie de réactions chimiques. Scheele et Berthollet avaient constaté qu'il s'en dégageait par action du soi-disant « acide muriatique oxygéné » (chlore) sur l'ammoniacque, et Fourcroy⁽³¹⁾ appliqua ce fait à la préparation de l'azote chimique (Kopp)⁽³²⁾.

l'ide; 1674. — (28) RUTHERFORD. *Dissertatio inauguralis de aere fixo dicto aut mephitico*. Edimbourg, 1772. — (29) LAVOISIER. *Traité élémentaire de chimie*. Guehet, libraire, Paris, 2 vol. in-8°, 1789. — (30) CAVENDISH. *Ph. T. Roy. Soc.* 78-271. — (31) DE FOURCROY. *An. Ch. Ph.* (1)-1-47-1789. — (31a) MOISSAN. *An. Ph. Ch.* (5)-25-401-1882. — (32) KOPP. *Gesch. d. Chem.*

Préparation. — Les procédés les plus simples consistent à priver l'air de son oxygène par différents procédés que nous allons examiner ; mais nous rappelons que, dans ce cas, l'azote obtenu est toujours souillé d'une certaine quantité des nouveaux gaz de l'air : argon, néon, krypton, xénon, qu'il est impossible d'enlever, étant données leurs réactions négatives. *L'absorption de l'oxygène de l'atmosphère* peut se faire :

1° Au moyen du phosphore agissant à froid ou à chaud.

Cet agent peut d'ailleurs être remplacé par beaucoup d'autres substances qui, comme lui, absorbent l'oxygène à froid ; tels sont les sulfures alcalins, le sulfure de fer et l'hydrate ferreux précipité, l'acide pyrogallique en présence de la potasse, le gaz bioxyde d'azote (Fourcroy) ⁽³¹⁾ et les sels de protoxyde de chrome (Moissan) ^(31a).

2° Au moyen de cuivre en tournure agissant au rouge (Dumas et Boussingault ⁽³⁵⁾, Bunsen) ⁽³⁴⁾. Ce procédé a été l'objet d'un certain nombre de perfectionnements pratiques (Leduc) ⁽³³⁾. La préparation de l'azote par l'air traversant une colonne de cuivre chauffée est entravée lorsque le cuivre se trouve recouvert d'une couche un peu forte d'oxyde. Sidney Lupton ⁽³⁶⁾ remédie à cet inconvénient en faisant passer l'air à travers une solution saturée d'ammoniaque ; ce dernier gaz entraîné réduit alors l'oxyde de cuivre au fur et à mesure de sa formation et son azote mis en liberté s'ajoute à celui fourni par l'air. Quant au cuivre, il sert, pour ainsi dire, indéfiniment. Voir aussi Harcourt et Lupton ⁽³⁷⁾.

3° Au moyen de cuivre agissant à froid, en présence d'une solution ammoniacale (Berthelot) ⁽³⁸⁾.

Dans la plupart des cas, et en dehors des autres gaz inertes de l'air, l'azote, extrait de l'atmosphère, renferme toujours des traces d'oxygène ou des corps qui ont servi à l'absorber ; aussi divers procédés ou dispositifs ont-ils été indiqués pour la purification du gaz obtenu.

Berthelot ⁽³⁹⁾ complète la préparation précédente par la purification au moyen de la potasse qui retient l'acide azoteux et par l'acide sulfurique qui retient l'ammoniaque ; enfin un dernier flacon laveur de protochlorure de chrome absorbe les dernières traces d'oxygène.

W. Flight ⁽⁴⁰⁾ propose, pour enlever ces traces, de faire passer l'azote obtenu sur de larges surfaces d'oxyde ferreux récemment précipité. Liebig ⁽⁴¹⁾ emploie l'acide pyrogallique.

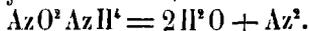
Enfin, L.-G. de Saint-Martin ⁽⁴²⁾ purifie l'azote au moyen d'un système spécial formé de deux gazomètres, le gaz passant plusieurs fois d'un gazomètre à l'autre en traversant un appareil absorbant renfermant de l'hydrosulfite de sodium. Voir aussi Brunner ⁽⁴³⁾, Dumoulin ⁽⁴⁴⁾.

3-188. — ⁽³⁵⁾ DUMAS et BOUSSINGAULT. C. R. 12-1005-1841. — ⁽³⁴⁾ BUNSEN. Gasom. methoden 1857-153. — ⁽³³⁾ LEDUC. C. R. 113-71-1891. — ⁽³⁶⁾ SIDNEY LUPTON. Chem. N. 33-90-1876. — ⁽³⁷⁾ HARCOURT et LUPTON. Ar. der Pharm. (3)-11-453-1877. — ⁽³⁸⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-13-314-1870. — ⁽³⁹⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (3)-2-645-1889. — ⁽⁴⁰⁾ W. FLIGHT. Chem. N. 45-105-1882. — ⁽⁴¹⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 77-107-1851. — ⁽⁴²⁾ L. G. DE SAINT-MARTIN. B. Soc. Ch. (2)-39-377-1885. — ⁽⁴³⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. 27-4-1855. — ⁽⁴⁴⁾ DUMOULIN. Inst. 11-1851. — ⁽⁴⁵⁾ WOLCOTT-GIBBS. Ber. Chem. Gesell. 10-1587-1877. — ⁽⁴⁶⁾ F

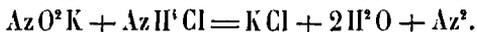
L'azote, vraiment pur et privé des autres gaz inertes de l'air, ne peut jusqu'ici s'obtenir que par des *procédés chimiques* ; ces derniers peuvent se rattacher aux trois types de réactions ci-dessous :

1° Décomposition par la chaleur de l'azotite d'ammonium cristallisé.

Ce sel, s'il est employé directement, se dédouble en eau et azote

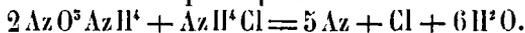


Mais comme il est assez difficile à obtenir, on le remplace souvent par un mélange d'azotite de potassium et de chlorure d'ammonium en solutions concentrées et il reste alors comme résidu du chlorure de potassium



Wolcott-Gibbs⁽⁴⁵⁾ a proposé d'ajouter au mélange de l'acide acétique et du bichromate de potassium.

2° L'azotate d'ammonium sec fournit aussi de l'azote lorsqu'on le chauffe avec du chlorure d'ammonium ; mais il se forme, en même temps, du chlore qu'il faut absorber par la potasse :



Ce procédé d'ailleurs n'est pas recommandable.

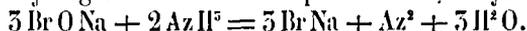
3° On peut aussi mettre en liberté l'azote des sels ammoniacaux en engageant l'hydrogène de l'ammoniaque dans certaines combinaisons, soit avec les halogènes, soit avec l'oxygène à l'état d'eau.

C'est ainsi que le chlore décompose l'ammoniaque en mettant l'azote en liberté et en donnant de l'acide chlorhydrique qui se fixe sur une autre portion d'ammoniaque (Foureroy)⁽⁵¹⁾



Il faut dans cette opération avoir soin de maintenir toujours l'ammoniaque en excès, car le chlore, en agissant sur le chlorure d'ammonium, donne naissance à du chlorure d'azote, extrêmement explosible.

On peut remplacer le chlore par un hypochlorite ou par de l'hypobromite de sodium en solution qu'on laisse tomber goutte à goutte à l'aide d'un tube à brome dans l'ammoniaque contenue dans un ballon. Dans ce cas, l'hydrogène de l'ammoniaque se trouve oxydé à l'état d'eau



Calvert⁽⁴⁶⁾ indique, pour la mise en œuvre de ce procédé, l'emploi d'hypochlorite de calcium et de sulfate d'ammoniaque. Voir aussi Anderson⁽⁴⁷⁾.

L'oxydation de l'hydrogène de l'ammoniaque peut également avoir lieu par d'autres procédés. Le bichromate d'ammonium, ou un mélange de bichromate de potassium et de sel ammoniac, produit un dégagement d'azote quand on le chauffe (Lévy⁽⁴⁸⁾, Ramon de Luna)⁽⁴⁹⁾



De même, Gatehouse⁽⁵⁰⁾ a indiqué, pour préparer l'azote, l'action du peroxyde de manganèse sur l'azotate d'ammonium ; la réaction, d'abord

C. CALVERT. C. R. 69-706-1869. — (47) ANDERSON. Ch. N. 5-246-1862. — (48) LÉVY. Pharm. Viertelj. 20-157-1871. — (49) RAMON DE LUNA. An. Ch. Ph. (5)-63-185-1865. — (50) J. W.

violente, dégage ensuite de l'azote en maintenant la température entre 180° et 200° : $4 \text{AzO}^{\text{S}} \text{AzII}^{\text{t}} + \text{MnO}^{\text{S}} = (\text{AzO}^{\text{S}})^{\text{S}} \text{Mn} + 8 \text{H}^{\text{S}}\text{O} + 6 \text{Az}$.

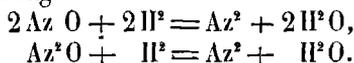
L'oxydation de l'ammoniaque peut encore se faire par l'oxyde de cuivre. En faisant passer le gaz ammoniac sur une colonne de ce corps porté au rouge, on obtient un dégagement d'azote.

Enfin, on peut aussi obtenir du gaz azote en combinant ensemble plusieurs des procédés ci-dessus indiqués ; C.-L. Jackson et J.-H. Derby⁽⁵¹⁾ ont notamment indiqué un mode de préparation de ce gaz en faisant réagir ensemble le nitrite de sodium, le nitrate d'ammonium et le bichromate de potassium au sein de l'eau ; l'azote obtenu est purifié par son passage à travers une solution alcaline et sur du cuivre réduit pour enlever les traces d'oxygène qui peuvent le souiller. Voir aussi Corenwinder⁽⁵²⁾, Knapp⁽⁵³⁾, Tichborne⁽⁵⁴⁾, Pelouze⁽⁵⁵⁾, Emmet⁽⁵⁶⁾, Maumené⁽⁵⁷⁾, Soubeiran⁽⁵⁸⁾, Gibbs⁽⁵⁹⁾.

Formation. — En dehors des différentes méthodes que nous venons de signaler, le gaz azote prend encore naissance dans un certain nombre de réactions produites, soit par voie chimique, soit par voie biologique.

Réactions chimiques. — 1° L'azote peut prendre naissance par réduction profonde des composés oxygénés de l'azote. C'est ainsi que A.-P. Lidof⁽⁶⁰⁾ a constaté sa formation par passage des gaz dégagés par l'action des acides nitrique et nitreux sur des albuminoïdes, sur du cuivre réduit par l'hydrogène et chauffé. Cl. Winkler⁽⁶¹⁾, au cours d'un travail effectué à propos des recherches de Fittica (transformation du phosphore en arsenic par l'action du phosphore rouge sur le nitrate d'ammonium), recherches qui ont été infirmées depuis, a obtenu une production d'azote dans cette réaction : $2 \text{P} + 5 \text{AzO}^{\text{S}} \text{AzII}^{\text{t}} = 2 \text{P}^{\text{O}} \text{H}^{\text{S}} + 5 \text{Az}^{\text{S}} + 7 \text{H}^{\text{S}}\text{O}$.

G. von Knorre et K. Arndt⁽⁶²⁾ ont constaté une formation d'azote par action de l'hydrogène sur le protoxyde ou le bioxyde d'azote en présence d'amianté platiné au rouge :



Winkler, en effectuant cette réaction à basse température, a provoqué en même temps la production d'une certaine quantité d'ammoniaque.

2° La décomposition de l'iodure d'azote, dans certaines conditions, fournit aussi ce dernier gaz. A. Hantzsch⁽⁶³⁾ signale que l'iodure d'azote, auquel il attribue la formule $\text{Az}^{\text{S}}\text{I}$, dissous dans les solvants organiques, se décompose avec dégagement d'azote et mise en liberté d'iode. D.

GATEHOUSE. Chem. N. 35-118-1877. — ⁽⁵¹⁾ C.-L. JACKSON et J.-H. DERBY. Am. J. Sc. 24-15-1900. — ⁽⁵²⁾ CORENWINDER. An. Ch. Ph. (5)-26-296-1849. — ⁽⁵³⁾ KNAPP. J. prakt. Chem. (2)-1-428-1870. — ⁽⁵⁴⁾ TICHBORNE. Chem. N. 59-171-1889. — ⁽⁵⁵⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (5)-2-40-1841. — ⁽⁵⁶⁾ EMMET. Am. J. Sc. 18-259-1897. — ⁽⁵⁷⁾ MAUMENÉ. C. R. 33-401-1851. — ⁽⁵⁸⁾ SOUBEIRAN. J. Pharm. 13-522-1827. — ⁽⁵⁹⁾ GIBBS. Ber. Chem. Gesell. 10-1587-1877. — ⁽⁶⁰⁾ A. P. LIDOF. J. Soc. Chim. Russe 32-275-1900. — ⁽⁶¹⁾ CL. WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 33-1695-1900. — ⁽⁶²⁾ G. VON KNORRE et K. ARNDT. Ber. Chem. Gesell. 32-2156-1899. — ⁽⁶³⁾ A. HANTZSCH. Ber. Chem. Gesell. 33-522-1900. — ⁽⁶⁴⁾ D. CHATTAWAY et K. J. P. ORTON.

Chattaway et K.-J.-P. Orton⁽⁶⁴⁾, qui attribuent à l'iodure d'azote la formule $Az^2H^3I^5$, indiquent sa décomposition par la lumière, par l'eau et par les hydrates alcalins, en azote libre et en acide iodhydrique.

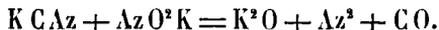
3° L'oxydation de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque provoque également un dégagement d'azote. G. von Knorre et K. Arndt⁽⁶⁵⁾ ont essayé avec succès comme agents oxydants les corps suivants : nitrates alcalins en solution acide, hydrate de peroxyde de manganèse, permanganate de potassium, mélange chromique, sulfate de cuivre, bichlorure de mercure, persulfate d'ammoniaque, eau oxygénée et acide vanadique. Seul, ce dernier réactif a donné, en même temps que l'azote, un peu de gaz protoxyde d'azote.

4° La décomposition de certains azotures peut donner aussi naissance au gaz azote.

Nous avons déjà précédemment noté la formation d'azote par calcination des roches d'origine ignée⁽¹²⁾ (Arm. Gautier). Cet auteur a aussi vérifié la production de ce gaz par action de l'eau ou des acides sur les mêmes roches⁽¹²⁾ ; il a constaté que l'influence de l'eau, aidée ou non des acides, sur les roches anciennes et particulièrement sur le granit, à des températures de 280° et au delà, provoque l'apparition des gaz volcaniques : hydrogène, acide carbonique, hydrogène sulfuré, azote, etc. Cette eau réagirait, non sur les matériaux qui forment la masse principale de la roche, mais sur les principes métalliques, silicates, azotures, carbures inclus dans ces roches.

G.-J. Fowler⁽⁶⁶⁾ a constaté aussi la formation d'azote par action du chlore sur l'azoture de fer Fe^3Az .

5° Enfin l'azote prend naissance dans un certain nombre de réactions secondaires ; nous citerons notamment l'électrolyse de l'hydrazine et de ses sels (E.-Ch. Szarvasy)⁽⁶⁷⁾ et la détonation d'un mélange de cyanure de potassium et de nitrite de potassium (G.-W von Geuns)⁽⁶⁸⁾ ; un tel mélange détone vers 450° en donnant lieu à la réaction :



Calvert⁽⁶⁹⁾ a également observé un dégagement d'azote dans l'action des hypochlorites sur les matières organiques azotées : gélatine, albumine, laine, soie, etc. ; dans ces conditions, ces substances perdent environ le tiers de leur azote total à l'état gazeux.

Réactions biologiques. — L'azote peut prendre naissance par voie biologique, soit par réduction des nitrates ou des nitrites sous l'influence de certains ferments, soit par décomposition directe des matières azotées organiques sous l'influence des microorganismes de la putréfaction.

La réduction biologique des nitrates a été constatée d'abord par Schløsing⁽⁷⁰⁾. Cette notion fut ensuite étendue et étudiée en détail par

Ann. J. Sc. 23-159 et 365 et 24-518-1900. — ⁽⁶⁵⁾ G. von KNORRE et K. ARNDT. Ber. Chem. Gesell. 33-50-1900. — ⁽⁶⁶⁾ G. J. FOWLER. J. Chem. Soc. 79-285-1901. — ⁽⁶⁷⁾ E. CH. SZARVASY. J. Chem. Soc. 77-605-1900. — ⁽⁶⁸⁾ G. W. von GEUNS. Rec. Pays-Bas 19-186-1900. — ⁽⁶⁹⁾ F. CALVERT. C. R. 74-522-1870. — ⁽⁷⁰⁾ SCHLÖSING. Contribution à l'étude de la chimie agricole.

Dehérain et Maquenne⁽⁷¹⁾ en même temps que par Gayon et Dupetit⁽⁷²⁾ qui ont établi que cette réduction est due à l'action de ferments figurés; Bréal⁽⁷³⁾, puis Wagner, ont constaté que la réduction des nitrates avait lieu même à l'air libre et qu'on trouvait les ferments dénitrificateurs dans la paille, le fumier, les excréments des animaux.

On a constaté aussi la réduction des nitrates sous l'influence d'autres ferments. L. Grimbart⁽⁷⁴⁾ a vu se dégager de l'azote à partir des nitrates dans des cultures de *Bacillus coli* et de bacilles d'Éberth; cet azote proviendrait de l'action de l'acide nitreux produit par les bactéries sur les matériaux amidés du milieu de culture. W. Ch. C. Pakes et W. H. Jollyman⁽⁷⁵⁾ ont indiqué une formation d'azote par réduction des nitrates de potassium ou d'ammonium par le *Bacillus pyocyaneus*; il se dégage en même temps de l'oxygène. Enfin E. Buchner et R. Rapp⁽⁷⁶⁾ ont vu que l'action du suc de levure sur les nitrites donne naissance à un dégagement d'azote pur.

L'azote libre est aussi un des produits de la putréfaction des matières azotées. B. E. Dietzell⁽⁷⁷⁾, étudiant la putréfaction des amines primaires, a noté la formation de leucines et d'acide azoteux libre qui, réagissant sur les amines, dégage de l'azote. Dehérain⁽⁷⁸⁾, en faisant le bilan de l'azote du fumier avant et après fermentation, a constaté une perte d'azote à l'état libre s'élevant à 15,4 pour 100 de l'azote primitif.

Propriétés physiques. — 1° Azote solide. — Wroblewski⁽⁷⁹⁾ annonça le premier la solidification possible du gaz azote sous l'influence du froid produit par la détente de l'oxygène liquéfié, qu'il estimait à -186° ; l'azote comprimé, refroidi dans l'oxygène bouillant et soumis à une faible détente, se solidifie et tombe comme de la neige en cristaux d'une dimension remarquable.

K. Olszewski⁽⁸⁰⁾ a contesté les résultats précédents; il n'a pu obtenir l'azote solide qu'en faisant éprouver une détente rapide à de l'hydrogène contenu dans un tube de verre plongé dans l'azote liquide.

Le même auteur, en soumettant de l'azote liquéfié à des pressions très faibles et dans un appareil convenablement modifié, a constaté qu'en abaissant la pression à 60 millimètres de mercure l'azote liquide commence à se solidifier en produisant une couche opaque à la surface à une température de -214° accusée par un thermomètre à hydrogène. En abaissant la pression au-dessous de 60 millimètres de mercure, l'azote se solidifie totalement en une masse neigeuse.

A. Ladenburg et C. Krügel⁽⁸¹⁾, en faisant usage d'un couple thermo-

Encyclopédie Frémy 10-161-1884. — (71) DEHÉRAIN et MAQUENNE. Annales agronomiques 9-6-1883. — (72) GAYON et DUPETIT. C. R. 95-644 et 1365-1882. — (73) BRÉAL. Annales agronomiques 18-181-1892; 22-32-1896. — (74) L. GRIMBERT. C. R. 127-1050-1898. — (75) W. CH. C. PAKES et W. H. JOLLYMAN. J. Chem. Soc. 79-322-1901. — (76) E. BUCHNER et R. RAPP. Ber. Chem. Gesell. 34-1525-1901. — (77) B. E. DIETZELL. Ber. Chem. Gesell. 15-551-1882. — (78) P. P. DEHÉRAIN. Annales agronomiques 25-401-1899. — (79) S. WROBLEWSKI. C. R. 97-1555-1885. — (80) K. OLSZEWSKI. C. R. 98-915-1884; 100-550-1885. — (81) A. LADENBURG et

électrique platine-rhodium, ont fixé, pour le point de fusion de l'azote solide la température de $-150^{\circ},5$.

2° **Azote liquide.**— Cailletet⁽⁸²⁾ a obtenu le premier l'azote liquide au moyen de son appareil classique, sous forme de gouttelettes d'un volume appréciable lorsqu'on le soumet à $+15^{\circ}$ à une pression de 200 atmosphères et qu'on le détend subitement.

S. Wroblewski et K. Olszewski⁽⁸³⁾, à l'aide d'un appareil nouveau permettant d'opérer sur des quantités relativement considérables de gaz comprimé à plusieurs centaines d'atmosphères et en employant comme réfrigérant de l'éthylène bouillant dans le vide, ont obtenu l'azote liquide en réglant la détente de manière à avoir finalement une pression de 50 atmosphères, mais ils n'ont pu le maintenir à cet état.

En comprimant l'azote à 150 atmosphères, la température étant maintenue à -156° , et en provoquant une détente brusque, les mêmes auteurs ont observé une ébullition de l'azote; en faisant une détente progressive, on obtient un liquide transparent incolore, à ménisque bien distinct, qui s'évapore rapidement.

S. Wroblewski⁽⁸⁴⁾ a déterminé le point d'ébullition de l'azote liquide au moyen d'une pile thermo-électrique et l'a fixé à $-195^{\circ},1$; Olszewski⁽⁸⁵⁾ a trouvé, pour cette constante, le chiffre $194^{\circ},4$ sous la pression d'une atmosphère. Ce dernier auteur a également déterminé la température d'ébullition de l'azote sous de faibles pressions.

Plus récemment, A. Ladenburg et C. Krügel, par la même méthode que celle citée pour la détermination du point de fusion, ont trouvé comme point d'ébullition de l'azote $-142^{\circ},8$ à $757^{\text{mm}},2$.

La densité de l'azote, à l'état liquide, rapportée à l'eau à $+4^{\circ}$, est égale à 0,455 à -146° (point critique), et à 0,866 à -205° , voisinage du point de solidification (Wroblewski)⁽⁸⁶⁾.

L. Cailletet et P. Hautefeuille⁽⁸⁷⁾, déterminant les densités de divers gaz liquéfiés en présence d'un liquide sans action chimique sur ces corps, ont trouvé, pour l'azote mélangé d'acide carbonique, des densités variant de 0,57 à 0,44.

D'après Wroblewski⁽⁸⁸⁾, l'azote liquide constituerait un des isolateurs les plus parfaits.

3° **Azote gazeux.**— L'azote est un gaz incolore, sans odeur, ni saveur.

La densité de l'azote mérite une mention spéciale; on trouvait en effet un désaccord entre la densité de l'azote chimique et celle de l'azote atmosphérique, par suite de la présence, dans ce dernier, des divers gaz inertes de l'air : argon, krypton, néon, xénon; c'est précisément en raisonnant sur ce désaccord que Lord Rayleigh et William Ramsay furent

C. KRÜGEL, Ber. Chem. Gesell. **33**-657-1900. — ⁽⁸²⁾ CAILLETET, B. Soc. Ch. (2)-**29**-410-1878. — ⁽⁸³⁾ S. WROBLEWSKI et OLSZEWSKI, C. R. **96**-1226-1140-1883; Monatsh. Chem. **4**-415-1885. — ⁽⁸⁴⁾ S. WROBLEWSKI, C. R. **98**-982-1884. — ⁽⁸⁵⁾ K. OLSZEWSKI, C. R. **99**-135-1884. — ⁽⁸⁶⁾ S. WROBLEWSKI, C. R. **102**-1010-1886. — ⁽⁸⁷⁾ L. CAILLETET et P. HAUTEFEUILLE, C. R. **92**-1086-1881. — ⁽⁸⁸⁾ S. WROBLEWSKI, C. R. **104**-160-1885. — ⁽⁸⁹⁾ RAYLEIGH et RAMSAY, Roy-

mis sur la trace de leur grande découverte. Les nombres, trouvés comparativement pour les densités de l'azote atmosphérique et de l'azote chimique, sont les suivants :

		Azote atmosph.	Azote chimiq.
Rayleigh et Ramsay ⁽⁸⁶⁾	poids du litre	1,2572	1,2505
Rayleigh ⁽⁹²⁾	densité	0,97209	0,96727
Leduc ⁽⁹⁰⁻⁹¹⁾	»	0,9720	0,9671

Berzélius et Dulong ont indiqué, comme densité de l'azote, 0,976⁽⁸⁵⁾. La densité spécifique de l'azote est de 0,7914 (J. Drugmann et W. Ramsay)⁽⁹⁴⁾.

L'azote est assez peu soluble dans l'eau; L. W. Winkler⁽⁸⁵⁾ a déterminé son coefficient de solubilité à diverses températures :

A 0°, il est de	0,02554	A 60°, il est de	0,00822
20°	0,01507	80°	0,00510
40°	0,01097	100°	0,00000

D'une façon pratique, on peut dire que l'eau absorbe 2 pour 100 de son volume d'azote à 0°; 1,6 à 10° et 1,5 à 19°.

L. Braun a mesuré les solubilités de l'azote, à diverses températures, dans des solutions diversement concentrées d'urée, d'acide propionique, de chlorure de sodium et de chlorure de baryum; il a constaté qu'il suivait les lois de Jahn.

G. Just⁽⁹⁷⁾ a aussi mesuré, à diverses températures, la solubilité du gaz azote dans 17 dissolvants organiques; il a constaté que cette solubilité était sensiblement proportionnelle dans les solvants étudiés et qu'elle croissait avec la température entre 20° et 260°.

L'alcool dissout 0 vol. 1265 d'azote à 0°.

Enfin, quoiqu'il ne s'agisse peut-être pas là d'un phénomène de dissolution, on a constaté la présence de l'azote dans les fontes, les fers et les aciers. Ce fait a été l'objet d'une discussion assez confuse au moment où il a été annoncé⁽⁹⁸⁻¹⁰²⁾.

Les expériences de Natterer, en 1854, avaient montré que, si l'on comprime l'azote de plus en plus, le produit PV, de la loi de Mariotte, diminue d'abord, passe par un minimum et croît ensuite indéfiniment. Cailletet, en 1870, était arrivé à des résultats semblables. E.-H. Amagat⁽¹⁰³⁾ a repris ces études et a déterminé la courbe de compressibilité de l'azote.

Le même auteur a déterminé la compressibilité du gaz azote jusqu'à 3000 atmosphères et a trouvé les résultats suivants à 15°⁽¹⁰⁴⁾ :

Soc. Proc. 55-540-1894. — ⁽¹⁰⁰⁾ A. LEDUC. C. R. 113-186-1891. — ⁽⁹¹⁾ A. LEDUC. C. R. 123-805-1896. — ⁽⁹²⁾ RAYLEIGH. Chem. N. 76-315-1897. — ⁽⁹³⁾ BERZÉLIUS. Traité de Chimie 1-242-1829. — ⁽⁹⁴⁾ J. DRUGMANN et W. RAMSAY. Proc. Chem. Soc. 16-172-1900. — ⁽⁹⁵⁾ L. W. WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 24-3602-1891. — ⁽⁹⁶⁾ L. BRAUN. Z. ph. Chem. 33-721-1900. — ⁽⁹⁷⁾ G. JUST. Z. ph. Chem. 37-342-1901. — ⁽⁹⁸⁾ BOUSSINGAULT, FRÉMY, BOUIS. B. Soc. Ch. (2)-3-299-1861. — ⁽⁹⁹⁾ BOUSSINGAULT. B. Soc. Ch. (2)-3-228-1861. — ⁽¹⁰⁰⁾ ULLGREN. An. Chem. Pharm. Lieb. 124-70-1862; 125-40-1863. — ⁽¹⁰¹⁾ RAMMELSBERG. Polyt. J. Dingler 168-127-1863. — ⁽¹⁰²⁾ FR. C. G. MÜLLER. Ber. Chem. Gesell. 12-93-1879; 14-6-1881. — ⁽¹⁰³⁾ E. H. AMAGAT. C. R. 95-658-1882. — ⁽¹⁰⁴⁾ E. H. AMAGAT. C. R. 107-522-1888. — ⁽¹⁰⁵⁾ CH. ANTOINX.

Atmosphères.	Volumes.	Coefficients de compressibilité correspondants.
750.	0,002262	0,000407
1000.	0,002052	
1500.	0,001765	0,000265
2000.	0,001615	0,000170
2500.	0,001515	0,000122
5000.	0,001446	0,000091

La densité réelle de l'azote, à 5000 atmosphères, calculée d'après ces expériences, est de 0,8295.

Ch. Antoine⁽¹⁰⁵⁾ a repris les calculs précédents et a trouvé que les chiffres d'Amagat devaient être légèrement modifiés. Enfin Amagat⁽¹⁰⁶⁾ a établi les isothermes relatives à l'azote aux températures de 0 à 100 et 200°, au moyen d'un appareil convenablement modifié; le tableau suivant donne les volumes occupés par un volume de gaz égal à l'unité à 0° et sous la pression normale.

Atmosphères.	0°.	99°,5.	199°,6.	Atmosphères.	0°.	99°,5.	199°,6.
100. . .	9910	»	»	700. . .	2574	2980	3589
500. . .	5786	5501	6715	900. . .	2149	2616	3085
500. . .	2780	3655	4515	1000. . .	2068	»	»

Amagat⁽¹⁰⁶⁾ a déterminé expérimentalement les dilatations de l'azote à pression constante et à volume constant; il a constaté que le coefficient de dilatation passe d'abord par un maximum, qui, à la limite, correspond à la pression pour laquelle le produit PV est minimum et que les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ sont sensiblement indépendantes de la température. L'azote semble atteindre un état limite vers lequel convergent les autres quand la température s'élève et qui est caractérisé par des valeurs de $\frac{dv}{dt}$ et de $\frac{dp}{dt}$ indépendantes de la température, les premières décroissant et les secondes augmentant régulièrement quand la pression croît.

L'indice de réfraction de l'azote est de 1,000 507 (Jamini). W. Ramsay et W. Travers⁽¹⁰⁷⁻¹⁰⁸⁾, mesurant la réfraction de ce gaz par la méthode interférentielle de Rayleigh, ont trouvé pour le pouvoir réfringent $(n-1)_D$ de l'azote, rapporté à celui de l'air, la valeur 1,0165.

Le spectre de l'azote, dans un tube de Plücker, est un spectre cannelé composé de bandes qui sont surtout brillantes dans la région violette. Lorsque la bobine est munie d'un condensateur, ce spectre fait place à un spectre secondaire de lignes (Plücker et Hittorf, Salet)⁽¹⁰⁹⁾.

Lecoq de Boisbaudran⁽¹¹⁰⁾, dans ses remarques sur le spectre de l'azote, avait conclu que le changement de ses spectres dépend plus directement des variations de température que celles de la pression.

C. R. 110-151-1890. — ⁽¹⁰⁶⁾ E. H. AMAGAT. C. R. 111-871-1890. — ⁽¹⁰⁷⁾ W. RAMSAY et W. TRAVERS. Chem. N. 77-1-1898. — ⁽¹⁰⁸⁾ W. RAMSAY et W. TRAVERS. Z. ph. Chem. 25-100-1898. — ⁽¹⁰⁹⁾ G. SALET. B. Soc. Ch. (2)-25-146-1876. — ⁽¹¹⁰⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 70-1090-

A. Schuster⁽¹¹¹⁾ a montré que l'azote ne possède qu'un spectre de lignes, l'autre spectre étant dû à un oxyde, l'azote en expérience renfermant toujours des traces d'oxygène. En effet, de l'azote, introduit dans un tube de Geissler avec du sodium et soumis à un vide de 1 à 2 millimètres, fournit, quand on fait éclater l'étincelle, un spectre de bandes, mais en chauffant le sodium, la lumière émise par le tube devient blanc bleuâtre et son spectre est un spectre de lignes.

Salet⁽¹⁰⁹⁾ avait vu qu'on peut produire un spectre cannelé avec l'azote chauffé au contact du sodium; la disparition du spectre de l'azote serait due à celle de l'azote lui-même qui serait absorbé par le sodium sous l'influence de l'effluve électrique.

Ditte⁽¹¹²⁾ a déterminé le spectre de l'étincelle d'induction dans l'azote.

En étudiant seulement la portion ultra-violette du spectre de l'azote avec une dispersion un peu forte, H. Deslandres⁽¹¹³⁾ y a reconnu trois groupes de bandes distincts :

Un premier, de λ 700 à λ 500 environ, lumineux; un second, de λ 500 environ à λ 280, à la fois lumineux et ultra-violet; un troisième, de λ 500 à λ 200, ultra-violet.

Ce dernier était dû à un oxyde, car il disparaît en enlevant les dernières traces d'oxygène. L'auteur conclut aussi que le second groupe, et peut-être aussi le premier, sont dus probablement à des composés d'azote et d'hydrogène (Voir aussi G. Séguy)⁽¹¹⁴⁾.

Propriétés chimiques. — Les affinités de l'azote sont, en général, peu énergiques.

L'azote ne se combine pas directement à l'hydrogène; mais si, dans un mélange de ces deux gaz, on fait passer l'étincelle d'induction d'une bobine de Rhumkorff, on obtient de l'ammoniac (Morren)⁽¹¹⁵⁾.

L'effluve électrique provoque aussi la condensation de l'azote et de l'hydrogène (P. et A. Thénard)⁽¹¹⁶⁾.

De même, il se produit une petite quantité d'ammoniac pendant la combustion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène en présence de l'azote, si l'hydrogène est en excès (Th. de Saussure). Ni la pression, ni la présence de la mousse de platine ne déterminent la combinaison de l'azote avec l'hydrogène.

Enfin, Berthelot a constaté la transformation de l'azote en ammoniac dans la combustion du fer et du zinc dans la bombe calorimétrique⁽¹¹⁷⁾.

Les différentes circonstances dans lesquelles l'azote se combine à l'oxygène ont été particulièrement étudiées.

Tout d'abord Schönbein⁽¹¹⁸⁾ avait annoncé que l'azote peut se combiner aux éléments de l'eau pour former du nitrite d'ammoniaque,

1870. — ⁽¹¹¹⁾ A. SCHUSTER. An. Ph. Chem. Pogg. **147**-103-1872. — ⁽¹¹²⁾ DITTE. C. R. **73**-623-738-1871. — ⁽¹¹³⁾ H. DESLANDRES. C. R. **101**-1256-1885; **103**-375-1886. — ⁽¹¹⁴⁾ G. SÉGUY. C. R. **121**-198-1895. — ⁽¹¹⁵⁾ MORREN. C. R. **48**-542-1859. — ⁽¹¹⁶⁾ P. THÉNARD et A. THÉNARD. C. R. **76**-985-1875. — ⁽¹¹⁷⁾ M. BERTHELOT. C. R. **130**-1450-1900. — ⁽¹¹⁸⁾ SCHÖNBEIN. Deut-

notamment pendant les combustions vives ou lentes. Bleier⁽¹¹⁹⁾, en faisant détoner dans un autoclave émaillé un mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène additionné d'un mélange d'azote et d'oxygène, a obtenu une certaine quantité d'acide azotique. La combustion de l'hydrogène, en présence d'air, donne naissance au même corps (Berthelot)⁽¹²⁰⁾. Le même auteur a répété⁽¹²¹⁾ les expériences sur la formation de l'azotite d'ammoniaque : l'azote pur et l'eau, soumis pendant plusieurs heures à l'action de l'effluve d'une puissante bobine, ont fourni de l'azotite d'ammoniaque, mais les faibles tensions électriques n'en produisent pas; elles ne donnent pas davantage d'acide azotique avec l'air humide. Il n'y aurait pas non plus oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis⁽¹²²⁾, contrairement aux assertions de T. Sterry Hunt⁽¹²³⁾.

L'azote ne se combine pas à l'oxygène sous l'influence des étincelles fournies par une machine de Holtz, que les gaz soient secs ou humides; mais la combinaison a lieu sous l'action de l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff (Berthelot)⁽¹²⁴⁾. Il semble se faire d'abord de l'acide azoteux gazeux qui ne se change en bioxyde d'azote que par une action plus lente.

La combinaison a lieu aussi par action de présence du platine (Hosva)⁽¹²⁵⁾. Lepel⁽¹²⁶⁾ a étudié l'oxydation de l'azote en faisant éclater l'étincelle électrique dans l'air humide; le meilleur rendement est fourni en augmentant l'intensité du courant primaire dans la bobine.

Lord Rayleigh, pour chercher à isoler l'argon, s'était du reste préoccupé de la question de rendement dans l'oxydation de l'azote de l'air par l'étincelle de façon que cette combinaison ait lieu dans le minimum de temps; cette rapidité de combinaison est aussi fonction du volume de gaz mis en expérience⁽¹²⁷⁾.

Il y a aussi formation de produits oxygénés de l'azote pendant les combustions vives et lentes. Kämmerer a constaté la production de vapeurs nitreuses pendant la combustion du magnésium à l'air⁽¹²⁸⁾. Hosva a vu que l'azote s'oxydait pendant les combustions, même par oxydation lente du fer réduit par l'hydrogène⁽¹²⁵⁻¹²⁹⁾. Berthelot avait aussi noté la fixation de l'azote pendant les oxydations lentes et avait constaté la présence de cet élément, à l'état de combinaison, dans du vieil éther oxydé⁽¹³⁰⁾.

La combinaison de l'azote et de l'oxygène peut également s'effectuer sous l'influence ou en présence d'autres éléments secondaires, intervenant dans la réaction. P. Hautefeuille et Chappuis⁽¹³¹⁾, étudiant l'action

schrift über das Ozon, octob. 1849. — ⁽¹¹⁹⁾ O. BLEIER. Ber. Chem. Gesell. **30**-1260-1897. — ⁽¹²⁰⁾ M. BERTHELOT. C. R. **130**-1662-1900. — ⁽¹²¹⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**27**-358-1877. — ⁽¹²²⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**27**-160-1877. — ⁽¹²³⁾ T. STERRY HUNT. C. R. **55**-400-1862. — ⁽¹²⁴⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**28**-482-1877. — ⁽¹²⁵⁾ L. HOSVA DE N. HOSVA. B. Soc. Ch. (3)-**2**-754-1889. — ⁽¹²⁶⁾ F. V. LEPEL. Ber. Chem. Gesell. **30**-1027-1897. — ⁽¹²⁷⁾ RAYLEIGH. J. Chem. Soc. **71**-181-1897. — ⁽¹²⁸⁾ HERMANN KÄMMERER. Ber. Chem. Gesell. **10**-1684-1877. — ⁽¹²⁹⁾ L. HOSVA DE N. HOSVA. B. Soc. Ch. (3)-**11**-272-1894. — ⁽¹³⁰⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (3)-**2**-74-1889. — ⁽¹³¹⁾ P. HAUTEFEUILLE ET CHAPPUIS. C. R. **98**-626-1884. — ⁽¹³²⁾ M. BER-

des effluves électriques sur un mélange d'oxygène et d'azote en présence de chlore, ont constaté la formation d'un dépôt blanc, déliquescent, sublimable, se décomposant à 105° avec dégagement de vapeurs rutilantes et dont la composition répondait à la formule $Az^2 Cl^2 O^{15}$ ou $2Az O^5, Cl^2 O^7$. Il y a aussi transformation de l'azote en acide azotique pendant la combustion du carbone ou du soufre en présence d'air dans la bombe calorimétrique (Berthelot)⁽¹⁵²⁾. Enfin Richard a constaté qu'une solution sulfurique d'acide persulfurique, exposée à l'air, donne, après quelque temps, les réactions de l'acide azoteux, et Traube a attribué cette action à la présence de l'eau oxygénée formée⁽¹⁵⁴⁾.

L'azote manifeste des affinités plus énergiques vis-à-vis d'un certain nombre d'éléments. Wöhler et Sainte-Claire Deville ont pu le combiner directement au titane et au silicium⁽¹⁵⁵⁻¹⁵⁶⁾. Il ne se combine avec le bore qu'au-dessus de 1000° (Moissan)^(156a). Lüdeking, dans les combustions, a caractérisé la présence de cyanogène et par suite la combinaison directe du carbone et de l'azote⁽¹⁵⁷⁾.

En dehors de la dernière classe des métalloïdes, l'azote s'unit au lithium, métal alcalin (Ouvrard)⁽¹⁵⁸⁾; l'absorption de l'azote par ce métal, pour former un azoture, a lieu même à froid (Deslandres)⁽¹⁵⁹⁾. Moissan l'a combiné de même à chaud et à froid avec le calcium. Il donne alors un azoture cristallisé $Az^2 Ca^3$ ^(159a).

La combinaison, avec le magnésium au rouge, est assez énergique et fournit un composé bien déterminé, $Az Mg^3$, qui se produit pendant la préparation même du magnésium (Sainte-Claire Deville et Caron, F. Briegleb et A. Geuther, Rossel)⁽¹⁴⁰⁻¹⁴²⁾. Dans ses recherches faites au four électrique, Moissan a démontré l'existence des azotures d'uranium, de thorium, de praséodyme et de néodyme. Matignon mit à profit l'énergie dégagée par la combinaison de l'azote et du magnésium pour obtenir, par double décomposition, les azotures des métaux rares; en faisant agir l'azote sur le mélange chauffé de l'oxyde avec du magnésium en poudre, il a pu obtenir des mélanges renfermant les combinaisons de l'azote avec le thorium, le cérium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme et le samarium⁽¹⁴⁵⁾.

Maquenne a obtenu des combinaisons de l'azote avec les métaux alcalino-terreux: baryum et strontium⁽¹⁴⁴⁾; ces corps prennent également naissance par l'action de l'azote sur les hydrures et les siliciures de baryum et de strontium (Güntz⁽¹⁴⁵⁾, Geuther)⁽¹⁴⁶⁾.

Enfin l'azote a pu être aussi combiné directement au fer et à l'alumi-

THELOT. C. R. **130**-1545-1900. — ⁽¹⁵⁴⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. **22**-1528-1889. — ⁽¹⁵²⁾ WÖHLER et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. **45**-480-1857. — ⁽¹⁵⁶⁾ WÖHLER et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. **46**-185-1858. — ^(156a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-**6**-296-1895. — ⁽¹⁵⁷⁾ CHAS. LÜDEKING. An. Chem. Pharm. Lieb. **247**-122-1888. — ⁽¹⁵⁸⁾ L. OUVRARD. C. R. **114**-120-1892. — ⁽¹⁵⁹⁾ DESLANDRES. C. R. **121**-886-1895. — ^(159a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-**18**-1899. — ⁽¹⁴⁰⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. C. R. **44**-504-1857. — ⁽¹⁴¹⁾ F. BRIEGLER et A. GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-228-1862. — ⁽¹⁴²⁾ ROSSEL. C. R. **121**-941-1895. — ⁽¹⁴⁵⁾ C. MATIGNON. C. R. **131**-857-1900. — ⁽¹⁴⁴⁾ L. MAQUENNE. C. R. **114**-25-1892; **121**-1147-1895. — ⁽¹⁴³⁾ GÜNTZ. C. R. **132**-965-1901. — ⁽¹⁴⁶⁾ A. GEUTHER. J.

nium (Rossel)⁽¹⁴²⁾, au chrome pyrophorique (G. Ferrée)⁽¹⁴⁷⁾, au cuivre (Blondlot⁽¹⁴⁸⁾, Rossel)⁽¹⁴²⁾.

Berthelot a exécuté toute une série de recherches sur la combinaison de l'azote avec les divers types de matières organiques sous l'influence de l'effluve; il a réalisé l'union de l'azote libre avec l'acétylène et a effectué ainsi la synthèse directe de l'acide cyanhydrique; il a provoqué l'absorption de l'azote libre et pur à la température ordinaire par les matières organiques : benzène, térébenthène, méthane, cellulose, dextrine, sulfure de carbone, thiophène, etc. Un certain nombre de conclusions ont été tirées de cette étude⁽¹⁴⁹⁻¹⁵⁴⁾.

Propriétés physiologiques. — En raison de son inertie en présence des agents chimiques, on pourrait supposer que l'azote a simplement pour effet de diluer l'oxygène de l'air et de lui permettre de jouer ainsi, sans exagération, le rôle important qui lui est assigné dans la nature, au point de vue aussi bien minéral qu'organique, aussi bien animal que végétal. Un examen attentif des faits montre cependant que l'azote, lui aussi, est un des grands facteurs de la vie organique. Tous les tissus animaux et végétaux contiennent en effet une notable proportion d'azote et cet élément est absolument indispensable à leur existence. Les animaux l'empruntent au règne végétal et celui-ci le puise dans la nature sous diverses formes, et notamment à l'état libre, ainsi qu'il a été établi récemment à la suite des notions nouvelles fournies par la microbiologie. Jusque-là, en effet, les résultats obtenus avaient été discordants et les discussions restaient stériles, faute de comprendre les données exactes du problème.

Tandis que Boussingault⁽¹⁵⁵⁾ niait l'intervention de l'azote gazeux dans la végétation, Georges Ville⁽¹⁵⁶⁾ l'affirmait, chacun à la suite d'expériences spécialement entreprises dans ce but. Pendant longtemps la question demeura en suspens et les savants qui s'en occupèrent partageaient tantôt l'opinion de Boussingault, comme Lawes et Gilbert⁽¹⁵⁷⁾, tantôt celle de Georges Ville comme Truchot⁽¹⁵⁸⁾, Dehérain⁽¹⁵⁹⁾ et Atwater⁽¹⁶⁰⁾. Ces auteurs, dans la fixation de l'azote sur les plantes, faisaient intervenir soit les produits humiques comme Truchot, soit les matières carbonées, comme Dehérain, soit l'électricité atmosphérique, comme Atwater. Cette dernière action a été depuis confirmée par les expériences de Berthelot⁽¹⁶¹⁾. D'autres auteurs s'étaient aussi occupés de la question sans parvenir à la résoudre⁽¹⁶²⁻¹⁶⁶⁾.

prakt. Chem. 95-424-1865. — (147) G. FERRÉE. B. Soc. Ch. (3)-25-618-1901. — (148) R. BLONDLOT. C. R. 102-210-1886. — (149) M. BERTHELOT. C. R. 129-155-1899. — (150) BERTHELOT. C. R. 67-1141-1868; B. Soc. Ch. (2)-41-446-1869. — (151) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-26-58-1876. — (152) BERTHELOT. C. R. 126-567-616-619-671-681-775-1898. — (153) BERTHELOT. C. R. 124-528-1897. — (154) BERTHELOT. C. R. 131-772-1900. — (155) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (3)-41-5-1854; 43-149-1855. — (156) G. VILLE. C. R. 38-705-725-1854; 41-987-1855; 43-145-1856. — (157) LAWES et GILBERT. Répert. Ch. appliquée 106-1858; Chem. N. (7)-127-1865. — (158) P. TRUCHOT. C. R. 81-945-1875. — (159) P. P. DEHÉRAIN. C. R. 73-1552-1871; 76-1590-1875. — (160) O. ATWATER. Ann. Chem. J.6-565-1885. — (161) M. BERTHELOT. B. Soc.

Il a enfin été établi que la fixation de l'azote était le fait d'une action microbienne; la paternité de cette découverte revient à Berthelot⁽¹⁶⁷⁻¹⁷⁵⁾ pour la fixation par le sol et à Hellriegel et Wilfarth⁽¹⁷⁶⁾ pour la fixation par les légumineuses. La terre arable fixe l'azote par l'intermédiaire des bactéries qu'elle renferme et les légumineuses sont capables de se développer sur des sols pauvres en matière azotée à condition que leurs racines se garnissent de nodosités à bactéries qui vivent en symbiose avec la plante et fixent sur elle l'azote atmosphérique. Les observations de Gautier et Drouin⁽¹⁷⁷⁻¹⁷⁹⁾, Schlœsing⁽¹⁸⁰⁾, Joulie⁽¹⁸¹⁾, Bréal⁽¹⁸²⁾ vinrent confirmer l'existence de ce phénomène dont Schlœsing fils et Laurent⁽¹⁸⁵⁾ ont donné les mesures. Enfin la fixation de l'azote a été également constatée sur les végétaux inférieurs, algues et champignons (Morren⁽¹⁸⁴⁾, Laurent⁽¹⁸⁵⁾, Schlœsing fils et Laurent⁽¹⁸⁵⁾, Bouilliac⁽¹⁸⁶⁾).

États allotropiques. — Au sujet de la nature de l'azote, Sterry Hunt avait émis l'idée que l'azote libre est le nitrile de l'acide azoteux⁽¹⁸⁷⁾.

L'azote, soumis à l'action des décharges électriques, sous une faible pression (20 millimètres), éprouve une contraction qui peut atteindre 8 ou 10 pour 100 de son volume, semblant ainsi manifester la présence d'un état allotropique. L'azote, ainsi condensé, reprend son volume primitif à 100° (J. Thomson et Threlfall).

Au moment de la découverte de l'argon, Dorochevsky⁽¹⁸⁸⁾ a pensé que ce corps constituait peut-être un état allotropique de l'azote.

II. Teudt⁽¹⁸⁹⁾ a constaté que l'air atmosphérique, chauffé sous la pression d'une atmosphère, se dilate plus que ne le voudrait la loi de Gay-Lussac; les différences atteignent, vers 400°, 2 à 5 pour 100. L'azote et l'oxygène, préparés chimiquement, ne présentent pas cette anomalie que l'auteur croit devoir attribuer à la dissociation de l'azote atmosphérique; la molécule de ce gaz serait polymérisée à un plus haut degré que l'azote chimique dont la molécule est simplement biatomique.

Caractères et analyse. — Les caractères positifs de l'azote sont peu nombreux et ne sont généralement pas employés pour reconnaître ce corps dans la pratique usuelle de l'analyse des gaz. Le plus souvent, on se

Ch. (5)-2-648-1889. — ⁽¹⁶²⁾ HARTING. C. R. 41-942-1855. — ⁽¹⁶³⁾ LANDOIS. C. R. 46-954-1858. — ⁽¹⁶⁴⁾ TISSIER. C. R. 48-694-1859. — ⁽¹⁶⁵⁾ VIALA. C. R. 49-172-1859. — ⁽¹⁶⁶⁾ JOBIN. C. R. 55-612-658 et 801-1862. — ⁽¹⁶⁷⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-48-684-1887. — ⁽¹⁶⁸⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-48-688-1887. — ⁽¹⁶⁹⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-50-8-1888. — ⁽¹⁷⁰⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (3)-2-66-1889. — ⁽¹⁷¹⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (3)-2-652-1889. — ⁽¹⁷²⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (5)-11-781-1894. — ⁽¹⁷³⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (5)-11-784-1894. — ⁽¹⁷⁴⁾ M. BERTHELOT. C. R. 82-1285-1357-1876. — ⁽¹⁷⁵⁾ M. BERTHELOT. C. R. 83-677-1876. — ⁽¹⁷⁶⁾ HELLRIEGEL et WILFARTH. Annales agronomiques 13-550-1887; 15-5-1889. — ⁽¹⁷⁷⁾ A. GAUTIER et R. DROUIN. C. R. 106-754-863-944-1098-1174-1252 et 1605-1888. — ⁽¹⁷⁸⁾ A. GAUTIER et R. DROUIN. C. R. 113-820-1891. — ⁽¹⁷⁹⁾ A. GAUTIER et R. DROUIN. B. Soc. Ch. (5)-7-53-84-1892. — ⁽¹⁸⁰⁾ TH. SCHLÆSING. C. R. 82-1202-1876. — ⁽¹⁸¹⁾ H. JOULIE. C. R. 104-1008-1885. — ⁽¹⁸²⁾ E. BRÉAL. Annales agronomiques 14-400-1888. — ⁽¹⁸³⁾ SCHLÆSING fils et LAURENT. C. R. 111-750-1890. — ⁽¹⁸⁴⁾ MORREN. C. R. 38-932; 39-1249-1854. — ⁽¹⁸⁵⁾ LAURENT. C. R. 39-1054-1854. — ⁽¹⁸⁶⁾ BOUILLIAC. Annales agronomiques 24-579-1898. — ⁽¹⁸⁷⁾ T. STERRY HUNT. C. R. 55-460-1862. — ⁽¹⁸⁸⁾ A. DOROCHESKY. B. Soc. Ch.

contente d'admettre qu'un résidu gazeux, incomburant, incombustible, insoluble et inattaqué par les réactifs principaux, est constitué par de l'azote.

C'est également d'une manière sommaire qu'on fait le dosage de ce gaz; la proportion d'azote, contenue dans un mélange gazeux, est mesurée par le volume restant après les diverses opérations analytiques par lesquelles on a séparé les autres éléments constituants du mélange.

L'azote libre peut cependant être caractérisé positivement de plusieurs manières⁽¹⁹⁰⁾ : 1° par sa transformation en acide hypozotique en présence de l'oxygène et sous l'influence de l'étincelle électrique (Cavendish); 2° par sa transformation en acide cyanhydrique sous l'influence de l'étincelle et en présence de l'acétylène (Berthelot); 3° par son absorption au moyen du calcium (Moissan).

On peut avoir à caractériser et à doser l'azote combiné dans les matières azotées organiques. La présence de l'azote combiné se reconnaît soit par sa transformation en cyanure, obtenue en chauffant la matière avec un fragment de potassium ou même de sodium métalliques (Lassaigne)⁽¹⁹¹⁾; soit par sa transformation en ammoniaque, obtenue en chauffant la matière avec de la chaux sodée.

Les différentes méthodes de dosage de l'azote total combiné peuvent se ramener à trois types principaux : 1° par la mise en liberté à l'état d'azote gazeux par combustion de la matière organique azotée en présence d'oxyde de cuivre (Dumas), le gaz dégagé étant mesuré et analysé⁽¹⁹²⁾.

2° Par la transformation de l'azote combiné en ammoniac et dosage de l'ammoniac produit; cette transformation peut s'effectuer :

a) Sous l'influence de la chaux sodée à température élevée (Warrentrapp et Will)⁽¹⁹³⁾;

b) Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré (Kjeldahl)⁽¹⁹⁴⁾ et en favorisant cette réaction par l'addition de diverses substances.

Le procédé de Dumas n'a subi jusqu'ici que des modifications de détail⁽¹⁹⁵⁻²⁰⁵⁾; l'extraction et la mesure du gaz ont été facilitées par l'appareil de Dupré.

La méthode de Warrentrapp et Will n'a été l'objet que de peu de changements⁽²⁰⁴⁻²¹¹⁾. Dans la méthode de Kjeldahl, pour rendre plus rapide l'attaque de la matière organique azotée par l'acide sulfurique, on a indi-

(5)-16-08-1896. — (189) H. TEUDT. Z. ph. Chem. 26-115-1898. — (190) OGIER. Analyse des gaz. — (191) LASSAIGNE. C. R. 16-587-1845. — (192) R. FRÉSENUS. Traité d'analyse chimique quantitative. — (193) WARRENTAPP et WILL. An. chem. Pharm. Lieb. 39-257-1841. An. Ch. Ph. (7)-4-229-1842. — (194) KJELDAHL. Z. anal. Chem. 22-366-1885. — (195) A. DUPRÉ. B. Soc. Ch. (2)-25-244-1876. — (196) CAZENEUVE et HUGOUNEQ. B. Soc. Ch. (2)-49-900-1888. — (197) F. BLAU. Monatsh. Chem. 13-277-1892. — (198) BODLÄNDER. Ber. Chem. Gesell. 27-2265-1894. — (199) W. HEMPEL. Z. anal. Chem. 17-409-1878. — (200) P. JANASCH et V. MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 233-575-1886. — (201) G. LUNGE. B. Soc. Ch. (7)-11-625-1894. — (202) F. KLEINGEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 275-92-1895. — (203) K. A. MÖRNER. Z. anal. Chem. 37-1-1898. — (204) J. BOUIS. J. Pharm. Ch. 37-266-1860. — (205) S. W. JOHNSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 169-69-1875. — (206) J. REFFLE. J. Chem. Soc. 39-87-1881. — (207) E. A. GRETE. Ber. Chem.

qué successivement d'y ajouter du sulfate de cuivre, de l'acide oxalique, du mercure, de l'oxyde de mercure, du permanganate de potassium, du bisulfate de potassium, du pyrophosphate de potassium, du sulfate de potassium, de l'acide phosphorique, un mélange d'acide salicylique et de zinc en poudre, etc. Enfin, la suite du dosage a été l'objet d'un certain nombre de modifications plus ou moins heureuses (²¹²⁻²²⁸).

Poids atomique. — Déduit de la densité du gaz, le poids atomique de l'azote est de 14,02 pour $O = 15,96$.

Stas et Dumas l'ont déterminé par analyse de l'azotate d'argent et par transformation des chlorures alcalins en azotates (²²⁹⁻²⁵⁰); ils ont trouvé successivement : 14,041 et 14,044 pour $O = 16$; 14,009 pour $H = 1$.

D'autres auteurs, reprenant la question à divers points de vue, ont trouvé : 14,005 (Ledue) (²⁵¹); 14,005 (D. Berthelot, Vèzes) (²⁵²⁻²⁵⁵); 14,0118 (Hibbs) (²⁵⁴) pour $O = 16$; 14,051 (Dean) (²⁵⁵); 14,040 et 14,059 (Scott) (²⁵⁶) pour $C = 12,001$.

Ledue avait déterminé ce poids atomique en partant de la densité du gaz déterminée très exactement. Daniel Berthelot s'était basé sur la densité et sur la compressibilité du gaz ou de ses combinaisons, et Hibbs sur la décomposition quantitative de l'azotate de potassium en anhydride azotique lorsqu'on soumet les azotates à l'action du gaz chlorhydrique à des températures bien inférieures aux points de fusion des sels. Dean avait opéré en transformant du cyanure d'argent en un sel soluble et Scott s'était basé sur les valeurs de l'ammonium déduites de son bromure et de son chlorure.

Finalement, la commission internationale des poids atomiques a adopté le nombre 14,04 pour poids atomique de l'azote, le nombre usuel étant 14.

Applications et industrie. — Les applications de l'azote sont assez restreintes; on met souvent son inactivité à profit dans les opérations chimiques pour effectuer des réactions en milieu inerte, ce milieu étant constitué par du gaz azote.

On a cherché pendant longtemps des réactions permettant de préparer,

Gesell. **11**-1557-1878. — (²⁰⁸) A. HOUZEAU. C. R. **100**-1445-1885. — (²⁰⁹) E. BOYER. C. R. **113**-505-1891. — (²¹⁰) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (5)-**4**-480-1890. — (²¹¹) QUANTIN. B. Soc. Ch. (2)-**50**-198-1888. — (²¹²) HUGUET. J. Pharm. Ch. (5)-**26**-54-1892. — (²¹⁵) E. AUBIN et ALLA. C. R. **108**-246-1889. — (²¹⁴) C. VIOLETTE. C. R. **108**-181-1889. — (²¹⁶) LAPICQUE. B. Soc. Ch. (5)-**11**-1108-1894. — (²¹⁶) H. CAUSSE. B. Soc. Ch. (5)-**13**-656-1895. — (²¹⁷) G. RIVIÈRE et G. BARRACHE. B. Soc. Ch. (5)-**15**-806-1896. — (²¹⁸) B. DYER. J. Chem. Soc. **67**-811-1895. — (²¹⁹) R. DE BOUTLINGK. Ar. Sc. biol. Saint-Petersb. **5**-176. — (²²⁰) L. MAQUENNE et ROUX. B. Soc. Ch. (5)-**21**-312-1899. — (²²¹) SISLEY. B. Soc. Ch. (5)-**21**-708-1899. — (²²²) J. PREGL. Z. anal. Ch. **38**-166-1899. — (²²³) MEHRING. Z. anal. Ch. **39**-162-1900. — (²²⁴) R. WARINGTON. Chem. N. **52**-162-1885. — (²²⁵) L. LIOTE. C. R. **108**-59-1889. — (²²⁶) H. YARBLEY. Chem. N. **52**-220-1885. — (²²⁷) DR-LÉPINE. B. Soc. Ch. (5)-**13**-222-1895. — (²²⁸) A. VILLIERS et E. DUMESNIL. B. Soc. Ch. (5)-**23**-255-1900. — (²²⁹) J. S. STAS. Bulletin de l'Académie royale de Belgique (2)-**10**-8-1860. — (²³⁰) J. B. DUMAS. An. Ch. Pl. (5)-**14**-289-1878. — (²³¹) A. LEDUC. C. R. **125**-299-1897. — (²³²) D. BERTHELOT. C. R. **126**-1501-1898. — (²³³) VÈZES. C. R. **126**-1714-1898. — (²³⁴) J. G. HIBBS. J. Am. Chem. Soc. **18**-1044-1896. — (²³⁵) G. DEAN. J. Chem. Soc. **77**-117-1900. — (²³⁶) A. SCOTT. J.

au moyen de l'azote de l'air, les composés les plus simples dans lesquels entre cet élément, tels que le cyanogène, l'ammoniaque et les composés oxygénés de l'azote. Les seuls procédés qui aient donné quelques résultats pratiques sont les suivants ⁽²³⁷⁻²³⁸⁾ :

1° Procédés dans lesquels on fait agir de l'azote, de l'azote mélangé de vapeur d'eau, de l'azote mélangé d'oxyde de carbone sur un mélange de charbon et d'un sel alcalin ou alcalino-terreux. Telles sont les méthodes indiquées par Newton ⁽²³⁹⁾, Possoz et Boissière ⁽²⁴⁰⁾ qui employaient comme sel alcalin le carbonate de potassium; Margueritte et Sourdeval ⁽²⁴¹⁾ y substituèrent le carbonate de baryum et L. Mond ⁽²⁴²⁾ perfectionna ce dernier procédé;

2° Procédés dans lesquels on combine l'azote à l'hydrogène par l'action de l'électricité (Chisholm, Müller, Young);

3° Procédés ne rentrant pas dans les deux classes précédentes. Solvay fait arriver de la vapeur d'eau et de l'air sur un mélange chauffé de charbon, de chaux et de chlorure de calcium et obtient ainsi du chlorure d'ammonium.

Basset chauffe un borate avec du charbon et un carbonate alcalin dans une atmosphère d'azote; l'azoture de bore obtenu fournit de l'ammoniaque par hydratation.

Dufrène prépare du cyanogène par l'action d'un courant d'air sur du charbon platiné, puis de l'ammoniaque par action d'hydrogène sous pression sur le charbon ainsi préparé.

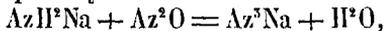
Twinn obtient de l'ammoniaque en faisant réagir à l'état naissant l'azote sur l'hydrogène.

En résumé, si les procédés pour préparer directement, en partant des éléments, les cyanures et surtout l'ammoniaque sont nombreux, aucun ne semble jusqu'ici réellement pratique. Cette question est cependant très importante au point de vue des applications.

ACIDE AZOTHYDRIQUE $Az^3H = 45,15$ (Az : 97,66; H : 2,34)

Préparation. — On obtient ce corps découvert par Curtius en 1890 ⁽²⁴³⁾ :

1° Par action du protoxyde d'azote sur l'amidure de sodium AzH^2Na :

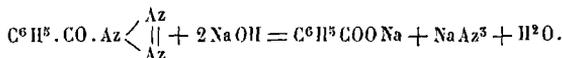


avec un rendement de 50 pour 100 du rendement théorique; on peut encore employer l'amidure de potassium AzH^2K ou de zinc $(AzH^2)^2Zn$ (Wislicenus) ⁽²⁴⁴⁾;

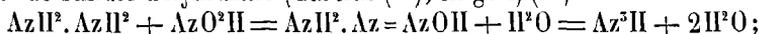
2° En traitant par la soude les dérivés nitrés, amidés et diazotés asymétriques de la guanidine (Thiele) ⁽²⁴⁵⁾;

Chem. Soc. 79-147-1901. — ⁽²³⁷⁾ C. A. FAWSIT, J. Soc. Chem. Ind. 50-1890. — ⁽²³⁸⁾ A. BRENNER, J. Am. Chem. Soc. 11-1-1889. — ⁽²³⁹⁾ NEWTON. Brevet anglais, 1843. — ⁽²⁴⁰⁾ POSSOZ et BOISSIÈRE. Brevet français, 1845. — ⁽²⁴¹⁾ MARGUERITTE et SOURDEVAL. Brevet français, 1862; C. R. 50-1100-1860. — ⁽²⁴²⁾ L. MOND. J. Soc. Chem. Ind. 505-1889. — ⁽²⁴³⁾ CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. 23-5023-1890; 24-3341-1891; 26-1265-1895. — ⁽²⁴⁴⁾ WISLICENUS. Ber. Chem. Gesell. 25-2084-1892. — ⁽²⁴⁵⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 270-1-1892. — ⁽²⁴⁶⁾ ANGELI. Gazzet

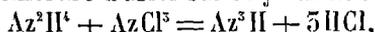
5° En décomposant la benzoylazoimide par la soude (Curtius) ⁽²⁴⁵⁾ :



4° En dirigeant des vapeurs nitreuses dans une solution refroidie à 0° de sulfate d'hydrazine (Curtius ⁽²⁴⁵⁾, Angeli) ⁽²⁴⁶⁾

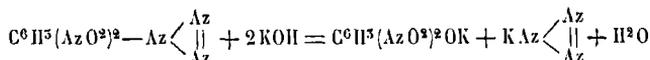


5° Par action du chlorure d'azote sur l'hydrazine :



en agitant une solution benzénique de chlorure d'azote avec une solution d'hydrazine (Tanatar) ⁽²⁴⁷⁾.

6° En décomposant la diazobenzolimide par une solution alcoolique de potasse (Nölting et Grandmougin) ⁽²⁴⁸⁾ :



ou en traitant la diazohippuramide par l'aniline ou l'ammoniaque (Curtius) ⁽²⁴³⁾.

Les dérivés sodés ou potassés de l'acide azothydrique, décomposés par l'acide sulfurique, donnent l'acide libre. On peut encore obtenir ce dernier en distillant son sel de plomb avec de l'acide sulfurique au 1/20 ou au 1/50 au bain d'huile; mais il se produit une décomposition partielle en azote, hydrogène et ammoniac (Curtius et Rissom) ⁽²⁴⁹⁾.

Propriétés. — L'acide azothydrique anhydre est un liquide assez mobile, incolore, d'odeur insupportable, produisant des fumées avec le gaz ammoniac, détonant très facilement par l'agitation, bouillant à 57°, miscible avec l'eau et l'alcool, soluble dans l'eau; cette solution peut être fractionnée pour concentrer l'acide qu'on déshydrate complètement par le chlorure de calcium; il n'en existe aucun hydrate défini. C'est un corps extrêmement dangereux à manier (Curtius et Radenhausen ⁽²⁵⁰⁾, Ssaposchnikow) ⁽²⁵¹⁾. Sur l'électrolyse, sur les constantes diélectriques et de dissociation, voir West ⁽²⁵²⁾, Szarvasy ⁽²⁵³⁾, Peratoner et Oddo ⁽²⁵⁴⁾. Cette substance constitue un acide très énergique; elle donne, avec l'ammoniac, des fumées épaisses de $(AzH^4)Az^5$; une solution à 7 pour 100 dissout le magnésium, le zinc, le cuivre, l'aluminium, le fer avec dégagement d'hydrogène qui réduit une partie de l'acide à l'état d'ammoniaque (Curtius et Darapsky); les solutions concentrées semblent même dissoudre l'argent et l'or.

Les sels de l'acide azothydrique se rapprochent beaucoup des chlo-

ch. ital. 23-2-292-1895. — ⁽²⁴⁷⁾ TANATAR, Ber. Chem. Gesell. 32-1599-1899. — ⁽²⁴⁸⁾ NÖLTING et GRANDMOUGIN, B. Soc. Ch. (3)-6-214-1891; Ber. Chem. Gesell. 25-5528-1892. — ⁽²⁴⁹⁾ CURTIUS et RISSOM, J. prakt. Chem. (2)-58-261-1898. — ⁽²⁵⁰⁾ CURTIUS et RADENHAUSEN, J. prakt. Chem. (2)-43-207-1891. — ⁽²⁵¹⁾ SSAPOSHNIKOW, J. Soc. Ch. Russe 32-375-1900. — ⁽²⁵²⁾ WEST, J. Chem. Soc. 77-705-1900; Proc. Chem. Soc. 16-74-1900. — ⁽²⁵³⁾ SZARVASY, J. Chem. Soc. 77-603-1900. — ⁽²⁵⁴⁾ PERATONER et ODDO, Gazzet. ch. ital. 30-11-95-1900. — ⁽²⁵⁵⁾ BERTHELOT

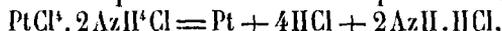
rures; ceux d'argent et de mercure sont insolubles et peuvent servir à doser l'acide; ils sont aussi explosifs par le choc ou la chaleur; les sels des métaux alcalino-terreux le sont moins. Chaleur de formation $Az^5 + H + aq. = Az^5H$ diss = - 61 600^{cal} (Berthelot et Matignon) ⁽²⁵⁵⁾.

Les solutions aqueuses d'acide azothydrique attaquent l'épiderme et la peau; le gaz provoque la toux, les maux de tête et attaque les muqueuses. Ce corps est très toxique; il amène des crampes, des paralysies des poumons et du cœur. Son action se porte également sur les champignons et les algues qui se recouvrent de granulations comme avec l'ammoniac, peut-être par suite d'une formation secondaire de ce corps par suite de la réaction $Az^5H + H^2O = AzH^3 + Az^3O$ (voy. Lœw) ⁽²⁵⁶⁾.

Constitution. — Curtius considère l'acide azothydrique comme une azoimide et Mendelejeff ⁽²⁵⁷⁾ comme le nitrile du sel de diammonium de l'acide orthoazotique $OAz(OH)(OAzH^4)^2$.

IMIDE

Cette substance devrait se former, d'après Maumené ^(255 a), dans la décomposition du chloroplatinate d'ammonium par la chaleur :



sous forme d'un sel acide qui cristalliserait de ses solutions aqueuses en cristaux rhombiques et qui s'unirait au perchlorure de fer pour donner le corps $Fe^2Cl^6 + 6AzH.HCl$; le corps $(AzH)^2$ libre doit être gazeux.

Pendant la décomposition du chlorhydrate d'hydrazine $Az^3H^4.HCl$, ce corps prendrait aussi naissance (Curtius et Jay) ^(256 a).

HYDRAZINE (Diamide) $Az^2H^4 = 52,12$ (Az : 87,45; H : 12,57)

Ce composé a été découvert, en 1887, par Curtius ^(257 a), à l'état hydraté; la base anhydre a été isolée, en 1891, par Lobry de Bruyn ⁽²⁵⁸⁾.

Préparation. — On l'obtient : 1° en traitant l'acide triazoacétique par l'acide sulfurique pur étendu jusqu'à décoloration; par refroidissement, il cristallise du sulfate d'hydrazine (Curtius et Jay) ⁽²⁵⁹⁾;

2° En réduisant le dérivé nitré de la guanidine $AzH = C \begin{matrix} < AzH(AzO^2) \\ < AzH^2 \end{matrix}$; par le zinc en poudre et l'acide acétique et en traitant la solution acétique d'aminoguanidine ainsi formée par la soude. En saturant par l'acide sulfurique, le sulfate d'hydrazine se précipite. Rendement : 90 pour 100 de la nitroguanidine (J. Thiele) ⁽²⁶⁰⁾.

Le sulfate d'hydrazine, obtenu par une des méthodes ci-dessus, est distillé avec une lessive de potasse dans des appareils en argent, sans

et C. MATIGNON. C. R. **113**-672-1891. — ^(255 a) MAUMENÉ. B. Soc. Chim. (3)-**4**-179-1890. — ⁽²⁵⁶⁾ Lœw. Ber. Chem. Gesell. **24**-2947-1891. — ^(256 a) CURTIUS et JAY. J. prakt. Chem. (2)-**39**-27-1889. — ⁽²⁵⁷⁾ MENDELEJEFF. Ber. Chem. Gesell. **23**-5464-1890. — ^(257 a) CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. **20**-1652-1887. — ⁽²⁵⁸⁾ LOBRY DE BRUYN. Rec. Pays-Bas **13**-453-1894; **15**-174-1896. — ⁽²⁵⁹⁾ CURTIUS et JAY. J. prakt. Chem. (2)-**39**-27-45-1889. — ⁽²⁶⁰⁾ J. THIELE. An.

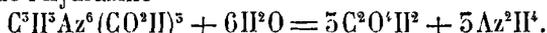
joint; le liquide obtenu est fractionné et, à 119°, passe l'hydrate pur. Rendement : 56 grammes pour 100 de sulfate (Curtius et Jay) ⁽²⁵⁹⁾. On peut encore distiller le mélange de sulfate d'hydrazine et de potasse jusqu'à ce que la plus grande partie de l'eau soit chassée, et ajouter au résidu de l'alcool qui précipite le sulfate de potassium; le liquide filtré est distillé pour chasser l'alcool et la distillation est achevée sous 100 à 150 millimètres de pression pour obtenir l'hydrate d'hydrazine (Lobry de Bruyn) ⁽²⁶¹⁾. Enfin, l'hydrazine anhydre est obtenue en traitant son hydrate par la baryte anhydre (Lobry de Bruyn) ⁽²⁵⁸⁾.

On la prépare encore en décomposant le chlorhydrate par le méthylate de sodium dans l'alcool méthylique ou l'éther absolu :



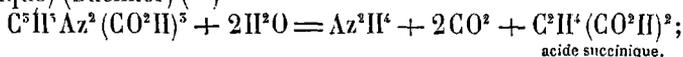
et en traitant l'hydrate obtenu par la baryte anhydre, comme il vient d'être indiqué (Lobry de Bruyn) ⁽²⁵⁸⁾.

Formation. — *Par hydrolyse* : 1° de l'acide triazoacétique par l'eau ou les acides minéraux; dans le premier cas, il se fait du formiate d'hydrazine et de l'acide carbonique; dans le second cas, de l'acide oxalique et de l'hydrazine

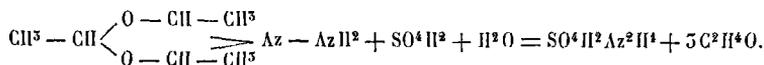


Si on emploie un éther triazoacétique, il se fait un éther oxalique et de l'hydrazine (Curtius et Jay) ⁽²⁵⁹⁾;

2° Des produits d'addition de l'éther diazoacétique avec les éthers des acides non saturés (par exemple, décomposition de l'acide fumaro-diazoacétique) (Buchner) ⁽²⁶²⁾

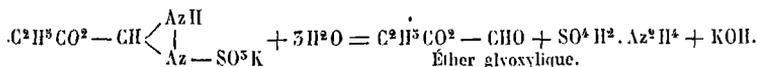


5° De l'amino-paraldimine, donnant du sulfate d'hydrazine et de l'aldéhyde (Curtius et Jay) ⁽²⁶³⁾

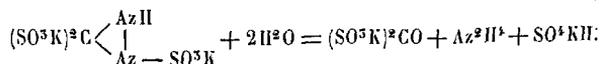


4° Des dérivés aminés des analogues de l'hexaméthylèneamine (Duden et Scharff) ⁽²⁶⁴⁾ $(\text{CH}^3\text{Az} - \text{AzH}^2)^5 + 5\text{H}^2\text{O} = 5\text{Az}^2\text{H}^4 + 5\text{CH}^3\text{O}$;

5° Du sel de potassium de l'éther hydrazinéthylène carbonique sulfoné à l'azote (v. Pechmann) ⁽²⁶⁵⁾;

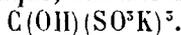


6° Du sulfone-hydrazinéthylène-disulfonate de potassium



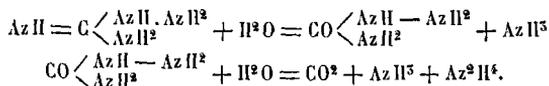
Chem. Pharm. Lieb. **270**-1-22-51-1892. — ⁽²⁶¹⁾ LOBRY DE BRUYN. Ber. Chem. Gesell. **28**-5086-1895. — ⁽²⁶²⁾ BUCHNER. Ber. Chem. Gesell. **21**-2637-1888. — ⁽²⁶³⁾ CURTIUS ET JAY. Ber. Chem. Gesell. **23**-744-1890. — ⁽²⁶⁴⁾ P. DUDEN ET M. SCHARFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **288**-218-1895. — ⁽²⁶⁵⁾ V. PECHMANN. Ber. Chem. Gesell. **28**-1847-1895. — ⁽²⁶⁶⁾ V. PECHMANN ET PH.

Le méthanal disulfonate de potassium, formé dans cette réaction, se décompose ensuite en acide carbonique, bisulfite de potassium et



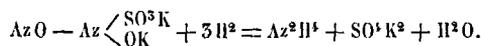
(v. Pechmann et Ph. Manch) ⁽²⁶⁶⁾;

7° De l'aminoguanidine ou de la semicarbazide (J. Thiele) ⁽²⁶⁰⁾



Par réduction : 1° De l'éther diazoacétique par le zinc et l'acide acétique, ou le zinc ou l'aluminium en solution alcaline (Curtius et Jay) ⁽²⁵⁹⁾; on n'obtient ainsi que des traces d'hydrazine;

2° Par l'amalgame de sodium et la méthylène isonitramine $\text{CH}^2=(\text{Az}=\text{AzOH})^2$ (W. Traube) ⁽²⁶⁷⁾, ou le nitrosylsulfite de potassium (Duden) ⁽²⁶⁸⁾



Outre l'hydrazine il se forme, dans la première réaction, de l'ammoniaque; dans la seconde, de l'hypoazotite de potassium et de l'hydroxylamine.

Propriétés. — Liquide bouillant à 115°,5 sous 761^{mm},5; à 56° sous 71 mm., à 154°,6 sous 1490 mm. Température critique : 580°; pression critique : 145 atmosphères. Il n'attaque pas le verre; fond à 1°,4. Densité : 1,014 à 15° (Lobry de Bruyn) ⁽²⁵⁹⁾; 1,0065 à 22°,5; 1,0256 à 0°,2; 1,0258 à 0°. Réfraction moléculaire : 8,867. Dispersion moléculaire : 0,266 (Brühl) ⁽²⁶⁰⁾.

L'hydrazine est miscible à l'eau, aux alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique, peu soluble dans les solvants organiques. Elle dissout certains sels : chlorures de potassium, de sodium, bromure, iodure, nitrate de potassium; nitrates de sodium et de baryum. Le chlorure de sodium donne lieu à un échauffement notable et semble former une combinaison; les sels ammoniacaux sont décomposés.

L'hydrazine est un corps très stable et ne se décompose qu'au-dessus de 550° en donnant : $3\text{Az}^2\text{H}^4 = \text{Az}^2 + 4\text{AzH}^2$. Comme l'hydrate, c'est un réducteur très puissant. Elle réagit violemment sur les halogènes et s'enflamme même dans le chlore; elle est attaquée par le soufre et dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque, de l'azote en présence de l'eau à 50°. Les oxydes facilement réductibles : de mercure, de plomb, les sels de cuivre, les bichromate et permanganate de potassium ont une action énergique; le sodium sec, en présence de pétrole, dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque et forme des flocons bruns.

Enflammée à l'air, elle continue à brûler avec une flamme violette; à froid, elle s'oxyde lentement.

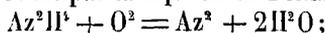
MANCH. Ber. Chem. Gesell. 28-2581-1895. — ⁽²⁶⁷⁾ W. TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 27-3202-1894. — ⁽²⁶⁸⁾ P. DUDEN. Ber. Chem. Gesell. 27-5498-1894. — ⁽²⁶⁰⁾ BRÜHL. Z. ph. Chem.

Chaleur de formation : $Az^2 + H^4 + Aq. = Az^2H^4$ diss. — 9500^{cal}; la transformation en ammoniaque en solution aqueuse dégage + 25 750^{cal}; la réduction par l'hydrogène en ammoniaque en solution aqueuse dégage + 51 500^{cal} (Berthelot et Matignon) ⁽²⁷⁰⁾.

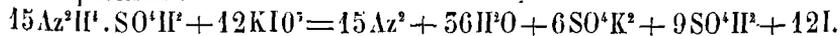
Les sels d'hydrazine sont toxiques pour les animaux et les végétaux, quel que soit leur degré d'organisation : en solution à 1 ou 2 pour 10 000, ils tuent les algues ou empêchent la germination de l'orge; à 1 pour 100, ils tuent la levure de bière; à 5 pour 10 000 ils amènent la mort des mollusques et des crustacés. Les doses de 0^{gr},1 à 0^{gr},2 par kilogramme d'animal provoquent chez les mammifères des phénomènes d'intoxication rapide (Læw, Borissoff) ⁽²⁷¹⁻²⁷²⁾.

Caractères et analyse. — La recherche de l'hydrazine peut être basée sur ce que l'aldéhyde benzylique forme, dans ses solutions, alcalines ou acides, concentrées ou diluées, des flocons jaunes de benzalazine, solubles dans l'éther et fusibles à 95°. L'hydrazine, en solution diluée au plus au 1/2000, donne, avec le sulfate de cuivre, un sel double bleu $SO^4Cu, SO^4(Az^2H^2)^2$, difficilement soluble surtout après un long repos. L'hydrazine réduit le chlorure d'or en solution acide, ce qui la distingue de l'hydroxylamine.

Le dosage peut se faire : 1° en s'appuyant sur la quantité d'iode consommé par une solution donnée (Curtius et Schulz) ⁽²⁷³⁾; 2° par le dégagement d'azote produit par la liqueur de Fehling :



3° par le permanganate de potassium en solution sulfurique à 6-12 pour 100 (Petersen) ⁽²⁷⁴⁾; 4° par action de l'iodate de potassium donnant la décomposition :



L'iode, mis en liberté, est dosé à l'hyposulfite (Rimini) ⁽²⁷⁵⁾; 5° par oxydation avec une solution sulfurique d'acide vanadique :



on mesure l'azote mis en liberté ou l'on dose la portion d'acide vanadique réduite au moyen du permanganate (A. Hofmann et F. Küspert) ⁽²⁷⁶⁾.

Constitution. — Les réactions de l'hydrazine montrent qu'elle possède deux groupes amidogènes AzH^2 dont les hydrogènes sont remplaçables par des radicaux monovalents plus ou moins compliqués et pouvant donner naissance à des hydrazines primaires, secondaires dissymétriques ou symétriques, tertiaires et quaternaires. L'étude réfractométrique a montré que, dans l'hydrate d'hydrazine, on se trouve en présence d'une simple combinaison moléculaire Az^2H^2, AzH^2, H^2O .

Hydrate d'hydrazine $Az^2H^2 \cdot H^2O$. — La préparation et les

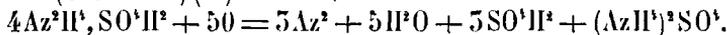
22-575-1897. — ⁽²⁷⁰⁾ BERTHELOT et C. MATIGNON. C. R. 113-672-1891. — ⁽²⁷¹⁾ CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. 23-5025-1890. — ⁽²⁷²⁾ BORISSOFF. Z. physiol. Chem. 19-499-1899. — ⁽²⁷³⁾ CURTIUS et SCHULZ. J. prakt. Chem. (2) 42-521-1890. — ⁽²⁷⁴⁾ PETERSEN. Z. anorg. Chem. 5-1. — ⁽²⁷⁵⁾ RIMINI. Gazzet. ch. ital. 29-1-265-1899. — ⁽²⁷⁶⁾ A. HOFMANN et F. KÜSPERT. Ber. Chem.

divers modes de formation de ce corps ont été indiqués à l'article hydrazine.

C'est un liquide incolore, réfringent, bouillant à 47° sous 26 millimètres, à 118°,5 sous 759^{mm},5, rongant le liège et le caoutchouc et attaquant le verre à chaud; sa saveur est caustique et brûlante. Il est hygroscopique et attire l'acide carbonique de l'air; il se mêle à l'eau et à l'alcool en toutes proportions, mais non à l'éther, au chloroforme et au benzène. Le mélange d'acide carbonique solide et d'acétone le transforme en une masse cristalline feuilletée qui se liquéfie de nouveau à -40°. Densité à 21° : 1.05 (Curtius et Schulz)⁽²⁷⁷⁾.

L'hydrate d'hydrazine possède des propriétés réductrices très énergiques, supérieures à celles de l'hydroxylamine; il fait disparaître presque instantanément les bandes d'absorption du sang (Curtius et Jay)⁽²⁷⁸⁾; il s'oxyde rapidement à l'air et encore plus vite en présence d'oxygène pur (Lobry de Bruyn)⁽²⁷⁹⁾ : $Az^2H^4, H^2O + O^2 = Az^2 + 5H^2O$.

L'oxygène humide, en présence de noir de platine, donne la réaction suivante (Sabancieff)⁽²⁸⁰⁾ :

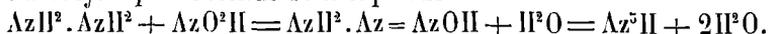


L'hydrate d'hydrazine fournit encore d'autres réactions : le chlorure de platine, en solution neutre, à l'ébullition, produit un miroir ou des parcelles brillantes de platine; en solution acide, il se transforme en chlorure platiné; les sels d'argent donnent de l'argent compact; le chlorure mercurique se transforme en un sel double jaune, puis en métal; les chlorures ferrique et cuivrique sont ramenés à l'état ferreux et cuivreux. L'acide molybdique solide est ramené à l'état d'oxyde MoO²; en solution acide, il bleuit; en solution alcaline, il donne du sesquioxyde précipité et une coloration bleue. L'acide tungstique n'est presque pas altéré. Les chromates, les manganates et permanganates abandonnent de l'oxyde vert de chrome ou de l'oxyde brun de manganèse. Le chlorure d'or fournit la quantité théorique d'or et cette réaction permet de déceler 1/40 000 de gramme d'hydrazine; les sels de manganèse, de magnésium, d'aluminium, de chrome donnent simplement l'hydroxyde déplacé.

Une goutte d'hydrate d'hydrazine projetée sur l'oxyde de mercure ou sur l'acide chromique fait explosion.

Les halogènes réagissent vivement sur ce composé. Le chlore provoque un dégagement d'azote et une cristallisation octaédrique de bichlorhydrate $Az^2H^4, 2HCl$; le brome donne lieu à une action analogue, mais en le faisant agir sur de l'hydrate d'hydrazine en suspension dans le chloroforme, on obtient des cristaux de monobromhydrate Az^2H^4, HBr . L'iode, en solution alcoolique, donne qualitativement et quantitativement la même réaction que le brome et cette réaction peut servir au dosage des solutions d'hydrate d'hydrazine; on obtient des cristaux de monoiodhydrate Az^2H^4, HI (Curtius et Schulz)⁽²⁷⁷⁾.

Le soufre donne, à la température ordinaire, de l'hydrogène sulfuré ; le phosphore blanc, en présence de l'eau et à l'abri de l'air, fournit vraisemblablement le phosphure P³H² et à l'air forme de l'acide hypophosphoreux. Les vapeurs nitreuses, agissant à 0° sur le sulfate d'hydrazine, donnent de l'acide azothydrique (Voy. ce mot) (Th. Curtius) ⁽²⁸¹⁾; le même corps prend naissance par action du nitrite d'argent (Angeli) ⁽²⁸²⁾. Les sels azothydriques obtenus sont explosifs :



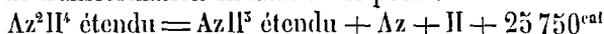
Le chlorure d'azote agit d'une façon analogue (S. Tanatar) ⁽²⁸³⁾.

L'hydrate d'hydrazine dissout certains sels, comme l'hydrazine anhydre (Lobry de Bruyn).

L'hydrazine en solution concentrée se conserve bien, mais ses solutions diluées s'altèrent à la longue, surtout en vase ouvert ; il se forme de l'ammoniac, mais pas d'hydroxylamine (Walcott, Gibbs et Reichert) ⁽²⁸⁴⁾, Curtius et Schrader ⁽²⁸⁵⁾, Curtius et Jay) ⁽²⁷⁸⁾.

Chaleur de formation pour Az²H⁴ diss = -9500^{cal}.

Chaleur de transformation en ammoniac pour :



et pour Az²H⁴ étendu + H² = 2AzH² étendu + 51\,500^{cal}.

Chaleur de dissolution Az²H⁴.OH + aq. : +19\,190^{cal} (Berthelot et Matignon, Bach) ⁽²⁸⁶⁾.

Azothydrate d'hydrazine (azoture d'hydrazine) Az²H² ou Az²H, Az²H⁴. — Ce corps obtenu par double décomposition entre le sulfate d'hydrazine et l'azothydrate de plomb, ou par saturation directe (T. Curtius) ⁽²⁸⁸⁾ est remarquable par sa composition qui en fait un hydrure d'azote. Prismes anisotropes brillants, très volumineux, fusibles vers 50°, très volatils, disparaissant à l'air. Il brûle tranquillement à l'air sans produire de fumée et sans laisser de résidu. Chauffé brusquement ou touché avec un fil rougi, il fait violemment explosion.

AMMONIAC AzH³ = 17,07 (Az : 82,24 ; H : 17,76.)

État naturel. — L'ammoniac existe à l'état libre ou combiné dans les trois règnes de la nature.

Dans le règne minéral, on rencontre ce composé dans trois des anciens éléments : l'air, l'eau, la terre. L'air en renferme une certaine quantité dont la formation est due soit aux actions électriques atmosphériques, soit à la décomposition des matières organiques azotées à la surface du sol (Lassaigne) ⁽²⁹²⁾, I. Pierre) ⁽²⁹³⁾, Boussingault) ⁽²⁹⁴⁾, Marchand) ⁽²⁹⁵⁾. Plus

TUS et JAY. J. prakt. Chem. (2)-39-45-1889. — ⁽²⁷⁹⁾ LOBRY DE BRUYN. Rec. Pays-Bas 14-85-1895. — ⁽²⁸⁰⁾ SAMANÉEFF. B. Soc. Ch. (5)-22-721-1899. — ⁽²⁸¹⁾ TH. CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. 26-1265-1893. — ⁽²⁸²⁾ A. ANGELI. Gazzet. ch. ital. 23-2-292-1893. — ⁽²⁸³⁾ S. TANATAR. Ber. Chem. Gesell. 32-1599-1899. — ⁽²⁸⁴⁾ WALCOTT, GIBBS et REICHERT. Am. Chem. J. 13-89-1891. — ⁽²⁸⁵⁾ CURTIUS et SCHRADER. J. prakt. Chem. (2)-50-318-1894. — ⁽²⁸⁶⁾ M. BERTHELOT et C. MATIGNON. C. R. 113-672-1891. — ⁽²⁸⁸⁾ TH. CURTIUS. Ber. Chem. Gesell. 24-5541-1891. — ⁽²⁹²⁾ LASSAIGNE. C. R. 32-940-1851. — ⁽²⁹³⁾ J. PIERRE. C. R. 34-878-1852 ; 36-694-1855. — ⁽²⁹⁴⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 37-207 et 798-1853 ; 38-249-1854 ; 44-1053-1857. — ⁽²⁹⁵⁾ MAR-

récemment, un grand nombre de dosages d'ammoniac ont été effectués dans l'air; Brown ⁽²⁹⁶⁾ a trouvé de 0^{gr},52510 à 1,07290 en carbonate d'ammoniaque pour 100 m³, à Burton-sur-Trent.

Truchot ⁽²⁹⁷⁾ a constaté que la quantité d'ammoniac augmente à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère; elle était de

1 ^{gr} ,12	par mètre cube d'air à Clermont-Ferrand. . .	(595 ^m)
5 ^{gr} ,18	— au Puy de Dôme. . . .	(1446 ^m)
5 ^{gr} ,55	— au pic de Sancy. . . .	(1884 ^m)

A. Lévy ⁽²⁹⁸⁾, en suivant méthodiquement les quantités d'ammoniac qui se trouvent dans l'air, à l'Observatoire de Montsouris ou à l'intérieur de Paris, a trouvé pour la moyenne des années 1887-1895, 2^{gr},0 pour 100 m³ d'air à Montsouris et une proportion un peu plus élevée à l'intérieur de Paris. Müntz et Aubin ⁽²⁹⁹⁾ ont trouvé un chiffre moyen de 1^{gr},35 au pic du Midi (2880 m). Schlœsing ⁽³⁰⁰⁾, en 1865, à Paris, a noté une moyenne de 2^{gr},25 pour 100 m³ comprenant 1,95 pour le jour et 2,57 pour la nuit. Plus récemment, Müntz et Marcano ⁽³⁰¹⁾ ont constaté que l'air des pays tropicaux était moins riche en ammoniac que celui des régions tempérées.

L'ammoniac et les sels ammoniacaux, étant solubles dans l'eau, devront se retrouver dans les eaux météoriques balayant l'atmosphère. Les premiers travaux importants, concernant cette matière, sont dus à Boussingault ⁽³⁰²⁾. Mède ⁽³⁰³⁾ constata également la présence de l'ammoniac dans les grêlons.

Pour les eaux de pluie, d'autres auteurs ont trouvé, comme quantité moyenne d'ammoniac par litre, les chiffres suivants :

0 ^{gr} ,89	à Rothamsted (Lawes et Gilbert) ⁽³⁰⁴⁾
0 ^{gr} ,45	— Frankland ⁽³⁰⁵⁾
0 ^{gr} ,55	— Lawes, Gilbert et Warington ⁽³⁰⁶⁾
0 ^{gr} ,55	— (Warington) ⁽³⁰⁷⁾
0 ^{gr} ,97	en Angleterre (campagnes) (Angus Smith) ⁽³⁰⁸⁾
5 ^{gr} ,14	— (villes) id.
0 ^{gr} ,55	en Écosse (campagnes) id.
5 ^{gr} ,81	— (villes) id.
1 ^{gr} ,55	à Caracas (Vénézuëla) (Müntz et Marcano) ⁽³⁰¹⁾
2 ^{gr} ,20	à Montsouris (A. Lévy) ⁽²⁹⁸⁾ .

L'ammoniaque se retrouve encore naturellement dans les eaux courantes ou dormantes, dans lesquelles elle provient soit des eaux météoriques qui en sont les génératrices, soit des fermentations de matières organiques qui y sont accumulées, soit enfin des minéraux qui ont été en

CHAND. C. R. 37-468-1855. — ⁽²⁹⁶⁾ H. T. BROWN. Chem. N. 21-158-1870. — ⁽²⁹⁷⁾ P. TRUCHOT. C. R. 77-1159-1875. — ⁽²⁹⁸⁾ ALBERT LÉVY. Annales de Montsouris. — ⁽²⁹⁹⁾ MÜNTZ et AUBIN. C. R. 95-788-1882. — ⁽³⁰⁰⁾ TH. SCHLÖSING. C. R. 80-175-265-1875; 81-81-1252-1870; 82-747-846-969-1871. — ⁽³⁰¹⁾ A. MÜNTZ et V. MARCANO. C. R. 113-779-1891. — ⁽³⁰²⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (3)-39-257-1855; 40-129-1854. — ⁽³⁰³⁾ MÈDE. C. R. 32-770-1851. — ⁽³⁰⁴⁾ LAWES et GILBERT. J. Roy. Agr. Soc. Eng. 1881 et 1882. — ⁽³⁰⁵⁾ FRANKLAND. J. Roy. Agr. Soc. Eng. 1881. — ⁽³⁰⁶⁾ LAWES, GILBERT et WARINGTON. New determination of ammonia in the rain-water, 1885. — ⁽³⁰⁷⁾ WARINGTON. J. Chem. Soc., 51-118-1887. — ⁽³⁰⁸⁾ ANGUS SMITH. De l'air et de la

contact avec ces eaux. Terreil ⁽³⁰⁰⁾, en analysant l'eau de la mer Morte, y trouva des traces d'ammoniaque.

Certaines eaux minérales contiennent aussi une certaine proportion d'ammoniaque (Bouis) ⁽³¹⁰⁾; Béchamp ⁽³¹¹⁾ a trouvé, dans les eaux de Vergèze, 4 milligrammes d'ammoniaque par litre pour la source des Bouillants. Plus récemment, Parmentier ⁽³¹²⁾ a signalé ce corps dans les eaux minérales bitumineuses de Clermont; la teneur en ammoniaque de ces eaux paraît proportionnelle à leur richesse en bitume.

L'ammoniaque fait aussi partie des gaz dégagés par les roches ignées sous l'action de la chaleur (A. Gautier) ⁽³¹³⁾; elle proviendrait vraisemblablement de la décomposition d'azotures métalliques.

La terre végétale émet aussi une certaine quantité d'ammoniac libre qui peut s'élever, surtout pour les terres profondes, jusqu'à 0^{gr},055 par kilogramme de terre (Berthelot et André) ⁽³¹⁴⁾. Cette émission est accrue par l'addition de l'eau et du carbonate de chaux; elle est due à la décomposition lente des composés amidés et ammoniacaux sous l'action des réactions chimiques (Hébert) ^(314^a) ou physiologiques attribuables aux fermentations, aux microbes, à la végétation proprement dite. Cette production explique en même temps les quantités relativement fortes d'ammoniaque contenues dans les rosées, et qui proviennent en partie du sol, de même que l'ammoniaque des brouillards et des neiges, condensés à la surface des villes, tire surtout son origine des vapeurs émises par les habitations humaines.

Au point de vue *du règne végétal*, Berthelot a constaté aussi une certaine exhalaison d'ammoniac provenant de la végétation; cette exhalaison est faible et analogue à celle observée avec la terre nue ⁽³¹⁵⁾.

L'ammoniac se retrouve aussi à l'état de sels dans les tissus végétaux. Péligré l'a trouvé dans les betteraves à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ⁽³¹⁶⁾; Pellet en a fixé les quantités dans les feuilles, racines et graines de betteraves ainsi que dans les grains de blé ⁽³¹⁷⁾.

Enfin *dans le règne animal*, l'ammoniaque se retrouve dans la chair musculaire (Pellet) et dans un certain nombre d'excrétions physiologiques ou pathologiques; on a signalé sa présence dans l'air expiré à l'état de traces (Formanek) ⁽³¹⁸⁾, dans le foie (Jacoby) ⁽³¹⁹⁾, dans l'urine (Tidy et Wordman) ⁽³²⁰⁾ où elle est normalement à la dose de 0^{gr},010 par 24 heures, dans le sang veineux, notamment dans le cas d'urémie (Dujardin-Beaunetz et Hardy) ⁽³²¹⁾; elle s'accumule dans les urines des chiens privés de foie (Salaskin et Zaleski) ⁽³²²⁾.

pluie 1872. — ⁽³⁰⁰⁾ TERREIL. C. R. **62**-1529-1866. — ⁽³¹⁰⁾ BOUIS. C. R. **42**-1269-1856. — ⁽³¹¹⁾ A. BÉCHAMP. C. R. **63**-559-1866. — ⁽³¹²⁾ PARMENTIER. C. R. **124**-644-1895. — ⁽³¹³⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (5)-**25**-404-1901. — ⁽³¹⁴⁾ M. BERTHELOT et G. ANDRÉ. B. Soc. Ch. (2)-**48**-675-1887. — ^(314^a) HÉBERT. Annales agronomiques. **15**-555-1889. — ⁽³¹⁵⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (5)-**2**-653-1889. — ⁽³¹⁶⁾ PÉLIGRÉ. C. R. **80**-155-1875. — ⁽³¹⁷⁾ H. PELLET. C. R. **90**-876-927-1880. — ⁽³¹⁸⁾ E. FORMANEK. Ar. für Hyg. **38**-1. — ⁽³¹⁹⁾ M. JACOBY. Z. physiol. Chem. **30**-148-1900. — ⁽³²⁰⁾ TIDY et WORDMAN. J. de médecine de Belgique, août 1872. — ⁽³²¹⁾ DUJARDIN-BEAUNETZ et HARDY. Union médicale, 25 juillet 1872. — ⁽³²²⁾ SALASKIN et ZALESKI. Z. physiol.

Historique. — L'ammoniac était connu des alchimistes, mais principalement à l'état de combinaisons; cet alcali tire son nom du sel ammoniac, dont on se sert ordinairement pour l'obtenir et que l'on préparait d'abord en Lybie, dans la province appelée Ammonie.

Ce sel ammoniac est décrit par Dioscoride dans le premier siècle de notre ère, et au ^{viii} siècle par Geber qui le préparait en distillant l'urine avec le sel marin. Le carbonate d'ammonium est signalé, au ^{xiii} siècle, par Raymond Lulle, qui l'obtenait en distillant le sel ammoniac avec l'huile de tartre (carbonate de potassium). On préparait encore les sels d'ammoniaque par distillation des os, de la corne, etc., d'où le nom d'esprit de corne de cerf. En traitant ce dernier par une terre alcaline, Basile Valentin obtint l'ammoniac libre.

Cette dernière fut confondue jusqu'à Black, avec le sous-carbonate d'ammoniaque ⁽⁵²³⁻⁵²⁴⁾. En 1727, Hales avait fait agir de la chaux sur du sel ammoniac en opérant sur la cuve à eau; en 1774, Priestley, en répétant cette expérience sur la cuve à mercure, découvrit le gaz ammoniac, et le nomma air alcalin. Le nom définitif lui fut donné par Bergmann. Scheele, en traitant cette matière par les oxydes métalliques, la décomposa et démontra que l'azote était un de ses principes constituants ⁽⁵²⁵⁾. Priestley, en soumettant ce gaz à l'action des étincelles électriques, et en répétant et variant les expériences de Scheele, fut conduit à le regarder comme un composé d'azote et d'hydrogène. Cette opinion de Priestley fut mise hors de doute par Berthollet qui fit, en 1785, l'analyse de l'ammoniac avec tant de soin qu'on n'apporta par la suite presque aucun changement aux résultats qu'il obtint ⁽⁵²⁶⁾. Bientôt après, Austin ⁽⁵²⁷⁾ ayant mis du gaz azote en contact avec du fer humecté d'eau, annonça qu'il se formait de l'oxyde de fer et de l'ammoniac, observation confirmée par Vauquelin ⁽⁵²⁸⁾. La nature de l'ammoniac était ainsi prouvée, en quelque sorte, par l'analyse et par la synthèse. Les découvertes de Davy sur la composition des alcalis fixes ramenèrent plus tard l'attention sur ce corps. (Voir *Ammonium*.)

Préparation. — Toutes les préparations de l'ammoniac se ramènent à déplacer ce corps de l'un de ses sels par un alcali fixe. En général, on emploie un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chaux (Thénard ⁽⁵²¹⁾, Berzélius ⁽⁵²⁵⁾): le gaz, qui se dégage, doit être recueilli sur la cuve à mercure et non sur la cuve à eau, à cause de son extrême solubilité. On peut cependant utiliser sa faible densité pour l'obtenir par déplacement de l'air dans un flacon renversé.

L'emploi du carbonate d'ammoniaque est plus avantageux que celui du chlorhydrate; il réclame une température beaucoup moins élevée pour sa décomposition et, si la couche de chaux est assez épaisse, on n'a pas à

Chem. 29-517-1900. — ⁽⁵²³⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie 2-524-1850. — ⁽⁵²⁴⁾ L.-J. THÉNARD. Traité de chimie 1-517-1827. — ⁽⁵²⁵⁾ PRIESTLEY. Observations des différentes espèces d'air. 2-506. — ⁽⁵²⁶⁾ BERTHOLLET. Mém. Ac. Sc. 1785. — ⁽⁵²⁷⁾ AUSTIN. Ph. T. Roy. Soc. 579-1788. —

craindre de voir du carbonate d'ammoniaque échapper à la réaction.

Il est enfin plus expéditif de préparer le gaz ammoniac en chauffant sa solution (ammoniaque du commerce); cette solution abandonne une grande partie du gaz dissous longtemps avant le point d'ébullition de l'eau; il suffit ensuite de dessécher le gaz produit. L'ammoniaque du commerce étant quelquefois partiellement carbonatée, il est bon d'y ajouter un peu de chaux éteinte.

Avant de recueillir le gaz ammoniac, produit par une quelconque des méthodes indiquées, il doit être préalablement séché par passage dans des tubes ou dans des éprouvettes renfermant une matière desséchante; cette substance ne peut être ni l'acide ou la ponce sulfurique qui se combinerait à l'ammoniaque, ni le chlorure de calcium qui l'absorbe également; on emploie généralement la chaux vive ou la potasse ou la soude caustiques fondues ou mieux, le sodium en fil. Voir Brareton Baker⁽⁵²⁹⁾. On peut aussi utiliser, pour le dessécher, les tubes à boules de Moissan maintenus à une température de -34° .

Isambert a établi que, dans la préparation du gaz ammoniac par les bases anhydres, la réaction se réduit à la séparation des gaz devenus libres par suite d'un phénomène de dissociation qui emprunte aux corps voisins la chaleur nécessaire à sa production⁽⁵³⁰⁾.

S'il s'agit de préparer une solution ammoniacale, on chauffe dans un appareil distillatoire une bouillie de chaux éteinte et de sel ammoniac en poudre; on fait arriver le gaz dans une série de flacons de Wolff aux deux tiers pleins d'eau et refroidis. Les tubes d'arrivée du gaz doivent plonger au fond des flacons, la solution d'ammoniaque étant plus légère que l'eau. Frésenius recommande du reste un certain nombre de précautions spéciales dans la préparation de cette ammoniaque de laboratoire⁽⁵³¹⁾. L'ammoniaque du commerce renferme plus souvent une petite quantité de pyridine (H. Ost), (Echsner)⁽⁵³²⁾.

Formation. — Les causes de formation du gaz ammoniac peuvent être dues à des actions chimiques ou à des actions biologiques.

Actions chimiques. — Tout d'abord, il peut y avoir combinaison directe des éléments azote et hydrogène sous diverses influences.

Suivant Morren⁽⁵³⁴⁾, l'étincelle d'induction d'un appareil de Ruhmkorff, éclatant entre deux pointes de platine, à travers un mélange gazeux d'azote et d'hydrogène, produit de l'ammoniac.

Chabrier⁽⁵³³⁾, P. et A. Thénard⁽⁵³⁶⁾, Deville⁽⁵³⁷⁾ ont reconnu que la formation de l'ammoniac a lieu aussi en soumettant à l'effluve un mélange d'azote et d'hydrogène. Les derniers auteurs ont montré que cette synthèse de l'ammoniac est très limitée lorsque ce gaz n'est pas absorbé par un acide au fur et à mesure de sa production.

⁽⁵²⁹⁾ VAUQUELIN. An. Ch. Ph. **24**-99-1827. — ⁽⁵³⁰⁾ H. D. BAKER. J. Chem. Soc. **73**-422-1898. — ⁽⁵³¹⁾ ISAMBERT. C. R. **100**-857-1885. — ⁽⁵³²⁾ FRÉSENIUS. Z. anal. Chem. **51**-186-1862. — ⁽⁵³³⁾ ECHSNER. B. Soc. Ch. (2) **41**-482-1884. — ⁽⁵³⁴⁾ MORREN. C. R. **48**-542-1859. — ⁽⁵³⁵⁾ CHABRIER. C. R. **75**-484-1872. — ⁽⁵³⁶⁾ P. et A. THÉNARD. C. R. **76**-985-1875. — ⁽⁵³⁷⁾ DEVILLE. C.

Donkin a obtenu de l'ammoniac en dirigeant un mélange de trois volumes d'hydrogène et de un volume d'azote parfaitement purs et desséchés à travers un appareil d'induction de Siemens⁽⁵³⁸⁾.

Berthelot⁽⁵³⁹⁾ évalue à trois centièmes le volume du mélange gazeux qui entre en combinaison après un temps considérable. Avec l'étincelle, il y a aussi production de gaz ammoniac, mais cette production ne porte que sur quelques cent-millièmes du mélange.

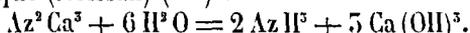
La chaleur favorise l'union de l'azote et de l'hydrogène. Schœnbein admet la possibilité de la combinaison de l'azote libre avec les éléments de l'eau; il a remarqué qu'il se formait de l'azotite d'ammoniaque dans un grand nombre de combustions, dans l'évaporation rapide de l'eau au rouge au contact de l'air⁽⁵⁴⁰⁾.

Certains métaux : fer, zinc, plomb, en s'oxydant lentement au contact de l'air et de l'eau, donnent lieu à la génération de l'ammoniac; on admet, dans ce cas, que l'hydrogène naissant, formé par la décomposition de l'eau par le métal, s'unit à l'azote libre. Suivant Cloez, la rouille produite dans l'air exempt d'acide nitrique ne contient pas trace d'ammoniac, et ce serait l'acide nitrique et non l'azote de l'air qui donnerait naissance à l'ammoniac⁽⁵⁴¹⁾.

Berthelot a constaté qu'il se faisait des traces d'ammoniac pendant la combustion de certains corps : carbone, soufre, en présence d'azote et d'eau dans la bombe calorimétrique⁽⁵⁴²⁾.

La production de l'ammoniac, par la décomposition sèche des matières organiques azotées, peut être rattachée au même ordre de réactions. Toutes les fois qu'une substance azotée est soumise à une influence capable d'altérer profondément la molécule, l'azote et l'hydrogène naissants s'unissent sous forme d'ammoniac; il se produit en même temps des ammoniaques composées.

L'eau froide décompose violemment l'azoture de calcium avec production d'ammoniaque (Moissan)^(542 a) :



L'ammoniaque prend naissance par hydratation d'un grand nombre de composés azotés, ainsi : par l'action de l'eau sur le phosphure, le sulfure, l'iodeure, le chlorure d'azote; par l'action de la potasse ou de la vapeur d'eau sur les azotures de bore, de silicium, de titane; par l'hydratation d'un grand nombre de dérivés cyaniques : acide cyanique, cyanates, urée, cyanogène, cyanures, amides, amines, etc.; par l'hydratation des matières albuminoïdes sous l'influence des hydrates alcalins ou alcalino-terreux (Will et Varrentrapp)⁽⁵⁴³⁾.

On peut aussi relier, à ce mode de formation, la production d'ammoniac par action de divers métaux : potassium, zinc, arsenic, étain, fer,

R. 60-517-1865. — ⁽⁵³⁸⁾ DONKIN. Proc. Roy. Soc. 21-281. — ⁽⁵³⁹⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. 26-101-1876. — ⁽⁵⁴⁰⁾ F. C. SCHÖNBEIN. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel 342-1862. — ⁽⁵⁴¹⁾ CLOEZ. C. R. 52-527-1861. — ⁽⁵⁴²⁾ M. BERTHELOT. C. R. 130-134² et 1430-1900. — ^(542 a) MOISSAN. C. R. 127-497-1898. — ⁽⁵⁴³⁾ WILL et VARRENTRAPPE. An.

plomb, ou de certains composés organiques non azotés, comme le sucre, sur les hydrates alcalins ou alcalino-terreux, au contact de l'air.

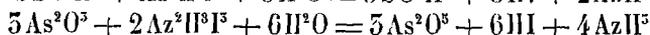
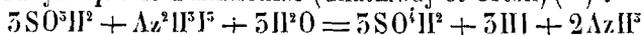
La réduction des composés oxygénés de l'azote fournit aussi de l'ammoniac. L'hydrogène libre, agissant sur ces composés, en présence de l'éponge de platine ou d'un corps poreux de 500° à 400°, les réduit à l'état d'ammoniac (Kuhlmann); la réduction des nitrates peut se faire dans les mêmes conditions en présence, non plus d'hydrogène, mais de matière organique et à une température de 65° environ (Lœw).

L'électrolyse de l'acide azotique donne aussi lieu à une production d'ammoniaque.

L'action de l'hydrogène naissant sur les composés oxygénés de l'azote fournit de l'ammoniac. Un grand nombre de métaux (zinc, fer, étain, cadmium) en se dissolvant dans l'acide azotique étendu ou dans un mélange d'acides azotique et sulfurique étendus, donnent lieu à la formation de fortes proportions d'azotate d'ammoniaque.

Ce composé est encore produit lorsque le bioxyde d'azote agit sur le fer, l'étain, l'hydrogène sulfuré, les sulfures métalliques en présence de vapeur d'eau; par l'action d'un mélange d'azotate et d'hydrate alcalins sur le zinc ou le fer à chaud; pendant la dissolution du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine dans l'acide azotique étendu (Personne).

L'ammoniac prend naissance dans diverses autres circonstances: par hydrogénation par l'acide iodhydrique des amines, amides, composés cyaniques, corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine (Berthelot)⁽⁵⁴⁴⁾; il y a en même temps formation de carbures d'hydrogène; par réduction d'iodure d'azote qui se décompose avec formation d'acide iodhydrique et d'ammoniac (Chattaway et Orton)⁽⁵⁴⁵⁾:



par action du zinc sur l'acide azothydrique (Curtius et Darapsky)⁽⁵⁴⁶⁾; par électrolyse de l'acide azothydrique en solution acide (Peratoner et Oddo)⁽⁵⁴⁷⁾.

Actions biologiques. — L'ammoniac est un des produits d'un grand nombre de fermentations. La terre, les organismes végétaux ou animaux en émettent, comme on l'a vu, une certaine quantité qui doit être le résultat d'actions biologiques plus ou moins complexes; Bobierre a constaté une déperdition d'ammoniac par le guano du Pérou⁽⁵⁴⁸⁾; Dubrunfaut a observé sa production pendant la fermentation alcoolique⁽⁵⁴⁹⁾; mais la principale source biologique de l'ammoniac est la fermentation de l'urée qui s'hydrate et se transforme en carbonate d'ammoniaque; cette action a lieu sous l'influence de ferments figurés ou solubles (Van Tieghem)⁽⁵⁵⁰⁾,

Chem. Pharm. Lieb. 39-266-1841. — ⁽⁵⁴⁴⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. 9-178-1868. — ⁽⁵⁴⁵⁾ CHATTAWAY et ORTON. Am. Chem. J. 23-565-1900. — ⁽⁵⁴⁶⁾ CURTIUS et DARAPSKY. J. prakt. Chem. 61-410-1900. — ⁽⁵⁴⁷⁾ PERATONER et ODDO. Gazzet. ch. ital. (2)-25-15-1895; 30-95-1900. — ⁽⁵⁴⁸⁾ BOBIERRE. C. R. 43-757-1856. — ⁽⁵⁴⁹⁾ DUBRUNFAUT. C. R. 73-459-1871. — ⁽⁵⁵⁰⁾ VAN TIEGHEM. C. R. 58-210-1864. — ⁽⁵⁵¹⁾ A. LADENBURG et C. KRUGEL. Ber. Chem. Gesell.

Miquel). Bien entendu, cette fermentation peut être subie par tous les liquides physiologiques renfermant de l'urée.

Propriétés physiques. — 1. **Ammoniac solide.** — Le gaz ammoniac peut être solidifié par un abaissement de température convenable et par une pression suffisante, en employant les appareils ordinairement usités. Il constitue alors une substance blanche, transparente, cristalline et faiblement odorante. Son point de fusion, déterminé par le couple platine-rhodium, est de $-75^{\circ},5$ (Ladenburg et Krugel)⁽⁵⁵¹⁾.

L'ammoniac liquéfié se solidifie à -75° sous une pression de 20 atmosphères, à -87° par l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

2° **Ammoniac liquide.** — L'ammoniac peut s'obtenir, à l'état liquide, en faisant passer dans un tube refroidi à -40° un courant de gaz bien séché (Bunsen); en chauffant dans un tube de Faraday sa combinaison avec le chlorure d'argent (Faraday)⁽⁵⁵²⁾; avec le chlorure de calcium sec (Knab)⁽⁵⁵³⁾ ou avec l'azotate d'ammonium (Raoult)⁽⁵⁵⁴⁾; ou enfin en profitant du froid considérable produit par l'évaporation rapide de liquides volatils (Bussy). A. Loir et Ch. Drion⁽⁵⁵⁵⁾ l'ont préparé par l'acide sulfureux refroidi dont l'évaporation détermine une température minima de -50° .

L'ammoniac liquéfié constitue un liquide incolore de densité 0,75 (Faraday), 0,6562 (Andréeff)⁽⁵⁵⁶⁾ 0,6254 (Ph. Jolly)⁽⁵⁵⁷⁾; le même auteur a trouvé comme coefficient de dilatation entre 0° et 10° : 0,00146; 0,00166 et 0,00152. Sa conductibilité électrique est du même ordre que celle de l'eau; Franklin et Kraus ont déterminé la conductibilité d'un grand nombre de composés, minéraux ou organiques, dans ce liquide⁽⁵⁵⁸⁾.

L'ammoniac liquide peut servir de dissolvant à un grand nombre de substances. A. Seely⁽⁵⁵⁹⁾ a constaté qu'il dissout le sodium et que, par évaporation celui-ci est régénéré; G. Gore⁽⁵⁶⁰⁾ a examiné l'action de 250 substances sur l'ammoniac liquéfié. Celles qui entrent en solution sont les métaux alcalins, le soufre, le phosphore, l'iode, les nitrates, les chlorures, les bromures et les iodures; quelques-uns de ces derniers absorbent l'ammoniac en augmentant de volume sans se dissoudre; enfin les oxydes, fluorures, carbonates, sulfures et sulfates sont en général insolubles. L'ammoniac liquide vient, après l'eau, au sujet de ses propriétés dissolvantes et se sépare de tous les autres solvants par les différences suivantes: il dissout un grand nombre de sels métalliques en donnant des solutions conductrices et forme, avec certains sels, des combinaisons qui semblent analogues aux hydrates. Aussi Moissan⁽⁵⁶¹⁾ a pu préparer un amalgame d'ammonium, stable par action de l'amalgame

33-657-1900. — ⁽⁵⁵²⁾ FARADAY. Ph. T. Roy. Soc. 160 et 189-1860. — ⁽⁵⁵³⁾ KNAB. B. Soc. Ch. 5-255-1866. — ⁽⁵⁵⁴⁾ RAOULT. C. R. 76-1261-1875. — ⁽⁵⁵⁵⁾ A. LOIR et Ch. DRION. B. Soc. Ch. 3-101-1858; 185-1860. — ⁽⁵⁵⁶⁾ ANDRÉEFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-1-1859. — ⁽⁵⁵⁷⁾ PH. JOLLY. An. Chem. Pharm. Lieb. 117-181-1861. — ⁽⁵⁵⁸⁾ E. C. FRANKLIN et C. A. KRAUS. Am. Chem. J. 23-277; 24-85-1900. — ⁽⁵⁵⁹⁾ A. SEELY. Chem. N. 22-217-1870. — ⁽⁵⁶⁰⁾ G. GORE. Ph.

de sodium sur le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié à -58° . Le point d'ébullition et le point critique de l'ammoniac sont très élevés; sa chaleur spécifique et sa chaleur latente de volatilisation sont également très grandes (Franklin et Kraus)⁽⁵⁶²⁾.

Cady a constaté que l'ammoniac liquide pur ne conduit pas l'électricité et que les sels, qu'on y dissout, le rendent conducteur comme dans le cas des solutions aqueuses, le courant produisant une décomposition électrolytique qui se complique parfois de réactions secondaires sur le dissolvant; la présence de petites quantités d'eau exerce une influence sur sa conductibilité.

L'ammoniac liquéfié bout à $-35^{\circ},7$ à $0^m,7495$ de pression (Bunsen); à $-58^{\circ},5$ (Regnault); à $-55^{\circ},7$ (Drion et Loir). Sa tension à 0° est de 4,44 atmosphères et à 15° de 7 atmosphères; sa chaleur de volatilisation est de 4490^{cal} ; son indice de réfraction est de 1,752.

Les forces élastiques de la vapeur d'ammoniac liquide à diverses températures sont les suivantes, d'après Bunsen⁽⁵⁶³⁾ :

1 atmosphère.	à $-55^{\circ},7$
4 atmosphères.	à -5°
4,8 —	à 0°
5,6 —	à $+5^{\circ}$
6,5 —	à $+10^{\circ}$
7,6 —	à $+15^{\circ}$
8,8 —	à $+20^{\circ}$

Voir aussi Regnault⁽⁵⁶⁴⁾.

En millimètres de mercure, la tension de la vapeur d'ammoniac liquide serait :

à $-78^{\circ},2$	157,95	à 0°	5162,87
— 40°	528,61	+ 10°	4612,19
— 50°	876,58	+ 20°	6467,00
— 20°	1597,74	+ 30°	8852,20
— 10°	2140,52	+ 40°	11776,42

5° Ammoniac gazeux. — Le gaz ammoniac, recueilli dans les conditions ordinaires, est incolore et doué d'une odeur pénétrante particulière; cependant Ch. Tellier, Budin et Haussmann père ont constaté qu'en s'échappant sous une pression supérieure à une atmosphère, il devenait bleuâtre⁽³⁶⁵⁾. Sa densité est de 0,589575 par rapport à l'air, et de 8,5 par rapport à l'hydrogène, 1 litre de ce gaz pèse $0^gr,7655$ à 0° et à 760 mm.

Le pouvoir réfringent est de 1,509 par rapport à l'air; le pouvoir réfringent spécifique est de 2,22, la puissance réfractive absolue de 0,000771 et l'indice absolu de réfraction de 1,000585 (Dulong).

La chaleur spécifique du gaz ammoniac est de 0,5084 en poids et de

Mag. 44-515-1872. — ⁽³⁶¹⁾ MOISSAN. C. R. 133-83-1901. — ⁽⁵⁶²⁾ E. C. FRANKLIN et C. A. KRAUS. Am. Chem. J. 21-1-1899. — ⁽³⁶³⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 46-97-1859. — ⁽⁵⁶⁴⁾ REGNAULT. Relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu. — ⁽⁵⁶⁵⁾ CH. TELLIER, BUDIN et HAUSSMANN, père. C. R. 52-142-1861. —

0,2996 en volume (Regnault); d'après le même auteur, sa compressibilité est de :

$$\frac{PV}{P'V'} = 1,01881 \quad P = 705,55 \quad P' = 1455,55 \quad \frac{P'}{P} = 2,040.$$

La chaleur de formation de l'ammoniac a été trouvée de 12250 cal. (Berthelot)⁽⁵⁶⁷⁾; 11890 (Thomsen).

L'étincelle d'induction, éclatant dans le gaz ammoniac, donne une décharge rose, entourée d'une large auréole jaune (Boettger)⁽⁵⁶⁹⁾.

Le gaz ammoniac sec, traversé par une série d'étincelles électriques, se décompose en doublant son volume et en donnant un mélange d'azote et d'hydrogène (Scheele, Berthollet, Henry); à mesure que le gaz restant se trouve étendu par les produits de décomposition, celle-ci devient de plus en plus difficile et lente. Le gaz est rapidement décomposé par le courant d'étincelles d'induction fourni par 3 ou 4 couples de Bunsen (Buff et A. W. Hoffmann)⁽⁵⁷⁰⁾; en faisant passer l'électricité au moyen de fils de platine dans des tubes contenant de l'ammoniac dilué, la décomposition est également facile (Plücker)⁽⁵⁷¹⁾.

L'ammoniac, dirigé à travers un tube chauffé au rouge, se décompose comme sous l'influence de l'électricité; on facilite la réaction, en remplissant le tube avec des fragments de porcelaine et de chaux vive ou en agissant en présence de certains métaux: or, argent, platine, fer, cuivre, qui permettent d'abaisser la température de la réaction et de rendre celle-ci plus complète. H. Sainte-Claire Deville a étudié comparativement la dissociation de l'ammoniac dans le tube chaud-froid et sous l'influence de l'étincelle⁽⁵⁷²⁾.

Plus récemment, Ramsay et Young ont fait, au sujet de la décomposition du gaz ammoniac par la chaleur, une série de recherches industrielles fort importantes et ont constaté que l'accroissement de surface et la nature des corps, en contact avec les gaz, exercent une grande influence sur la marche de la décomposition⁽⁵⁷³⁾. On n'a pas remarqué qu'il se reforme de l'ammoniac par la combinaison directe de l'hydrogène et de l'azote, comme Deville croyait l'avoir constaté.

Le gaz ammoniac, soumis à la température de 1500°, se décompose d'une façon à peine sensible au premier moment; mais cette décomposition monte à 50 pour 100 au bout de 7 à 8 minutes (Crafts)⁽⁵⁷⁴⁾.

L'eau absorbe avidement le gaz ammoniac avec une élévation notable de température; rappelons à ce sujet les expériences classiques de l'éprouvette brisée et de la fontaine jaillissante. Carius admet que l'ammoniac, malgré sa grande solubilité, suit les lois générales de l'absorption des gaz⁽⁵⁷⁵⁾, son coefficient de solubilité étant exprimé par la formule d'interpolation :

$$c = 1049,624 - 29,4965t + 0,676874t^2 - 0,0095621t^3,$$

⁽⁵⁶⁷⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-33-505-1880. — ⁽⁵⁶⁹⁾ BETTGER. J. prakt. Chem. 90-54-1865. — ⁽⁵⁷⁰⁾ H. BUFF et A. W. HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860. — ⁽⁵⁷¹⁾ PLÜCKER. An. Ph. Chem. Pogg. 103-88; 105-67-1858. — ⁽⁵⁷²⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 60-517-1865. — ⁽⁵⁷³⁾ RAMSAY et YOUNG. J. Soc. Chem. Ind. 3-157-1884. — ⁽⁵⁷⁴⁾ CRAFTS. C. R. 90-509-1880. — ⁽⁵⁷⁵⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 99-129-1856. — ⁽⁵⁷⁶⁾ ROSCOE et DITTMAR.

tandis que Roscoe et Dittmar ont constaté que la quantité d'ammoniaque absorbée par l'eau n'est pas proportionnelle à la pression⁽³⁷⁶⁾. D'après Sims, plus la température s'élève, plus on se rapproche de la loi de Dalton⁽³⁷⁷⁾.

J. W. Mallet a constaté que les solubilités de l'ammoniac aux basses températures sont bien plus considérables que ne l'aurait fait supposer l'extrapolation des mesures de Roscoe et Dittmar aux températures supérieures à 0°⁽³⁷⁸⁾.

Un certain nombre d'auteurs ont dressé des tableaux indiquant la teneur en ammoniac d'une solution de densité déterminée (Dalton, Davy, Ure⁽³⁷⁹⁾, Otto, Griffin, Carius⁽³⁷⁸⁾, Wachsmuth⁽³⁸⁰⁾, Gruneberg⁽³⁸¹⁾, Lunge et Wiernick)⁽³⁸²⁾. Nous donnons ici, en partie, la table de ces derniers auteurs, qui est adoptée actuellement.

Densité.	Az II ³ pour 100.	1 litre contient Az II ³ en grammes.
1,000	»	»
0,990	2,51	22,9
0,980	4,80	47,0
0,970	7,51	70,9
0,960	9,91	95,1
0,950	12,74	121,0
0,940	15,65	146,9
0,930	18,64	175,4
0,920	21,75	200,1
0,910	24,99	227,4
0,900	28,55	255,0
0,890	51,75	282,6

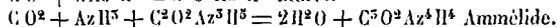
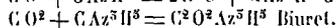
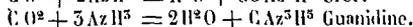
La dissolution d'une molécule d'ammoniac dans 250 à 570 molécules d'eau dégage 8740^{cal} (Fabre et Silbermann), 8440^{cal} (Thomsen), 8820^{cal} (Berthelot). La dilution d'une solution d'ammoniac par l'eau dégage une quantité de chaleur qui est en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie à l'ammoniac⁽³⁸³⁾.

La conductibilité de l'ammoniaque, en solution aqueuse, s'écarte considérablement de celle des alcalis, ce qui serait un argument contraire à l'existence de l'hydrate d'ammonium (Bouty)⁽³⁸⁴⁾.

Bartoli et Papasogli ont soumis à l'électrolyse des solutions d'ammoniac, additionnées de chlorure de sodium, en employant des électrodes en charbon de cornue; ils ont remarqué la formation d'une matière azotée qui, traitée par les hypochlorites, fournit de l'acide mellique⁽³⁸⁵⁾. Millot, en opérant avec de l'ammoniac à 50 pour 100, avec une force électro-motrice de 15 volts, à une température de 50 à 40°, a obtenu un liquide noir dont il a isolé l'urée, l'ammélide, le biuret et la guanidine⁽³⁸⁶⁾, corps dont la formation peut être expliquée par l'action de

J. Chem. Soc. **12**-128-1859. — ⁽³⁷⁷⁾ SIMS. J. Chem. Soc. **14**-1-1861. — ⁽³⁷⁸⁾ J. W. MALLET. Am Chem. J. **19**-804-1897. — ⁽³⁷⁹⁾ URE. J. Chem. Ph. Schweig. **32**-456-1821. — ⁽³⁸⁰⁾ WACHSMUTH. Ar. der Pharm. (5)-**8**-510-1876. — ⁽³⁸¹⁾ GRÜNEBERG. J. Soc. Chem. Ind. **12**-97. — ⁽³⁸²⁾ LUNGE et WIERNICK. Z. angew. Ch. 181-1889. — ⁽³⁸³⁾ M. BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**20**-57-1875. — ⁽³⁸⁴⁾ BOUTY. C. R. **98**-140-562-797-1884. — ⁽³⁸⁵⁾ BARTOLI et PAPASOGGI. B. Soc. Ch. (2)-**41**-415-1884. — ⁽³⁸⁶⁾ MILLOT. B. Soc. Ch. (2)-**46**-245-1886. — ⁽³⁸⁷⁾ E. C. SZARVASY. J.

l'acide carbonique naissant sur l'ammoniaque ou sur les produits déjà formés :



Szarvasy a étudié systématiquement l'électrolyse de l'ammoniaque en faisant varier la densité de courant, la température, la concentration, et il a déterminé les conditions dans lesquelles la décomposition électrolytique fournissait les deux composants dans la proportion contenue dans la molécule; la décomposition théorique a lieu avec une densité de courant assez élevée, que la solution ammoniacale soit pure ou mélangée de chlorure de sodium⁽³⁸⁷⁾.

Perman a déterminé les tensions de vapeur de solutions d'ammoniaque aqueuses de diverses concentrations et à différentes températures; il n'a pu trouver de relations simples entre ces divers facteurs; la présence de sulfate de soude n'influe que peu sur les valeurs trouvées⁽³⁸⁸⁾.

Lecoq de Boisbaudran a déterminé le spectre par renversement du courant induit dans une solution d'ammoniaque⁽³⁸⁹⁾. Ces solutions présentent toujours une bande d'absorption due à l'existence d'une impureté, vraisemblablement une base pyridique (Hartley et Dobbie)⁽³⁹⁰⁾.

Perman a déterminé les quantités de gaz ammoniaque entraîné par un courant d'air traversant des solutions de concentration et de température variées⁽³⁹¹⁾.

L'influence de certains sels sur la solubilité de l'ammoniac, et la solubilité de diverses substances dans ce solvant, ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux (Giraud, Newth, Engel, Malaguli et Durocher, Endemann)^(392 à 396).

Dawson et Crae ont déterminé les coefficients de partage de l'ammoniac entre l'eau et le chloroforme et l'influence de certains sels sur ce phénomène⁽³⁹⁷⁻³⁹⁸⁾.

L'absorption de l'ammoniac, par certains sels ou solutions salines, a aussi été déterminée: Raoult a montré l'absorption considérable de l'ammoniac par l'azotate d'ammonium solide qui fixe, à -10° , deux molécules de gaz pour une de sel⁽³⁹⁹⁾. Le même auteur a constaté que, pour les solutions dont le point d'ébullition ne dépasse pas 110° , la différence entre le coefficient de solubilité du gaz ammoniaque dans l'eau et dans les solutions plus ou moins concentrées d'un même sel, est proportionnelle au poids de sel contenu dans un volume constant de liquide⁽⁴⁰⁰⁾.

Chem. Soc. **77**-603-1900. — ⁽³⁸⁸⁾ E. P. PERMAN. J. Chem. Soc. **79**-718-1901. — ⁽³⁸⁹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **104**-42-1885. — ⁽³⁹⁰⁾ W. N. HARTLEY et J. J. DOBBIE. J. Chem. Soc. **77**-318-1900. — ⁽³⁹¹⁾ E. P. PERMAN. J. Chem. Soc. **73**-511-1898. — ⁽³⁹²⁾ H. GIRAUD. B. Soc. Ch. (2)-**43**-552-1885. — ⁽³⁹³⁾ G. S. NEWTH. J. Chem. Soc. **77**-775-1900. — ⁽³⁹⁴⁾ R. ENGEL. B. Soc. Ch. (3)-**6**-17-1891. — ⁽³⁹⁵⁾ MALAGULI et DUROCHER. C. R. **22**-850-1846. — ⁽³⁹⁶⁾ ENDEMANN. Am. Chem. J. **19**-890-1897. — ⁽³⁹⁷⁾ DAWSON et Mc CRAE. J. Chem. Soc. **77**-1259-1900. — ⁽³⁹⁸⁾ DAWSON et Mc CRAE. J. Chem. Soc. **79**-495-1069-1072-1901. — ⁽³⁹⁹⁾ F. M. RAOULT. C. R. **76**-1261-1875. — ⁽⁴⁰⁰⁾ F. M. RAOULT. C. R. **77**-1078-1875. — ^(400a) MOISSAN. An. Ch. Ph.

Le gaz ammoniac se combine à la température ordinaire au trifluorure et au pentafluorure de phosphore (Moissan)^(400a). On a signalé l'absorption de l'ammoniac par le chlorure de calcium (Knab)⁽⁴⁰¹⁾; par le sulfate de calcium qui en absorbe de petites quantités quand il est partiellement déshydraté (Jenkins)⁽⁴⁰²⁾; par le nitrate d'argent ammoniacal, en solution aqueuse, qui en fixe à peu près autant que l'eau (Konovalof)⁽⁴⁰³⁾; enfin, par le sucre (Laborde)⁽⁴⁰⁴⁾.

Delépine a déterminé le coefficient de solubilité de l'ammoniac dans les alcools méthylique et éthylique⁽⁴⁰⁵⁾; il a trouvé à 0° : 425 pour le premier et 209,5 pour le second.

Au point de vue mécanique, Carré a constaté que le cuivre devient friable dans l'ammoniac, tandis que le fer, la fonte, l'acier, le plomb sont inaltérés⁽⁴⁰⁶⁾. Barré a observé un certain dégagement d'ammoniac lors de la rupture de l'acier⁽⁴⁰⁷⁾, et Regnard a signalé la présence de ce corps dans l'acier fondu⁽⁴⁰⁸⁾.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène n'exerce aucune action sur l'ammoniac ou sur ses solutions.

Les halogènes agissent énergiquement sur ce corps. Le fluor réagit avec incandescence sur le gaz ammoniac et sur sa solution aqueuse (Moissan). Le chlore décompose l'ammoniac sec ou en solution dans l'eau en donnant de l'azote et du chlorure d'ammonium; l'action est assez intense pour qu'en opérant avec les gaz secs, chaque bulle de chlore provoque une incandescence en pénétrant dans le gaz ammoniac.

Si, au cours de la réaction, le chlore est en excès, il exerce son action sur le chlorure d'ammonium et forme du chlorure d'azote, composé éminemment explosif.

Schœnbein admet que, dans l'action du chlore sur l'ammoniac aqueuse, il y a production d'hypochlorite d'ammoniac et que le dégagement d'azote résulte d'une décomposition secondaire de ce sel en chlorure d'ammonium, acide chlorhydrique libre, eau et azote⁽⁴⁰⁹⁾.

En mélangeant rapidement de l'eau de chlore et de l'ammoniac, il n'y a pas dégagement d'azote et il se forme du chlorhydrate d'hydroxylamine (Maumené)⁽⁴¹⁰⁾.

Le brome et l'iode agissent sur l'ammoniac aqueuse de la même manière que le chlore.

L'iode sec décompose à chaud le gaz ammoniac avec formation d'acide iodhydrique et d'azote; à froid il absorbe l'ammoniac gazeux et se convertit en un liquide visqueux à éclat métallique décomposable par l'eau en iodure d'ammonium, iodure d'azote et hydrogène (Bineau)⁽⁴¹¹⁾.

(6)-6-435-1885. — ⁽⁴⁰¹⁾ KNAB. B. Soc. Ch. (2)-5-255-1866. — ⁽⁴⁰²⁾ E. H. JENKINS. J. prakt. Chem. (2)-13-259-1876. — ⁽⁴⁰³⁾ KONOVALOF. J. Soc. Ch. Russe. 30-567-1898. — ⁽⁴⁰⁴⁾ LABORDE. C. R. 78-82-1874. — ⁽⁴⁰⁵⁾ DELÉPINE. J. Pharm. Ch. (5)-25-496-1892. — ⁽⁴⁰⁶⁾ CARRÉ. B. Soc. Ch. (A)-3-101-1860. — ⁽⁴⁰⁷⁾ BARRÉ. C. R. 83-1178-1876. — ⁽⁴⁰⁸⁾ REGNARD. C. R. 84-260-1877. — ⁽⁴⁰⁹⁾ C. F. SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 84-585-1861. — ⁽⁴¹⁰⁾ MAUMENÉ. B. Soc. Ch. (2)-48-610-1887. — ⁽⁴¹¹⁾ BINEAU. C. R. 19-762-1844. — ⁽⁴¹²⁾ F. RASCHIG. An. Chem.

Raschig a constaté que l'iode agissant sur l'ammoniac, à l'état sec, donne des combinaisons différentes suivant la température⁽⁴¹²⁾.

Ces produits se dissocient à la chaleur et à l'humidité, en donnant, dans le premier cas, de l'ammoniac, de l'iode et de l'iodure d'ammonium et, dans le second cas, de l'iodure d'ammonium et de l'iodure d'azote.

L'iode, ajouté à une solution d'un sel ammoniacal en présence de potasse, donne un liquide mobile brun, composé d'iodure d'iodammonium $AzII^2I^2$ qui, par la chaleur, se dédouble en iode et iodammoniaque $AzII^2I$ ou $5AzII^2I^2$ (Guthrie)⁽⁴¹³⁾.

L'iode, agissant à très basse température sur l'ammoniac liquéfié, fournit un certain nombre de composés définis (Hugot, Ruff)⁽⁴¹⁴⁻⁴¹⁵⁾.

À -60° , il se fait $AzI^2.12AzII^2$; à -40° , $AzI^2.5AzII^2$; à -55° , $AzI^2.2AzII^2$; à -25° , il se fait $AzI^2.AzII^2$.

Ce dernier composé seul est explosif.

L'ammoniac est combustible, mais à un degré trop faible pour lui permettre de brûler dans l'air; l'oxygène pur est nécessaire. On peut enflammer un jet d'ammoniac se dégageant dans une atmosphère d'oxygène; ou faire passer un courant d'oxygène dans une solution bouillante d'ammoniaque et enflammer le gaz à la sortie (Hoffmann)⁽⁴¹⁶⁾, mais l'expérience est dangereuse et a été modifiée par Heintz⁽⁴¹⁷⁾, et par Kraut⁽⁴¹⁸⁻⁴¹⁹⁾, de façon à en faire une démonstration de cours.

L'inflammation de l'ammoniaque dans l'oxygène a aussi fait l'objet d'autres expériences⁽⁴²⁰⁻⁴²¹⁾.

L'ozone et le gaz ammoniac secs ne réagissent pas à la température ordinaire; mais à l'état humide, on obtient de l'azotate et de l'azotite d'ammonium et de l'eau oxygénée (Carius)⁽⁴²²⁾. Ce dernier point est contesté par Hovay de Hovva⁽⁴²³⁾. Le spectre d'émission du gaz ammoniac brûlant dans l'oxygène, a été étudié par Eder⁽⁴²⁴⁾.

L'oxydation de l'ammoniac a été observée dans d'autres conditions: par le contact de sulfure de platine oxydé (von Meyer)⁽⁴²⁵⁾, ou du noir de platine (Schönbein)⁽⁴²⁶⁾; par le permanganate de potasse en présence d'oxydes (Cloez et Guignet, Schönbein, Wanklyn et Gamgee, Péan de Saint-Gilles)^(427 à 429); par l'acide hypochloreux (Balard); par l'acide hypoazotique (Soubeiran, Pelouze)⁽⁴³¹⁻⁴³²⁾; par l'air en présence de cuivre (Péligot, Berthelot et Péan de Saint-Gilles)⁽⁴³³⁻⁴³⁴⁾. L'oxydation, suivant

Pharm. Lieb. **241-255-1887**. — ⁽⁴¹³⁾ GUTHRIE. J. Chem. Soc. **1-259-1865**. — ⁽⁴¹⁴⁾ CH. HUGOT. An. Ch. Ph. (7) **21-5-1900**. — ⁽⁴¹⁵⁾ O. RUFF. Ber. Chem. Gesell. **33-5025-1900**. — ⁽⁴¹⁶⁾ HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115-285-1860**. — ⁽⁴¹⁷⁾ HEINTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **130-102-1864**. — ⁽⁴¹⁸⁾ K. KRAUT. An. Chem. Pharm. Lieb. **136-69-1865**. — ⁽⁴¹⁹⁾ K. KRAUT. Ber. Chem. Gesell. **20-1115-1887**. — ⁽⁴²⁰⁾ MAX ROSENFELD. Ber. Chem. Gesell. **14-2102-1881**. — ⁽⁴²¹⁾ OSSIPEF et ILIEF. J. Soc. Ch. Russe **26**. — ⁽⁴²²⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **174-49-1874**. — ⁽⁴²³⁾ HOVAY DE HOVVA. Ber. Chem. Gesell. **27-5500-1894**. — ⁽⁴²⁴⁾ J. M. EDER. Monatsh. Chem. **12-86**. — ⁽⁴²⁵⁾ ERN. VON MEYER. J. prakt. Chem. **15-1-1877**. — ⁽⁴²⁶⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. **100-292-1857**. — ⁽⁴²⁷⁾ CLOEZ et GUIGNET. B. Soc. Ch. (P) **1-154-1864**. — ⁽⁴²⁸⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **82-251**; **84-195-1861**. — ⁽⁴²⁹⁾ ALF. WANKLYN et ARTHUR GAMGEE. J. Chem. Soc. **6-25-1868**. — ⁽⁴³¹⁾ SOUBEIRAN. J. Pharm. **13-329-1827**. — ⁽⁴³²⁾ PELOUZE. C. R. **12-209-1841**. — ⁽⁴³³⁾ PÉLIGOT. C. R. **53-209-1861**. — ⁽⁴³⁴⁾ BERTHELOT

les cas, se porte soit sur l'hydrogène seul en donnant de l'eau et de l'azote, soit sur la molécule entière en fournissant des azotites et des azotates.

Beaucoup d'oxydes métalliques sont réduits à chaud par l'ammoniac, comme ils le seraient par l'hydrogène seul; l'azote est mis en liberté, quelquefois aussi il s'unit au métal (Bonfill) ⁽⁴⁵⁵⁾.

La fleur de soufre, lavée et séchée, absorbe peu à peu le gaz ammoniac en formant, à chaud, de l'azote et du sulfure ammoniac. En solution aqueuse, l'ammoniac n'agirait pas sur le soufre avant 75° d'après Brunner ⁽⁴⁵⁶⁾, tandis que Senderens prétend qu'elle réagit dès la température de 12° ⁽⁴⁵⁷⁾. En vase clos, ces deux corps chauffés à 100°, pendant plusieurs jours, se combinent en donnant surtout des polysulfures ammoniacs (Flückiger) ⁽⁴⁵⁸⁾. Enfin l'ammoniac liquide dissout aussi le soufre (Seely) ^(458 a). Par action de l'ammoniac liquéfié sur le soufre ^(458 b), il se fait du sulfammonium (Moissan) ^(458 c).

Le sélénium et le tellure, chauffés en vase clos avec l'ammoniac aqueuse, donnent respectivement du sélénite et du tellurite.

Le phosphore sec absorbe peu à peu le gaz ammoniac en se convertissant en un corps foncé pulvérulent. A chaud, avec l'ammoniac aqueuse, il se dégage de l'hydrogène phosphoré avec production d'un oxyde de phosphore ammoniacal. En opérant avec l'ammoniac alcoolique, ce dernier composé se dépose en pellicule noire adhérente (Flückiger) ⁽⁴⁵⁸⁾. Le phosphore, chauffé en vase clos avec l'ammoniac aqueuse, se transforme partiellement dans la variété amorphe (Blondlot) ⁽⁴⁵⁹⁾.

Le bore amorphe, chauffé dans un courant de gaz ammoniac sec, se convertit en azoture de bore; l'hydrogène devient libre.

Le charbon incandescent décompose l'ammoniac gazeux en cyanure d'ammonium et hydrogène libre, d'après Langlois ⁽⁴⁴⁰⁾ et Weltzien ⁽⁴⁴¹⁾; en cyanure d'ammonium et gaz des marais, d'après Kuhlmann ⁽⁴⁴²⁾.

L'action de l'ammoniac, gazeux ou liquéfié, sur les métaux alcalins a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. L'action du gaz ammoniac sur ces métaux a été étudiée par Gay-Lussac et Thénard, Davy, Titherly ^(443 à 445), qui ont indiqué la formation des amidures correspondants: AzH^2Na , AzH^2K , AzH^2Li , avec perte d'hydrogène.

En opérant avec l'ammoniac liquéfié, il se produit des ammoniums métalliques AzH^2K , AzH^2Na qui, à la température et à la pression ordinaires, se dédoublent en ammoniac et en métal alcalin (Weyl, Seely, Gore, Joannis) ⁽⁴⁴⁶⁻⁴⁴⁹⁾. Moissan a repris ces expériences et les a étén-

et PÉAN DE SAINT-GILLES. C. R. 56-1170-1865. — ⁽⁴⁵⁵⁾ BOUET BONFILL. C. R. 34-588-1852. — ⁽⁴⁵⁶⁾ BRUNNER. Polyt. J. Dingler 150-571. — ⁽⁴⁵⁷⁾ J. B. SENDERENS. C. R. 104-58-1887. — ⁽⁴⁵⁸⁾ FLÜCKIGER. J. Pharm. (3)-45-453-1864. — ^(458 a) SEELY. Chem. N. 22-217. — ^(458 b) GORE. Proc. Roy. Soc. 21-1875; FRANKLIN et KRAUSS. Amer. Ch. J. 821-1898; HUGOR. An. Ch. Ph. (7)-21-1900. — ^(458 c) MOISSAN. C. R. 152-510-1901. — ⁽⁴⁵⁹⁾ BLONDLOT. C. R. 67-1250-1868. — ⁽⁴⁴⁰⁾ LANGLOIS. C. R. 12-253-1841. — ⁽⁴⁴¹⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 132-224-1864. — ⁽⁴⁴²⁾ KUHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 38-62-1841. — ⁽⁴⁴³⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques 1-557. — ⁽⁴⁴⁴⁾ DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 1-59-1809. — ⁽⁴⁴⁵⁾ A. W. TITHERLY. J. Chem. Soc. 65-504-1894. — ⁽⁴⁴⁶⁾ WEYL. An. Ph. Chem. Pogg. 121-601; 123-

dues au calcium⁽⁴⁵⁰⁾; il a constaté que les métaux alcalins et le calcium se combinent à l'ammoniac, les ammoniums fournis se dédoublant à la pression ordinaire aux températures suivantes :

+ 70° pour le	lithium ammonium.
+ 20° —	calcium ammonium.
— 2° —	potasammonium.
— 20° —	sodammonium.

Les deux premiers AzH^3Li et $(AzH^3)^4Ca$ prennent feu au contact de l'air à la température ordinaire, mais ne sont pas dissociables dans le gaz ammoniac (Moissan).

Un certain nombre d'autres métaux favorisent la décomposition de l'ammoniac par la chaleur. Tels sont l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le fer; on a vu aussi que l'ammoniac pouvait modifier les propriétés mécaniques de divers métaux, tels que le cuivre.

Les hydrures alcalins décomposent le gaz ammoniac à la température ordinaire en donnant des amidures et de l'hydrogène (Moissan).

Le gaz ammoniac réagit sur un grand nombre de combinaisons chimiques, soit en intervenant par ses éléments ainsi que nous en avons vu des exemples dans l'action des oxydants, soit en intervenant d'une façon intégrale, comme dans le cas des combinaisons avec les acides (sels ammoniacaux), avec les anhydrides (amides ou acides amidés), avec les dérivés halogénés anhydres des métalloïdes, des métaux ou de certains radicaux composés (chloroamidures, bromamidures, etc.), avec les sels oxygénés (sels amidés), avec les oxydes métalliques, les matières organiques, etc.

L'action des hypochlorites sur l'ammoniacque doit donner naissance, avant l'oxydation simple, à des produits intermédiaires, tels que l'hydrazine ou l'hydroxylamine (Thiele)⁽⁴⁵¹⁾.

L'acide sulfureux, agissant sur une solution étherée d'ammoniac à l'état sec, donne de l'amidosulfite d'ammonium $AzH^3.SO^2$, AzH^4 (Divers et Ogawa)⁽⁴⁵²⁾, (Schumann)^(452 a). La combinaison de l'acide sulfurique et de l'ammoniac anhydre est constituée par des produits amidés : sulfamide (Jacquelin)⁽⁴⁵³⁾, sulfamate d'ammoniacque (Woronin)⁽⁴⁵⁴⁾.

L'anhydride carbonique, agissant sur l'ammoniac, à l'état naissant ou libre, produit une certaine quantité d'acide carbamique, ou mieux de carbamate d'ammonium $CO^2(AzH^3)^2$ (Davy et Rose, Drechsel, Hofmeister, Divers, Basaroff)^(454 a-454 d).

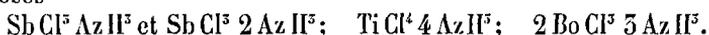
550-1864. — ⁽⁴⁴⁷⁾ SEELY. Chem. N. 23-169-1871. — ⁽⁴⁴⁸⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 20-411-1872; 24-140-1873. — ⁽⁴⁴⁹⁾ JOANNIS. C. R. 109-900 et 965-1889; 110-238-1890; 112-337 et 392-1891; 113-793-1891; 114-583-1892; 116-1370 et 1518-1895; 117-715 et 1149-1894. — ⁽⁴⁵⁰⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-21-902-905-1899. — ⁽⁴⁵¹⁾ J. THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 273-160-1892. — ⁽⁴⁵²⁾ EDW. DIVERS et M. OGAWA. J. Ch. Soc. 77-527-1900. — ^(452 a) SCHUMANN. Z. anorg. Ch. 23-43-1900. — ⁽⁴⁵³⁾ JACQUELIN. C. R. 16-1127-1845. — ⁽⁴⁵⁴⁾ A. WORONIN. B. Soc. Ch. (P)-2-452-1860. — ^(454 a) DRECHSEL. J. prakt. Ch. (2)-12-417; 16-169-180. — ^(454 b) HOFMEISTER. J. prakt. Ch. (2)-14-175. — ^(454 c) DIVERS. Schém. Soc. (2)-8-214. — ^(454 d) BASAROFF. Schéma doc. (2)-6-194. — ⁽⁴⁵⁵⁾ E. SCHMIDT. Ber. Chem. Gesell.

L'oxysulfure de carbone produit, par son action sur l'ammoniaque alcoolique ou sur l'ammoniaque aqueuse à 0°, de l'oxysulfocarbonate d'ammonium $\text{Az II}^{\text{S}} \cdot \text{CO} \cdot \text{Az II}^{\text{S}}$, qui se décompose ensuite en urée, acides sulfhydrique et carbonique et ammoniaque (Berthelot, Schmidt) ⁽⁴⁵⁵⁾.

L'ammoniac et l'acide cyanique, mélangés à l'état de vapeur dans un gaz inerte comme l'hydrogène, ou en dissolution éthérée à basse température, donnent naissance à du cyanate d'ammonium qui se transforme ensuite en urée par la chaleur (Walker et Wood) ⁽⁴⁵⁶⁾.

Quand on fait arriver l'acide chlorochromique en vapeur dans du gaz ammoniac sec, il brûle et se décompose, en cédant simplement ses deux atomes de chlore et en laissant un résidu brun d'oxyde de chrome $\text{CrO}^{\text{S}} \cdot \text{Cr}^{\text{S}}\text{O}^{\text{S}}$ (Rideal) ⁽⁴⁵⁷⁾.

L'ammoniac se combine également avec le chlorure de soufre $\text{Cl}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}}$ en donnant le corps $\text{Cl}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}} \cdot 4 \text{Az II}^{\text{S}}$ (Soubeiran) ⁽⁴⁵⁸⁾; avec le trichlorure de phosphore en donnant $\text{PCl}^{\text{S}} + 5 \text{Az II}^{\text{S}}$; avec le perchlorure de phosphore en donnant le chloramidure de phosphore par dissociation du composé $\text{PCl}^{\text{S}} \cdot 8 \text{Az II}^{\text{S}}$ (Grouvelle, Rose, Wœhler et Liebig, Besson) ^(459 à 462); avec les bromures de phosphore en produisant des composés analogues; avec les chlorures d'antimoine (Dehérain) ⁽⁴⁶³⁾, de titane, de bore, en donnant les composés



Le bromure et le fluorure de bore fournissent des corps analogues au chlorure.

Le gaz ammoniac sec se combine avec le bromure et l'iode de bore dissous dans le tétrachlorure de carbone en donnant les corps $\text{Bo Br}^{\text{S}} \cdot 4 \text{Az II}^{\text{S}}$ et $\text{Bo I}^{\text{S}} \cdot 5 \text{Az II}^{\text{S}}$ qui, maintenus dans un excès de gaz ammoniac, absorbent en plus $1/2 \text{Az II}^{\text{S}}$ pour le premier et $10 \text{Az II}^{\text{S}}$ à 0° pour le second (Besson) ⁽⁴⁶⁶⁾. Avec le chloroiodure de silicium, l'ammoniac forme la combinaison $2 \text{Si Cl}^{\text{S}} \text{I} \cdot 11 \text{Az II}^{\text{S}}$ (Besson) ⁽⁴⁶⁷⁾; avec le chlorure de silicium, on obtient le silicium tétramine $\text{Si} (\text{Az II}^{\text{S}})^{\text{S}}$ (Lengfeld) ⁽⁴⁶⁸⁾. (Voir aussi Joannis, Vigouroux et Hugot) ^(468 a).

L'ammoniac est aussi absorbé par le chlorure et le fluorure de silicium; par le chlorure de carbone; par le gaz phosgène CO Cl^{S} , qui s'unit à $4 \text{Az II}^{\text{S}}$; par le sulfure d'arsenic, qui fixe Az II^{S} ; par le sulfure de phosphoré, qui fixe $2 \text{Az II}^{\text{S}}$. Le mélange d'ammoniac et de vapeurs de sulfure de carbone, passant dans un tube de porcelaine chauffé, forme de l'acide sulfocyanique et de l'acide sulfhydrique; il en est de même quand on

10-191-1877. — ⁽⁴⁵⁶⁾ J. WALKER et J. J. WOOD. J. Chem. Soc. 77-21-1900. — ⁽⁴⁵⁷⁾ S. RIDEAL. J. Chem. Soc. 49-367-1881. — ⁽⁴⁵⁸⁾ SOUBEIRAN. An. Ch. Ph. 67-74-1858. — ⁽⁴⁵⁹⁾ GROUVELLE. An. Ch. Ph. 17-37-1821. — ⁽⁴⁶⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-311 et 411-1832. — ⁽⁴⁶¹⁾ WÖHLER et LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 11-159-1854. — ⁽⁴⁶²⁾ BESSON. C. R. 111-972-1890. — ⁽⁴⁶³⁾ DEHÉRAIN. B. Soc. Ch. 25-1862. — ⁽⁴⁶⁴⁾ L. TROOST. C. R. 88-578-1879; 92-715-1881; 94-789-1882. — ⁽⁴⁶⁵⁾ R. METZNER. C. R. 124-32-1897. — ⁽⁴⁶⁶⁾ A. BESSON. C. R. 114-542-1892. — ⁽⁴⁶⁷⁾ A. BESSON. C. R. 112-611-1891. — ⁽⁴⁶⁸⁾ F. LENGFELD. Am. Chem. J. 21-351-1899. — ^(468 a) JOANNIS. C. R. 135-1106-1902; HUGOT et VIGOUROUX, C. R.

chauffe, en vase clos, une solution alcoolique d'ammoniac et de sulfure de carbone.

Troost a décrit un certain nombre de combinaisons de l'ammoniac avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique, acétique avec excès d'ammoniaque ⁽⁴⁶⁴⁾. (Voir *Ammonium*.)

L'ammoniac et le chlorure tellurique donnent les réactions suivantes : à 200 — 250°, il y a réduction avec formation d'azote et de chlorhydrate d'ammoniaque; à 0° il se fait le corps $\text{TeCl}_4 \cdot 5 \text{AzH}_3$; enfin, à haute température avec l'ammoniaque liquide, il se fait un azoture TeAz (Metzner) ⁽⁴⁶⁵⁾.

Le gaz ammoniac liquéfié donne, avec le chlorure de sodium, le composé $\text{NaCl} \cdot 5 \text{AzH}_3$; avec le chlorure de baryum, le composé $\text{BaCl}_2 \cdot 8 \text{AzH}_3$; le chlorure de potassium, dans les mêmes conditions, ne fournit pas de combinaison (Joannis) ⁽⁴⁶⁶⁾.

Dehérain a étudié méthodiquement l'action de l'ammoniac sur les chlorures métalliques et a pu définir un certain nombre de combinaisons avec les chlorures de zinc, d'étain, d'antimoine, de bismuth ⁽⁴⁷⁰⁾.

Les composés de l'ammoniac avec les sels des autres métaux ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. C'est ainsi qu'on a indiqué des combinaisons de l'ammoniac avec les sels de potassium et de sodium (Claus) ⁽⁴⁷¹⁾, avec les sels d'ammonium (Pellizzari) ⁽⁴⁷²⁾, de lithium (Bonnefoi) ⁽⁴⁷³⁾, avec les chlorures de fer et d'aluminium (Miller, Stillman et Yoder, Fowler, Baud) ⁽⁴⁷⁴⁻⁴⁷⁷⁾, avec l'iode de fer (Jackson et Derby) ⁽⁴⁷⁸⁾, avec le bromure de fer (Fowler) ⁽⁴⁷⁹⁾, avec les sels de cobalt (Schiff, Hesse, Braun, Gibbs, Maquenne) ^(479 à 485), avec les sels de nickel (André) ⁽⁴⁸⁶⁾, de zinc (Kwasnik) ⁽⁴⁸⁷⁾, de cadmium (André, Kwasnik) ⁽⁴⁸⁸⁻⁴⁸⁹⁾, de cuivre (Maumené, Guareschi, Richards et Forsythe) ⁽⁴⁹⁰⁻⁴⁹²⁾; avec les sels halogènes de titane (Rosenheim et Schütte) ⁽⁴⁹³⁾, de plomb, de thallium et de zirconium (Matthews) ⁽⁴⁹⁴⁾; avec les sels de mercure (François, Leteur) ⁽⁴⁹⁵⁻⁴⁹⁶⁾, d'argent (Joannis et Croizier, Dawson et Mac Crae) ⁽⁴⁹⁷⁻⁴⁹⁸⁾; avec les sels de platine (Reiset) ⁽⁴⁹⁹⁾, de ruthenium (Claus,

136-1670-1905. — ⁽⁴⁶⁰⁾ JOANNIS. C. R. 112-557-1891. — ⁽⁴⁷⁰⁾ DEHÉRAIN. B. Soc. Ch. 451-1861 et 522-1862. — ⁽⁴⁷¹⁾ C. CLAUS. B. Soc. Ch. (2)-3-186-1865. — ⁽⁴⁷²⁾ G. PELLIZZARI. Gazzet. ch. ital. 14-592. — ⁽⁴⁷³⁾ G. BONNEFOI. C. R. 124-771-1897; 130-1594-1900. — ⁽⁴⁷⁴⁾ A. S. MILLER. Am. Chem. J. 17-570-1895. — ⁽⁴⁷⁵⁾ J. M. STILLMANN et M. B. YODER. Am. Chem. J. 17-570 et 748-1895. — ⁽⁴⁷⁶⁾ G. J. FOWLER. J. Chem. Soc. 79-285-1901. — ⁽⁴⁷⁷⁾ E. BAUD. C. R. 134-154-555 et 600-1901. — ⁽⁴⁷⁸⁾ C. L. JACKSON et J. H. DERBY. Am. Chem. J. 24-15-1900. — ⁽⁴⁷⁹⁾ HUGO SCHIFF. C. R. 53-410-1861. — ⁽⁴⁸⁰⁾ O. HESSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 122-224-1862. — ⁽⁴⁸¹⁾ BRAUN. An. Chem. Pharm. Lieb. 125-155-1863. — ⁽⁴⁸²⁾ BRAUN. An. Chem. Pharm. Lieb. 142-50-1867. — ⁽⁴⁸³⁾ W. GIBBS. Ber. Chem. Gesell. 3-42-1870. — ⁽⁴⁸⁴⁾ L. MAQUENNE. C. R. 96-544-1883. — ⁽⁴⁸⁵⁾ G. ANDRÉ. C. R. 106-956-1888. — ⁽⁴⁸⁶⁾ W. KWASNIK. Ar. der Pharm. (3)-29-510-1891. — ⁽⁴⁸⁷⁾ G. ANDRÉ. C. R. 104-908-987-1887. — ⁽⁴⁸⁸⁾ W. KWASNIK. Ar. der Pharm. 129-569-1891. — ⁽⁴⁸⁹⁾ MAUMENÉ. C. R. 95-223-1882. — ⁽⁴⁹⁰⁾ GUARESCHI. Acad. Torino 32-100-1896. — ⁽⁴⁹¹⁾ RICHARDS et FORSYTHE. Am. Acad. 32-259-1897. — ⁽⁴⁹²⁾ ROSENHEIM et SCHÜTTE. Z. anorg. Chem. 26-279-1901. — ⁽⁴⁹³⁾ J. M. MATTHEWS. J. Am. Chem. Soc. 20-815-1898. — ⁽⁴⁹⁴⁾ M. FRANÇOIS. C. R. 130-352 et 1022-1900. — ⁽⁴⁹⁵⁾ F. LETEUR. C. R. 130-248-1900. — ⁽⁴⁹⁶⁾ JOANNIS et CROIZIER. C. R. 118-1149-1894. — ⁽⁴⁹⁷⁾ DAWSON et McCRAE. Z. anorg. Chem. 26-94-1901. — ⁽⁴⁹⁸⁾ J. REISET. C. R. 10-870-1840. — ⁽⁴⁹⁹⁾ C. CLAUS. B. Soc. Ch. (P)-

Joly) ⁽⁵⁰⁰⁻⁵⁰¹⁾, d'osmium (Claus) ⁽⁵⁰²⁾, de palladium (Lambert) ⁽⁵⁰⁵⁾, etc.

Nous renvoyons pour l'étude de ces nombreuses combinaisons soit aux sels d'ammonium, soit aux sels des métaux qui accompagnent l'ammoniac dans le composé.

Werner a donné une théorie de la constitution des combinaisons ammoniaco-métalliques ⁽⁵⁰⁴⁾.

L'ammoniac forme, avec différents permanganates, des composés d'addition assez stables. Le composé argentique s'obtient en saturant une solution de permanganate de potassium avec de l'ammoniaque aqueuse refroidie et en additionnant de nitrate d'argent; on obtient un précipité cristallin que l'on sèche sur de la chaux vive, mélangée de sel ammoniac, et qui constitue une poudre violette, peu soluble dans l'eau, répondant à la formule $MnO^4 Ag, 2 AzH^5$ et détonant sous le choc. Les sels de cuivre, de cadmium, de nickel, de zinc, de magnésium donnent des composés analogues (Klobb) ⁽⁵⁰³⁻⁵⁰⁶⁾.

Le chlorure hétérocobaltique donne un permanganate cobaltique dodécammonié $(MnO^4)^6 Co^2, 12 AzH^5$, en cristaux cubiques détonant par la chaleur et sous le choc.

Le sulfure de carbone, agissant sur certains hydrates métalliques, en suspension dans l'ammoniaque, fournit des combinaisons cristallisées qui sont des dérivés ammoniométalliques de l'acide sulfocarbonique (Hoffmann) ⁽⁵⁰⁷⁾; on a ainsi obtenu les sels de cobalt, de fer, de nickel, de cuivre, de zinc, de platine.

L'ammoniac est également susceptible de se fixer sur certains sels organiques; c'est ainsi qu'on a décrit des combinaisons d'ammoniac avec l'acétate, le valériane, le lactate et le succinate de zinc (Lutschak) ⁽⁵⁰⁸⁾.

L'ammoniac réagit aussi sur un grand nombre de corps organiques, et une grande quantité de ces réactions ont été étudiées en détail. L'action sur les chlorures, bromures, iodures, nitrates de méthyle ou d'éthyle donne naissance, outre les sels ammoniacaux, à des produits aminés plus ou moins substitués, suivant les conditions de l'expérience (Hoffmann, Carey Lea, Du villier et Buisine, Vincent et Chappuis, Dybowski) ⁽⁵⁰⁹⁻⁵¹³⁾.

Le chloroforme s'attaque difficilement par l'ammoniac, en donnant naissance à du chlorhydrate et à du formiate d'ammoniaque et à de l'oxyde de carbone (Heintz, André) ⁽⁵¹⁵⁾.

L'ammoniac, agissant sur les dérivés chlorés de l'éthane, se fixe

4-450-1862. — ⁽⁵⁰¹⁾ JOLY. C. R. 108-1500-1889; 111-960-1890; 115-1299-1892. — ⁽⁵⁰²⁾ CLAUD. B. Soc. Ch. (2)-3-121-1865. — ⁽⁵⁰³⁾ LAMBERT. C. R. 91-768-1880. — ⁽⁵⁰⁴⁾ WERNER. Z. anorg. Chem. 3-267-1892; 8-155 et 189-1895; 9-582-1895; 14-21-1897. — ⁽⁵⁰⁵⁾ KLOBB. C. R. 103-384-1886. — ⁽⁵⁰⁶⁾ KLOBB. B. Soc. Ch. (5)-3-508-1890. — ⁽⁵⁰⁷⁾ K. A. HOFFMANN. Z. anorg. Chem. 11-379-1896; 14-265-1897. — ⁽⁵⁰⁸⁾ LUTSCHAK. Ber. Chem. Gesell. 5-50-1872. — ⁽⁵⁰⁹⁾ HOFFMANN. An. Ch. Ph. (5)-30-87-1850; (5)-33-108-1851. — ⁽⁵¹⁰⁾ CAREY LEA. Chem. N. 6-66-1862. — ⁽⁵¹¹⁾ DUVILLIER et BUISINE. C. R. 90-872 et 1426-1880. — ⁽⁵¹²⁾ VINCENT et CHAPPUIS. B. Soc. Ch. (2)-45-409-1886. — ⁽⁵¹³⁾ DYBOWSKY. J. Soc. Chem. Russe 30-858-1898. — ⁽⁵¹⁵⁾ G. ANDRÉ.

directement sur ces composés non saturés dans certaines conditions (Engel) ⁽⁵¹⁶⁾; les acides maléique et fumarique fixent directement l'ammoniac en donnant l'acide aspartique (Engel) ⁽⁵¹⁷⁾.

Les matières hydrocarbonées, soumises à l'action de l'ammoniaque, donnent un certain nombre de corps mal définis, parmi lesquels Thénard a signalé les composés fumiques et créniques ⁽⁵¹⁸⁾; Schützenberger a constaté qu'entre 100 et 200°, ces substances fixaient l'azote, mais sous une forme autre que celle de sel ammoniacal ⁽⁵¹⁹⁾; Tanret a pu isoler des produits formés de divers produits alcaloïdiques ⁽⁵²⁰⁾.

Les matières grasses sont saponifiées par l'ammoniaque à la façon des éthers avec formation de sels ammoniacaux; enfin, les matières albuminoïdes ne subissent pas de changements dans les conditions ordinaires.

Les chaleurs de formation et de dissolution de l'ammoniaque ont été déterminées par Berthelot et par Thomsen qui ont trouvé ⁽⁵²¹⁻⁵²²⁾ :

	Az H ³ gaz.	Az H ³ dissous.
Berthelot.	12 250 ^{cal}	21 070 ^{cal}
Thomsen.	11 890 ^{cal}	20 530 ^{cal}

Propriétés physiologiques. — Le gaz ammoniaque, respiré en proportions minimes, est à peu près inoffensif; mais en quantité un peu forte, il provoque le resserrement de la glotte et produit une inflammation du larynx et des bronches. Ce gaz cause, au moment de l'inspiration, une vive douleur sur toutes les muqueuses qu'il atteint.

La solution d'ammoniaque possède l'odeur pénétrante du gaz; sa saveur est brûlante et caustique. Elle produit sur la peau un sentiment de cuisson et une rubéfaction passagère; un contact prolongé détermine une véritable vésication. Son action sur les muqueuses est du même ordre, mais infiniment plus énergique; on l'emploie pour la cautérisation des plaies. Administrée intérieurement à petite dose, elle agit comme stimulant sur le système nerveux; l'administration de quelques gouttes, prises à l'intérieur, constitue un puissant moyen de combattre l'ivresse alcoolique. On peut aussi l'employer contre le météorisme des animaux; elle agit alors en absorbant l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré accumulés dans le tube intestinal.

Dans le règne végétal, en quantité convenable, au lieu de constituer un médicament ou un poison, l'ammoniaque ou mieux les sels ammoniacaux peuvent être considérés comme un véritable aliment, soit par voie directe, soit par voie de transformation en nitrates sous l'influence des ferments nitreux et nitrique.

Divers expérimentateurs avaient d'abord indiqué que les sels ammoniacaux agissent comme poison vis-à-vis des plantes, même en ne leur en distribuant que de faibles quantités (Bouchardat, Cloëz, Dehérain) ⁽⁵²³⁾;

C. R. 102-555-1886. — ⁽⁵¹⁶⁾ R. ENGEL. B. Soc. Ch. (2)-48-94-1887. — ⁽⁵¹⁷⁾ R. ENGEL. B. Soc. Ch. (2)-48-97-1887. — ⁽⁵¹⁸⁾ THÉNARD. B. Soc. Ch. 60-1861. — ⁽⁵¹⁹⁾ P. SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. 16-1861; C. R. 51-946-1860. — ⁽⁵²⁰⁾ C. TANRET. C. R. 100-1540-1885. — ⁽⁵²¹⁾ M. BERTHELOT. B.

mais Müntz a prouvé, de la façon la plus nette, que l'ammoniaque peut être utilisée comme telle, en se mettant à l'abri des ferments nitrificateurs, et Mazé a montré que les dissolutions ammoniacales, un peu concentrées, deviennent nocives pour les plantes.

D'une façon générale, les sels ammoniacaux sont assimilés surtout par les végétaux après leur transformation en nitrates par les ferments, et ce sont alors ces derniers qui agissent pour accroître les rendements et favoriser la nutrition végétale.

Caractères et analyse. — Le gaz ammoniac se reconnaît aisément à son odeur; en présence de l'acide chlorhydrique, il répand d'abondantes fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque. Il est détruit par l'étincelle en ses éléments, en doublant de volume; il bleuit le papier de tournesol. Il est extrêmement soluble dans l'eau (800 volumes environ vers $+10^{\circ}$) et dans les acides. Les solutions étendues de potasse et de soude absorbent le gaz ammoniac, tandis que les mêmes solutions, très concentrées, ne l'absorbent point.

Le dosage de l'ammoniac gazeux se fait ordinairement par absorption à l'eau ou à l'acide sulfurique étendu, une trace de liquide suffisant pour absorber de grandes quantités de gaz ammoniac. Le plus souvent, la séparation de l'ammoniac ne présente pas de difficultés, parce que les autres gaz solubles ne peuvent exister en présence de l'ammoniac. La séparation des divers autres gaz alcalins, méthylamine, éthylamine, etc., est, au contraire, fort difficile et exige des méthodes longues et pénibles.

Les solutions ammoniacales précipitent en blanc par le bichlorure de mercure, en bleu par les sels de cuivre, en jaune par l'acide phosphomolybdique, en brun rouge par le réactif de Nessler, en jaune par le chlorure de platine.

En présence d'une quantité suffisante de potasse ou par la chaleur, les solutions ammoniacales laissent dégager le gaz qu'elles ont dissous.

Tous les sels ammoniacaux sont volatils à basse température avec ou sans décomposition; traités par la chaux ou les alcalis, ils dégagent de l'ammoniac gazeux. Le chlorure de platine donne un précipité de chloroplatinate d'ammonium cristallisé en octaèdres; le tartrate acide de soude précipite les sels ammoniacaux en solution assez concentrée; enfin le réactif de Nessler décèle des traces de ces sels en donnant un précipité brun rouge.

Les méthodes de dosage de l'ammoniac, dans ses solutions, soit à l'état libre, soit à l'état de sels, peuvent se ramener à l'un des quatre types suivants :

1° On peut transformer directement en chlorhydrate d'ammoniaque le gaz ammoniac et sa dissolution aqueuse et les sels ammoniacaux à acides faibles volatils (carbonate, sulfhydrate, etc.) (Villiers et Dumessnil).

2° On amène l'ammoniac à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque en

Soc. Ch. (2)-33-505-1880. — ⁽⁵²²⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 12-2062-1879. — ⁽³²⁵⁾ DENÉ-

le transformant d'abord en chlorure, pour les sels à acide volatil (acide azotique, acétique, etc.), ou en ajoutant simplement de l'acide chlorhydrique, pour les sels à acide non volatil, et en additionnant ensuite la masse d'une dissolution concentrée et neutre autant que possible de chlorure de platine en excès. On évapore à consistance sirupeuse au bain-marie, on fait digérer avec de l'alcool à 80 pour 100 et on filtre sur filtre taré, ou mieux en calcinant au rouge de sel double et en calculant l'ammoniac d'après le poids du résidu de platine.

3° On peut doser l'ammoniac, d'après le volume d'azote qu'il fournit, par sa décomposition, au moyen d'un des procédés indiqués plus haut.

4° Fréquemment, on dose aussi l'ammoniac par les liqueurs titrées, d'après les procédés alcalimétriques. (Voyez t. III, p. 494.)

Les divers modes analytiques que nous venons de rappeler peuvent s'appliquer pour tous les sels ammoniacaux en chassant l'ammoniac qu'ils contiennent par la voie humide; ce dosage peut être appliqué de trois manières; dans les deux premières, on absorbe l'ammoniac éliminé; la troisième est un dosage indirect.

1° On élimine l'ammoniac par distillation avec une lessive de potasse, de soude, un lait de chaux ou de la magnésie calcinée. Cette dernière base s'emploie quand il y a des substances organiques azotées qui, par ébullition avec les alcalis ou la chaux, pourraient fournir de l'ammoniac. On recueille l'ammoniac dégagé dans une certaine quantité d'acide, titré ou non, selon qu'on veut faire le dosage volumétriquement ou par un des autres procédés indiqués (Boussingault).

2° On élimine l'ammoniac à froid par un lait de chaux (Schlössing) en opérant sous une cloche et en fixant l'ammoniac dégagé par une solution acide.

3° On fait bouillir, dans l'eau, avec le sel ammoniacal une quantité connue et en excès d'un alcali jusqu'à ce que tout l'ammoniac soit chassé. Dans le résidu, on titre l'alcali restant, et, de la différence, on déduit la quantité équivalente d'ammoniac (F. Mohr). Cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux sels ammoniacaux à réaction neutre et en l'absence des substances organiques.

Quand il s'agit de doser de petites quantités d'ammoniac, on peut enfin employer le procédé colorimétrique en comparant la coloration que la liqueur à examiner donne avec le réactif de Nessler, avec celle fournie par une même quantité d'une solution ammoniacale connue et additionnée de la même proportion de réactif de Nessler (Chapman).

Composition. — Le gaz ammoniac, soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques, est décomposé et donne un volume double du sien d'un mélange gazeux, ne renfermant plus d'ammoniac et formé de $\frac{5}{4}$ d'hydrogène pour $\frac{1}{4}$ d'azote, ce qu'on vérifie en faisant détoner ce

RAIN. *Chimie agricole* 108-1902. — (525) DELONG. *J. Chem. Ph. Schweig.* 8-502-1815. —

mélange dans l'eudiomètre avec de l'oxygène. Le gaz ammoniac est donc formé par 5 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote qui n'occupent que 2 volumes avant la décomposition. C'est ce qui est exprimé par la formule AzH^3 .

La densité du gaz ammoniac, qui est 8,510 par rapport à l'hydrogène, confirme ce résultat; cette densité représente en effet 1 fois et 1/2 la densité de l'hydrogène, soit 1,5, plus 1/2 fois celle de l'azote ou 7,01.

Applications et industrie. — L'ammoniac est employée comme réactif dans les laboratoires, comme caustique et vésicant en médecine, comme producteur de froid ou de vide, à l'état liquéfié. En dehors de ces usages, l'ammoniac caustique a une grande importance industrielle; elle sert à préparer la soude Solvay, dite à l'ammoniac; à préparer divers sels employés, soit dans l'industrie, soit dans les laboratoires; à fabriquer diverses matières colorantes (carmin de cochenille, orseille); à dégraisser les laines; à aviver certaines couleurs. Enfin, l'agriculture emploie beaucoup d'ammoniac à l'état de sels, principalement de sulfate, comme engrais. (Voir *Industrie des sels ammoniacaux*, T. III, p. 259.)

CHLORURE D'AZOTE $AzCl^3$

PRÉPARATION ET FORMATION. — Ce corps, découvert par Dulong en 1812, dans l'action du chlore sur un sel d'ammonium⁽⁵²⁵⁾ se forme quand on met du chlore ou un corps susceptible d'en dégager en présence d'un sel ammoniacal neutre, par exemple, en faisant passer un courant de chlore gazeux à travers une solution de chlorure d'ammonium ou d'un autre sel ammoniacal.

Le chlorure d'azote se prépare aussi par action de l'hypochlorite de sodium ou de calcium sur le chlorure d'ammonium, en dissolvant le produit formé au moyen du benzène.

$2AzH^3 \cdot HCl + 7NaOCl = AzCl^3 + 6NaCl + AzO^3Na + 4H^2O$
(Porret, Wilson et Kirk, Balard, Böttger, Gorup-Besanez, Hentschel, Noyes et Lyon)^(526 à 529).

Il prend aussi naissance par électrolyse d'une solution concentrée de sel ammoniac; on peut faire, de cette préparation, une expérience de cours en recouvrant la solution d'une couche d'essence de térébenthine; les gouttelettes de chlorure d'azote produit, entraînées à la surface du liquide par le dégagement de gaz qui accompagne leur formation, se décomposent dès qu'elles rencontrent l'essence, en produisant de petites détonations (Kolbe, Hofer)⁽⁵³¹⁻⁵³²⁾.

PROPRIÉTÉS. — Liquide oléagineux, jaune, d'une odeur irritante particulière; densité 1,655; ne se solidifie pas même à -40° (Davy)⁽⁵³³⁾.

⁽⁵²⁶⁾ PORET, WILSON et KIRK. *Ann. Ph. Gilb.* **47**-56-69. — ⁽⁵²⁷⁾ BÖTTGER. *Jahrb. des phys. Verein zu Frankfurt a. M.* **17**-1871-1872. — ⁽⁵²⁸⁾ GORUP-BESANEZ. *Lehrb.* 2. Aufl. **1**-219-1866. — ⁽⁵²⁹⁾ HENTSCHEL. *Ber. Chem. Gesell.* **30**-1454-1792-2642-1897; **32**-1878-1899. — ⁽⁵³¹⁾ KOLBE. *J. prakt. Chem.* **44**-157-1847. — ⁽⁵³²⁾ HÖFFER. *Chem. Zeit.* **20**-478-1896. — ⁽⁵³³⁾ DAVY. *Ph.*

On peut le distiller à 71°; et à 96° il détone avec une extrême violence, en donnant comme produits de décomposition 5 volumes de chlore et 1 volume d'azote (Wagner, Jouglet)⁽⁵⁵⁴⁻⁵⁵⁵⁾. Les explosions produites par le chlorure d'azote sont très dangereuses, et ce corps doit être manié avec de grandes précautions. On peut le faire détoner sans danger en recevant une goutte de chlorure d'azote sur une feuille de papier qu'on approche d'une bougie. L'explosion est très violente si l'on met le chlorure d'azote en contact avec une tige de fer chauffé, un fragment de phosphore, une goutte d'huile d'olives ou d'essence de térébenthine. Le chlorure d'azote est un peu soluble dans l'eau, qui le décompose, à la longue, en donnant des acides chlorhydrique et azoteux; les métaux le décomposent en s'emparant du chlore et en mettant l'azote en liberté. L'acide chlorhydrique agit sur le chlorure d'azote en produisant de l'ammoniac et du chlore libre; l'ammoniac le décompose en donnant de l'acide chlorhydrique (qui s'unit à un excès d'ammoniac) et de l'azote libre. Aussi le chlorure d'azote ne se forme-t-il que par l'action du chlore sur une solution d'un sel ammoniacal neutre.

Le sulfure de carbone le dissout sans le décomposer; les solutions alcalines étendues, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène arsénié, les métaux, les sulfures métalliques, le nitrate d'argent décomposent le chlorure d'azote, mais sans explosion (Bineau, Gladstone)⁽⁵⁵⁶⁻⁵⁵⁷⁾. Le phosphore, l'hydrogène phosphoré, l'éther, les huiles essentielles, le sélénium, la potasse caustique concentrée, l'ammoniaque concentrée, l'arsenic, le deutoxyde d'azote, le cyanure de potassium, le décomposent avec explosion (Serullas, Porret, Wilson et Kirk⁽⁵⁵⁸⁾, Millon).

La composition du chlorure d'azote a été établie par Deville et Hautefeuille, qui ont déterminé les quantités d'ammoniac et de chlore fournies par l'action de l'acide chlorhydrique.

Bromure d'azote. — Ce corps ne s'obtient ni directement, ni par action du brome sur l'ammoniac, à la manière du chlorure d'azote; mais d'après Millon⁽⁵⁴⁰⁾, le chlorure d'azote peut faire la double décomposition avec le bromure de potassium; on obtient ainsi un liquide oléagineux, brun noirâtre, d'une odeur fétide très irritante; il est très volatil et détone facilement; les acides chlorhydrique et bromhydrique, et l'ammoniac le décomposent; l'eau donne de l'azote, du brome et du bromure d'ammonium.

IODURE D'AZOTE

HISTORIQUE. — Il fut observé par Courtois en 1812, au moment de sa découverte de l'iode, et étudié ensuite par Serullas, Millon, Marchand, Bineau, Gladstone, Bunsen, Stahlschmith.

T. Roy. Soc. 1-242-1813. — ⁽⁵⁷⁴⁾ WAGNER. Chem. Centr. Bl. 125-1872. — ⁽⁵⁵⁵⁾ JOUGLET. C. R. 70-539-1870. — ⁽⁵⁵⁶⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (3)-15-82-1845. — ⁽⁵⁵⁷⁾ GLADSTONE. J. Chem. Soc. 7-51-1854. — ⁽⁵⁴⁰⁾ MILLON. An. Ch. Ph. 69-75-1858. — ⁽⁵⁴¹⁾ STRAS. Gesetze der Proportionen. Leipzig

PRÉPARATION ET FORMATION. — Ce composé est obtenu par l'action de l'iode sur l'ammoniaque, cette action pouvant être effectuée de différentes façons. L'iode absorbe le gaz ammoniac et se change en un liquide brun qui, traité par l'eau, donne une poudre noire (Courtois). On peut encore traiter l'iode pulvérisé par l'ammoniaque caustique; après un quart d'heure environ, on filtre, on lave à l'eau la poudre noire ainsi obtenue et on la sèche sur des doubles de papier en la fractionnant par petites portions (Stas) ⁽⁵⁴¹⁾. On peut ajouter de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique à la teinture alcoolique d'iode (Serullas, Gladstone, Bunsen, Stahlshmidt) ^(542 à 543), ou de l'ammoniaque aqueuse à une solution d'iodure de potassium ioduré (Schönbein) ⁽⁵⁴⁶⁾. On peut aussi ajouter de l'ammoniaque à une solution d'iode dans l'eau régale ou à du chlorure d'iode puis laver à l'eau le précipité noir qui se forme (Mitscherlich).

On peut aussi préparer l'iodure d'azote par décomposition de l'iodure d'ammonium par le chlorure de chaux (Gladstone) ⁽⁵⁴⁵⁾; en décomposant une solution d'iodure et d'iodate d'ammonium par la potasse après acidification par l'acide chlorhydrique (Serullas) ⁽⁵⁴²⁾; enfin par double décomposition entre le chlorure d'azote et l'iodure de potassium (Millon) ⁽⁵⁴⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'iodure d'azote se présente habituellement sous forme d'une poudre brun noirâtre, détonant avec une extrême facilité, surtout lorsqu'il est bien sec; le moindre attouchement en provoque l'explosion, qui a lieu en produisant une certaine lumière visible si l'on opère dans l'obscurité. Il est donc impossible de manier ce corps une fois qu'il est desséché; même à l'état humide, il détone fréquemment (Stas) ⁽⁵⁴¹⁾, Böttger, Champion et Pellet ⁽⁵⁴⁸⁻⁵⁴⁹⁾.

Humide, il se décompose peu à peu à l'air en donnant de l'azote et des acides iodique et iodhydrique; l'eau bouillante, les alcalis, l'acide chlorhydrique le décomposent rapidement, ainsi que l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux et les sulfites.

L'iodure d'azote, préparé avec des solutions d'iode, ne détone que lorsqu'il est sec, tandis que celui qu'on obtient avec l'iode solide peut détoner sous l'eau. La décomposition de l'iodure d'azote est déterminée par la lumière (Guyard) ⁽⁵⁵⁰⁾; sous l'eau, cette décomposition est d'abord lente, avec dégagement d'azote, puis elle se termine avec explosion; sous l'ammoniaque, la décomposition s'effectue complètement et sans explosion; la rapidité de cette décomposition est proportionnelle à l'intensité de la lumière et dépend des radiations; le maximum de rapidité correspond au jaune; les rayons rouge-orangé viennent ensuite, puis le violet; enfin les radiations calorifiques, transmises dans un milieu athermane, sont sans action.

158-1867. — ⁽⁵⁴²⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. **42**-200-1829. — ⁽⁵⁴⁵⁾ GLADSTONE. J. Chem. Soc. **4**-34-1851; **7**-51-1854. — ⁽⁵⁴⁴⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **34**-1-1852; An. Ch. Ph. (5)-**39**-74-1855. — ⁽⁵⁴³⁾ STAHLSCHMIDT. An. Ph. Chem. Pogg. **419**-421-1863. — ⁽⁵⁴⁶⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. **84**-392-1861. — ⁽⁵⁴⁷⁾ MILLON. An. Ch. Ph. **69**-78-1858. — ⁽⁵⁴⁸⁾ BÖTTGER. Jahrb. d. phys. Ver. Frankfurt 1875 et 1876. — ⁽⁵⁴⁹⁾ CHAMPION et PELLET. C. R. **75**-210-1872. — ⁽⁵⁵⁰⁾ GUYARD.

L'iodure d'azote réagit sur l'iodure de méthyle en produisant certaines bases particulières (Stahlschmidt) ⁽⁵⁴⁵⁾, sur l'éthylate de sodium pour donner de l'iodure de sodium et de l'ammoniaque sans éthylamine; il est soluble dans le cyanure de potassium, et pour chaque atome d'iode, il faut une molécule de cyanure.

COMPOSITION. — Cette composition a été longtemps discutée et est encore très incertaine. Gay-Lussac lui a assigné la formule AzI^2 , correspondante à celle du chlorure d'azote; Marchand ⁽⁵⁵¹⁾ reconnut qu'il renfermait de l'hydrogène et, en dosant l'iodure d'ammonium formé par détonation de l'iodure d'azote, il arriva à la formule $AzII^2I$; Bineau ⁽⁵⁵²⁾, faisant des analyses basées sur l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfite d'ammonium, indiqua la composition $AzIII^2$; Bunsen ⁽⁵⁴⁴⁾, se basant sur l'action de l'acide chlorhydrique, prouva que le soi-disant iodure d'azote est un mélange d'iodure d'azote vrai et d'ammoniaque, $AzII^2$, AzI^2 . Stahlschmidt ⁽⁵⁴⁵⁾ admet que la composition de ce corps varie suivant son mode de préparation, celui préparé par l'ammoniaque aqueuse concentrée et une solution d'iode dans l'alcool absolu répondant à la formule AzI^2 , tandis qu'en opérant sur deux solutions alcooliques absolues, on a le corps $AzII^2$. Le gaz ammoniac sec passant sur l'iode donne un liquide bleu (Bineau, Millon) dont la composition varie avec la température:

à	80°	elle est	2	$AzII^2, I^2$
	20°	—	3	$AzII^2, I^2$
	0°	—	4	$AzII^2, I^2$
	-10°	—	5	$AzII^2, I^2$

et qui perd par la chaleur de l'ammoniaque en laissant de l'iode avec une trace d'iodure; ces composés sont solubles dans l'eau et l'alcool (Raschig) ⁽⁵⁵³⁾.

Les conditions de formation des iodures d'azote ont été étudiées par Guyard ⁽⁵⁵⁰⁾ et Raschig ⁽⁵⁵³⁾ qui les préparaient au moyen de l'ammoniaque et des iodures alcalins iodurés; par un excès de bi-iodure alcalin, on obtiendrait $AzII^2I$, et par un excès d'ammoniaque $AzIII^2$. Chattaway et Orton ⁽⁵⁵⁴⁾ estiment qu'on n'est pas maître de produire le véritable iodure d'azote, et Selivanow ⁽⁵⁵⁵⁾ croit que l'action de l'iode sur l'ammoniaque étendue donne d'abord le corps $IOII$ qui se transformerait ensuite dans les composés $AzII^2$, AzI^2 ; $AzIII^2$ et AzI^2 . Les solutions trop étendues ne fourniraient plus aucun iodure d'azote.

Le corps $Az^2II^2I^2$ ($AzII^2AzI^2$ ou $AzII^2I = AzIII^2$) (Chattaway, Orton et Stevens) ⁽⁵⁵⁶⁾, est obtenu en aiguilles rouges, orthorhombiques, à reflets cuivrés, de densité 5,5 dans l'action de l'hypoiodite de potassium ou du chlorure d'iode sur l'ammoniaque. Le composé $Az^2II^2I^2$ sec se décompose, lentement à la lumière, violemment à chaud, en azote, iode et iodure d'ammonium (Chattaway et Orton) ⁽⁵⁵⁴⁾; il donne, par réduction, de

C. R. 97-526-1885; B. Soc. Chim. (2)-41-12-1884. — ⁽⁵⁵¹⁾ MARCHAND, J. prakt. Chem. 19-4-1840; An. Ch. Ph. 73-222-1840. — ⁽⁵⁵²⁾ BINEAU, An. Ch. Ph. (5)-15-74-1845. — ⁽⁵⁵³⁾ RASCHIG, An. Chem. Pharm. Lieb. 241-255-1887; 130-212. — ⁽⁵⁵⁴⁾ CHATTAWAY et ORTON, Am. Chem. J. 24-456-542-1900. — ⁽⁵⁵⁵⁾ SELIVANOW, Ber. Chem. Gesell. 27-4012-1894. — ⁽⁵⁵⁶⁾ CHATTAWAY,

l'acide iodhydrique et de l'ammoniaque. Voir aussi Chattaway et Stevens, Chattaway, Norris et Franklin, Szuhay^(558 à 560). On voit, par ces contradictions et par ces complications, combien étaient incertaines la formule et la composition de l'iodure d'azote.

D'après Hugot, qui a repris cette étude dans de meilleures conditions, l'action de l'ammoniac liquéfié sur l'iode sec donne naissance aux composés suivants⁽⁵⁶¹⁾ :

$AzI^3 \cdot 3AzII^5$. — Cristaux verts, stables à $+10^\circ$, décomposables à $+18^\circ$.

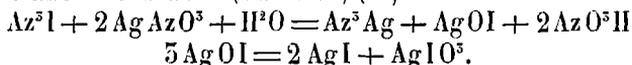
$AzI^3 + 2AzII^5$. — Formé en soumettant le composé précédent à l'action du vide à 30° .

$AzI^3 + AzII^5$. — Obtenu de même : aiguilles violettes, se décomposant dans le vide à 50° et faisant explosion à plus haute température.

$AzI^3 + 12AzII^5$. — Préparé par Ruff⁽⁵⁶²⁾ à -60° en feuillets rouge brun, à reflets verdâtres.

Sur un iodure d'azote liquide non explosif, voir Seamon⁽⁵⁶³⁾ et Mallet.

Triaziodure Az^3I . — Il se forme par l'action de l'iode sur l'azoture d'argent Az^3Ag , est instable et explosif, à la façon du cyanure d'iode $CAzI$. Blanchâtre, soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques; les alcalis le décomposent en azoture métallique et hypoiodite; le nitrate d'argent donne les réactions (Hantzsch)⁽⁵⁶⁵⁾ :



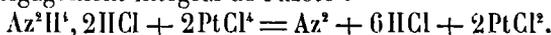
Difluorhydrate d'hydrazine $Az^2II^4 \cdot 2HFI$. — Se prépare par saturation de l'hydrazine par l'acide fluorhydrique, évaporation au bain-marie et concentration sous une cloche en présence d'alcali, ou par addition d'acide à une solution alcoolique d'hydrazine et précipitation par l'éther. Fond à 105° ; facilement soluble dans l'eau, peu dans l'alcool; paraît être sublimable sans décomposition, contrairement aux autres sels (Curtius et Schulz)⁽⁵⁶⁶⁾.

Le sel monoacide est inconnu.

Dichlorhydrate d'hydrazine $Az^2II^4 \cdot 2HCl$. — Il est obtenu d'une façon analogue au difluorhydrate. Gros octaèdres brillants du système cubique, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool absolu bouillant, extrêmement hygroscopiques, fusibles à 198° avec perte d'acide chlorhydrique et formation de monochlorhydrate. Chauffé rapidement dans un tube à essai, il déflagre vivement avec flamme; chauffé lentement jusqu'à 240° , il se transforme en monochlorhydrate; celui-ci se décompose en donnant : $2Az^2II^4, HCl = 2AzII^4Cl + Az^2 + II^2$.

ORTON, STEVENS. Proc. Chem. Soc. **15**-17-1899. — ⁽⁵⁵⁸⁾ CHATTAWAY. Am. Chem. J. **24**-158-1900. — ⁽⁵⁵⁹⁾ NORRIS et FRANKLIN. Am. Chem. J. **24**-499-1899. — ⁽⁵⁶⁰⁾ SZUHAY. Ber. Chem. Gesell. **26**-1955-1895. — ⁽⁵⁶¹⁾ HUGOT. C. R. **130**-505-1900; An. Ch. Ph. (7)-**21**-5-1900. — ⁽⁵⁶²⁾ RUFF. Ber. Chem. Gesell. **33**-5025-1900. — ⁽⁵⁶³⁾ SEAMON. Chem. N. **44**-188-1881. — ⁽⁵⁶⁵⁾ HANTZSCH. Ber. Chem. Gesell. **33**-522-1900. — ⁽⁵⁶⁶⁾ CURTIUS et SCHULZ. J. prakt. Chem. (2)-**42**-532-1890.

Le chlorure de platine, ajouté sans précaution, amène une décomposition avec dégagement intégral de l'azote :



(Curtius, Curtius et Jay) ⁽⁵⁶⁷⁻⁵⁶⁸⁾.

Chaleur de formation à partir des éléments	92,500 cal.
— dissolution pour $\text{Az}^2\text{H}^4\text{Cl} \cdot \text{HCl} + \text{aq.}$	— 6201 cal.
— formation pour 2HCl étendu + Az^2H^4 étendu :	$\text{Az}^2\text{H}^4 \cdot 2\text{HCl} + 10,400 \text{ cal.}$

(Berthelot et Matignon, Bach) ⁽⁵⁶⁹⁻⁵⁷⁰⁾.

Monochlorhydrate d'hydrazine $\text{Az}^2\text{H}^4 \cdot \text{HCl}$. — Le corps précédent, chauffé à 180° jusqu'à poids constant, laisse une masse friable qu'on chauffe avec de l'alcool absolu bouillant jusqu'à dissolution; par refroidissement, le monochlorhydrate cristallise.

Longues aiguilles blanches, fusibles à 89°, extrêmement solubles dans l'eau (Curtius et Jay) ⁽⁵⁶⁸⁾.

Dibromhydrate d'hydrazine $\text{Az}^2\text{H}^4 \cdot 2\text{HBr}$. — Il est obtenu par l'action directe de l'acide bromhydrique sur la solution aqueuse de la base et évaporation; ou par action de l'acide sur le sel monoacide ou sur la benzalazine.

Cristaux fusibles à 195°.

Monobromhydrate d'hydrazine $\text{Az}^2\text{H}^4 \cdot \text{HBr}$. — Il est obtenu en précipitant par l'éther une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine saturée d'acide bromhydrique; ou bien, en faisant agir le brome sur l'hydrate d'hydrazine en suspension dans le chloroforme.

Gros prismes incolores, anisotropes, fusibles à 80°.

Diiodhydrate d'hydrazine $\text{Az}^2\text{H}^4 \cdot 2\text{HI}$. — Il se forme dans la décomposition de la benzalazine par l'acide iodhydrique fumant. Très hygroscopique, brunit à l'air et fond vers 220°.

Monoiodhydrate d'hydrazine $\text{Az}^2\text{H}^4 \cdot \text{HI}$. — Il s'obtient par saturation de l'hydrazine par l'acide iodhydrique; ou par action de l'iode sur une solution alcoolique d'hydrazine; ou enfin en ajoutant l'acide iodhydrique à une solution alcoolique d'hydrazine et précipitant par l'éther.

Longs prismes incolores, fusibles à 127° avec déflagration très vive. Un excès d'acide ne le convertit pas en sel plus acide.

Diiodhydrate trihydrazinique $(\text{Az}^2\text{H}^4)^3 \cdot (\text{HI})^2$. — Il se forme quand, à une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine, on ajoute de l'iode seulement jusqu'à ce qu'il y ait une séparation abondante de cristaux blancs.

Cristaux ou grosses aiguilles blanches biaxes, fusibles à 90°, facilement solubles dans l'eau. L'acide iodhydrique les transforme en monoiodhydrate. (Curtius et Schulz) ⁽⁵⁶⁶⁾.

— ⁽⁵⁶⁷⁾ CURTIUS, J. prakt. Chem. (2)-39-107-1889. — ⁽⁵⁶⁸⁾ CURTIUS et JAY, Ber. Chem. Gesell. 23-740-1890; J. prakt. Chem. (2)-39-27-1889. — ⁽⁵⁶⁹⁾ BERTHELOT et C. MATIGNON, C. R. 113-672-1891. — ⁽⁵⁷⁰⁾ BACH, Z. ph. Chem. 9-241-1892. — ⁽⁵⁷¹⁾ KOPP, Gesch. d. Chem. 3-256. —

OXYDE AZOTEUX (Protoxyde d'azote) $Az^2O = 44,08$ (Az : 65,70; O : 56,29).

Historique. — Ce gaz fut isolé en 1776 par Priestley, dans l'action du bioxyde d'azote sur la poudre de fer humide; par Deimann, Paetsvan Troostwyk; il a été préparé en 1795, par décomposition du nitrate d'ammonium; étudié par Davy en 1800 et par Faraday en 1823⁽⁵⁷¹⁾.

Préparation. — On obtient le protoxyde d'azote ou oxyde azoteux :
1° En décomposant le nitrate d'ammonium pur par la chaleur entre 170° et 260° (Smith); une trop forte chaleur provoque une explosion et une formation de bioxyde d'azote.

2° En chauffant un mélange d'azotate alcalin et de sulfate d'ammonium (Watson Smith et W. Elmore)⁽⁵⁷⁵⁾.

3° En chauffant un mélange de chlorure stanneux cristallisé, d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (Campana). La réaction doit être conduite avec précaution pour ne pas donner lieu à un dégagement trop violent de gaz.

4° Par réduction au moyen du zinc d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés et d'eau (Schiff)⁽⁵⁷⁴⁾. Voir aussi Thilo⁽⁵⁷⁶⁾.

Formation. — 1° En réduisant les composés plus oxygénés : *a.* du *bioxyde d'azote* par l'hydrogène sulfuré, les sulfures, les poudres de fer ou de zinc, le sulfate ferreux, les sulfites, le chlorure stanneux, l'ammoniac (Gay-Lussac, Weber, Frémy)^(578 à 579); *b.* de l'*anhydride azoteux* ou des nitrites par les solutions aqueuses d'acide sulfureux, par l'amalgame de sodium; *c.* de l'*acide azotique* par l'étain, le zinc, le fer, le cuivre (ce dernier agit à — 10° sur l'acide azotique de densité 1,217 (Millon), par le chlorure stanneux en solution chlorhydrique (Gay-Lussac)⁽⁵⁷⁶⁾.

2° Par l'action de la chaleur sur un mélange de chlorure d'ammonium et d'acide nitrique; il se fait en même temps de l'azote, du bioxyde d'azote et du chlore (Soubeiran).

3° Pendant la putréfaction ou la fermentation lactique des milieux renfermant des nitrates (Schlœsing)⁽⁵⁸¹⁾.

Propriétés physiques. — Gaz incolore, inodore, de saveur douceâtre.

Densité : 1,5629 (Berthollet); 1,614 (Dalton); 1,52951 (Rayleigh)⁽⁵⁸²⁾; 1,5501 (Leduc)⁽⁵⁸³⁾; 1,52658 à 10° (Dumreicher)⁽⁵⁸⁴⁾.

Coefficient de dilatation : 0,0037067 (Jolly)⁽⁵⁸⁵⁾, 0,00428 entre — 5

⁽⁵⁷³⁾ WATSON SMITH et W. ELMORE. J. Soc. Chem. Ind. 11-655. — ⁽⁵⁷⁴⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 118-84-1861. — ⁽⁵⁷⁵⁾ THILO. Chem. Zeit. 18-552-1894. — ⁽⁵⁷⁶⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (3)-23-229-1848. — ⁽⁵⁷⁷⁾ WEBER. J. prakt. Chem. 100-57-1867. — ⁽⁵⁷⁸⁾ FRÉMY. C. R. 70-61-1870. — ⁽⁵⁸¹⁾ SCHLÖSING. C. R. 66-257-1868. — ⁽⁵⁸²⁾ RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 62-204. — ⁽⁵⁸³⁾ LEDUC. C. R. 125-571-1897. — ⁽⁵⁸⁴⁾ DUMREICHER. Wiener Anz. 161-1880. — ⁽⁵⁸⁵⁾ JOLLY. An. Ph. Chem.

et $+5^{\circ}$; 0,00872 entre $+15$ et $+20^{\circ}$ (Würtz). Le volume de ce gaz est de 1 à 0° ; 1,0455 à 10° ; 1,1202 à 20° .

Chaleur spécifique : 0,1985 à 0° ; 0,2212 à 100° ; 0,2442 à 200° (Wiedemann)⁽⁵⁸⁷⁾.

Solubilité dans l'eau : 1 vol. d'eau absorbe en protoxyde d'azote : 1,5052 à 0° ; 0,9196 à 10° ; 0,6700 à 20° .

Coefficient d'absorption = $1,50521 - 0,045562 t + 0,0006845 t^2$ (Carius)⁽⁵⁸⁸⁾. En pratique, on peut admettre que l'eau dissout son propre volume de protoxyde d'azote (Henry, Dalton, Pleischl). Ce gaz est également absorbé par l'alcool, l'éther et les huiles. Le coefficient d'absorption pour l'alcool, sous 760 millimètres, est de $4,17805 - 0,069816 t + 0,000609 t^2$ (Carius)⁽⁵⁸⁸⁾.

L'oxyde azoteux a pu être liquéfié par Faraday en un liquide incolore, très mobile, en décomposant du nitrate d'ammonium dans un tube à deux branches en verre très épais. Les points d'ébullition de ce liquide, sous diverses pressions, sont d'après Faraday⁽⁵⁸⁹⁾ :

à 1 atmosphère.	— 87°	à 19,84 atmosphères.	— 18°
5,11 —	— 62°	55,40 —	+ $1^{\circ},5$
8,71 —	— 40°		

La tension est, d'après Regnault⁽⁵⁹⁰⁾, en millimètres de mercure :

	mm.		mm.
à -25°	15694,88	à $+5^{\circ}$	50558,64
15 $^{\circ}$	19684,55	15 $^{\circ}$	57851,66
5 $^{\circ}$	24579,20	25 $^{\circ}$	46641,40
0 $^{\circ}$	27420,97	55 $^{\circ}$	57268,08

L'oxyde azoteux bout à $-87^{\circ},9$ sous 767^{mm},5 (Regnault)⁽⁵⁹⁰⁾; à $-89^{\circ},8$ (Ramsay et Shields)⁽⁵⁹¹⁾ au thermomètre à hydrogène à volume constant.

Olszewski⁽⁵⁹²⁾ a poussé ces déterminations à des températures inférieures et a trouvé :

	atm.		atm.
à $-95^{\circ},5$	71,2	à -129°	10,6
100 $^{\circ},9$	49,9	155 $^{\circ},6$	1,0
119 $^{\circ}$	20,0	185 $^{\circ},8$	0 ^{mm}

Le point critique est à $-95^{\circ},5$; à $-185^{\circ},8$, le protoxyde d'azote est solide. Les points critiques sont, d'après Villard⁽⁵⁹³⁾, pour la température 58 $^{\circ},8$, pour la pression 77^{atm},5.

Les pressions sont, d'après Villard⁽⁵⁹⁴⁾ :

à 0 $^{\circ}$	50,75 atmosphères.	à 12 $^{\circ}$	41,2 atmosphères.
5 $^{\circ}$	54,8 —	20 $^{\circ}$	49,4 —

La densité de l'oxyde azoteux liquide est de 0,9569 à 0° (Andre-

Pogg. Jubelband 82. — (587) WIEDEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 157-1-1876. — (588) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-140-1855. — (589) FARADAY. Ph. T. Roy. Soc. 172-1845; An. Ch. Ph. (3)-15-276-1845. — (590) REGNAULT. Jahresh. 66-1885. — (591) RAMSAY et SHIELDS. Chem. N. 67-190-1895. — (592) OLSZEWSKI. C. R. 100-940-1885. — (593) VILLARD. C. R. 118-1096-1894. — (594) VILLARD. An. Ch. Ph. (7)-10-587-1897. — (595) ANDREJEFF. An. Chem. Pharm.

jeff) ⁽⁵⁹⁶⁾; 0,9004 (E. Wills) ⁽⁵⁹⁶⁾; son pouvoir réfractif est plus faible que celui des autres liquides (Faraday) ⁽⁵⁹⁷⁾. Il provoque sur la peau la formation d'ampoules; son mélange avec le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, solidifie le mercure; l'eau donne lieu à une explosion avec violent dégagement de gaz en même temps qu'elle se solidifie. Les métaux qu'on plonge dans le protoxyde d'azote liquide occasionnent un bouillonnement; le charbon au rouge surnage en subissant une vive combustion (Dumas). En mélange avec le sulfure de carbone, il peut donner, par évaporation dans le vide, une température de -140° (Natterer) ⁽⁵⁹⁸⁾.

Le gaz liquéfié, soumis à une évaporation rapide, à l'action d'un courant d'air, en mélange avec l'acide carbonique solide se solidifie en cristaux blancs ou en une masse neigeuse (Faraday, Wills) ⁽⁵⁹⁸⁾, (Desprez) ⁽⁵⁹⁹⁾, dont le point de fusion est d'environ -100° (Faraday), -115° (Natterer), $-102^{\circ},5$ (Ramsay et Shields) ⁽⁵⁹¹⁾ au thermomètre à hydrogène à volume constant. Chaleur de formation pour $\text{Az}^2 + \text{O} = -20600^{\text{cal}}$ (Berthelot) ⁽⁶⁰⁰⁾; -18500^{cal} (Thomsen) ⁽⁶⁰¹⁾.

Propriétés chimiques. — L'oxyde azoteux, chauffé à 520° , n'éprouve qu'une décomposition très limitée (1,5 pour 100); soumis à l'action de l'étincelle, il subit une décomposition complexe : une partie se dédouble en oxygène et azote, le reste en azote et peroxyde d'azote (Priestley, Andrews et Tait, Berthelot, Grove, Buff et A. W. Hofmann) ^(602 à 604).

L'oxyde azoteux n'est pas attaqué par l'oxygène au rouge; il possède la propriété d'entretenir la combustion. Avec son volume d'hydrogène, il forme un mélange détonant; le charbon brûle dans le protoxyde d'azote (Fabre et Silbermann) ⁽⁶⁰⁵⁾; la chaleur dégagée par cette combustion est plus considérable que celle produite par la combustion du charbon dans l'oxygène; on peut en conclure que l'oxygène et l'azote, en se séparant, produisent un dégagement de chaleur.

Un certain nombre de corps réagissent sur le protoxyde d'azote; le phosphore y brûle presque comme dans l'oxygène; le bore donne de l'azoture de bore (Davy, Deville et Wöhler, Moissan); un mélange d'oxyde de chrome et de carbonate de sodium, porté au rouge, décompose complètement ce gaz, avec formation de chromate de sodium (Wagner) ⁽⁶⁰⁶⁾. L'hydrogène, la mousse de platine donnent naissance à de l'acide azotique (Priestley, Davy, Henry, Döbereiner, Dulong et Thénard, Cooke) ⁽⁶⁰⁷⁾. La mousse de palladium avec l'hydrogène donne lieu à une combustion complète (Montemartini) ⁽⁶⁰⁸⁾. Un mélange de protoxyde d'azote avec l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, le phosphure d'hydrogène

Lieb. **110**-1-1859. — ⁽⁵⁹⁶⁾ WILLS. Chem. N. **27**-102-176-1873. — ⁽⁵⁹⁷⁾ FARADAY. An. Ch. Ph. (3)-**15**-276-1845. — ⁽⁵⁹⁸⁾ NATTERER. An. Chem. Pharm. Lieb. **54**-254-1845. — ⁽⁵⁹⁹⁾ DESPREZ. C. R. **28**-143-1849. — ⁽⁶⁰⁰⁾ BERTHELOT. C. R. **90**-779-1880. — ⁽⁶⁰¹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. **2**-198-1884. — ⁽⁶⁰²⁾ M. BERTHELOT. C. R. **77**-1448-1875. — ⁽⁶⁰³⁾ GROVE. An. Chem. Pharm. Lieb. **63**-1-1847. — ⁽⁶⁰⁴⁾ BUFF et A. W. HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-157-1860. — ⁽⁶⁰⁵⁾ FABRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-**36**-6-1852. — ⁽⁶⁰⁶⁾ A. WAGNER. Z. anal. Chem. **21**-574-1882. — ⁽⁶⁰⁷⁾ COOKE. Chem. N. **58**-105-1888. — ⁽⁶⁰⁸⁾ MONTMARTINI. Acad.

PIF³, le méthane, détone par l'étincelle ou la chaleur; l'oxyde de carbone donne, dans ces conditions, de l'acide carbonique, de l'azote et de l'oxygène (Henry); le chlorure stanneux est altéré même à la température ordinaire (Dumreicher)⁽⁵⁸¹⁾. Certains métaux : le potassium, le sodium, le fer à une haute température, brûlent dans le protoxyde d'azote, presque comme dans l'oxygène; le zinc, l'étain, le manganèse s'oxydent aussi quand ils sont chauffés en laissant un résidu composé d'azote ou d'un mélange d'azote et d'oxygène (Priestley, Gay-Lussac et Thénard, Davy, Sabatier et Senderens)⁽⁶⁰⁰⁾. Le phosphore de calcium cristallisé Ca³P², chauffé dans l'oxyde azoteux, s'oxyde avec une vive incandescence (Moissan)^(600 a). La chaux sodée au rouge, la potasse alcoolique de 100° à 200°, la potasse aqueuse à 500° n'altèrent pas le protoxyde d'azote (Berthelot). Enfin le protoxyde d'azote est absorbable par le caoutchouc (Hempel)⁽⁶¹⁰⁾.

Diverses solutions salines absorbent également ce gaz dans certaines conditions (Gordon)⁽⁶¹¹⁾.

Propriétés physiologiques. — L'oxyde azoteux peut entretenir la respiration; mais, inspiré dans les poumons, il exerce, sur le système nerveux, une action déprimante et provoque une insensibilité précédée quelquefois d'une ivresse particulière qui ne laisse pas de suites fâcheuses, si le gaz est pur, et qui lui a valu le nom de gaz hilarant. Il se dissout dans le sang qui prend alors une teinte purpurine (Davy, Hermann, Nussbaum, Gaglio, Winckler)⁽⁶¹²⁻⁶¹³⁾. Il ne devient un véritable anesthésique que sous la pression d'une atmosphère (P. Bert).

Caractères et analyse. — En général, on se base, pour reconnaître ce gaz, sur son pouvoir comburant, sur sa faible solubilité dans l'eau, sur sa plus forte solubilité dans l'alcool et sur l'action de la chaleur et de l'étincelle électrique, sous l'influence desquelles il se décompose (8 vol.) en peroxyde d'azote (½ vol.) et azote (6 vol.).

Il se distingue aussi de l'oxygène en ce que, mélangé à du bioxyde d'azote, il ne produit pas de vapeurs rutilantes.

Il n'a point de réactif absorbant spécial; pour le doser, on se sert souvent de l'alcool absolu et de l'appareil de Lunge, mais le procédé est d'une application difficile. On peut aussi recourir à la combustion eudiométrique en présence de l'hydrogène : 2 volumes de protoxyde d'azote brûlent en présence de 2 volumes d'hydrogène et laissent 2 volumes d'azote. Hempel⁽⁶¹⁰⁾ a étudié les conditions dans lesquelles ces procédés donnent les meilleurs résultats. On peut enfin profiter de la propriété que possède le protoxyde d'azote, d'être complètement décomposé par son passage sur un mélange, chauffé au rouge, d'oxyde de chrome et de carbonate de sodium: du volume d'azote mis en liberté et de la quantité de

Lincci (4)-7-219. — (600) SABATIER et SENDERENS. An. Ch. Ph. (7)-7-548-1896. — (600 a) MOISSAN. Ch. 128-787-1899. — (610) HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 15-905-1882. — (611) GORDON. Z. ph. Chem. 13-1-1895. — (612) HERMANN. Muller's Archiv. 521-1864. — (613) NUSSBAUM. Pharm. Centralhalle 15-15-1874. — (614) P. BERT. C. R. 87-728-1878. — (615) WINKLER. Polyt. J.

chromate de sodium formée, on peut conclure la proportion de protoxyde d'azote (A. Wagner) ⁽⁶⁰⁶⁾.

Composition et constitution. — On a déterminé la composition du gaz, soit par sa combustion eudiométrique avec l'hydrogène, soit par combustion d'un métal alcalin, potassium ou sodium, ou de sulfure de baryum dans une cloche courbe. On constate, dans tous les cas, que la quantité d'azote restant à la fin de l'opération est égale à la quantité de protoxyde employée. On en conclut que 2 volumes de ce gaz renferment 2 volumes d'azote et 1 volume d'oxygène.

La constitution de ce corps a été indiquée comme étant $\begin{array}{c} \text{Az} \\ || \\ \text{Az} \end{array} \text{O}$, en admettant l'azote fonctionnant comme trivalent.

Applications et industrie. — Ce gaz est utilisé comme anesthésique; mais il doit, dans ce cas, être préparé à l'état parfaitement pur. On trouve aujourd'hui, dans le commerce, le protoxyde d'azote liquide, enfermé dans des bouteilles en fer, par quantité de 850 grammes, correspondant à 450 litres de gaz.

Hydrate de protoxyde d'azote $\text{Az}^2\text{O}, 6\text{H}^2\text{O}$. — Il est obtenu en maintenant à 0°, en tube scellé, un mélange de protoxyde d'azote liquide et d'eau. La glace ne réagit pas sur le protoxyde d'azote. Il se forme des aiguilles octaédriques blanches ou tables quadratiques régulières, de densité 1,15 à 0°; se décomposant par élévation de température sous pression constante; stables à 0°. Tension de dissociation à —9° : 5,6 atmosphères; à 0° : 9,7 atmosphères; à +10°, 7 : 54,7 atmosphères. Coefficient de solubilité dans l'eau à la pression ordinaire, 1,5; à 21 atm., 1,05. Chaleur de formation moléculaire, 15 000^{cal}; chaleur de dissolution, 57 500^{cal} (Villard) ⁽⁶¹⁶⁾.

ACIDE HYPOAZOTEUX $\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^2 = 62,10$

Cette combinaison et les dérivés métalliques correspondants, qui établissent le caractère acide du protoxyde d'azote, ont été découverts, en 1871, par Ch. Divers ⁽⁶¹⁷⁾, dont les indications ont été confirmées surtout par Van der Plaats ⁽⁶¹⁸⁾ et par Zorn ⁽⁶¹⁹⁾, en 1877. On l'a connu d'abord seulement à l'état de sels.

Préparation. — On dissout 40 gr. d'azotite de potassium dans 120 gr. d'eau et l'on ajoute par 5 gr. un amalgame formé de 25 gr. de sodium dans 690 gr. de mercure, jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On neutralise par l'acide acétique et l'on traite par l'azotate

Dingler 231-508. — ⁽⁶¹⁶⁾ VILLARD. C. R. 118-646-1894; An. Ch. Ph. (7)-11-289-1897. — ⁽⁶¹⁷⁾ CH. DIVERS. Chem. N. 23-206-1871. — ⁽⁶¹⁸⁾ VAN DER PLAATS. Ber. Chem. Gesell. 10-1507-1877. — ⁽⁶¹⁹⁾ ZORN. Ber. Chem. Gesell. 10-1506-1877. — ⁽⁶²⁰⁾ P. DE WILDE. B. Soc. Ch.

d'argent (Van der Plaats, Zorn, P. de Wilde, Tanatar, Jackson) ^(618 à 622).

Le sel d'argent permet, par double décomposition, d'obtenir les autres composés. Les rendements sont d'un tiers du poids du nitrite en sel d'argent (Divers).

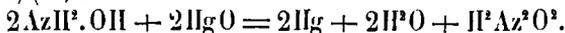
Formation. — 1° *Méthodes de réduction.* — Par réduction des nitrates ou des nitrites par l'amalgame de sodium, comme on vient de le voir dans la préparation. D'autres agents réducteurs : hydrate ferreux fraîchement précipité, fer en poudre, amalgame d'aluminium, ne donnent pas lieu à cette réduction (Zorn, Mencke, Divers et Haga, Hantzsch et Kaufmann, Wislicenus et Kaufmann) ^(624 à 628).

Cependant Wyndham, Dunstan et Dymond ⁽⁶²⁹⁾, en opérant dans certaines conditions, ont obtenu une formation d'hypoazotite avec l'hydrate ferreux employé sans excès et précipité par l'eau de chaux.

Le bioxyde d'azote, absorbé par les stannites alcalins, les transforme en stannates avec dégagement de protoxyde d'azote ou d'azote et formation d'hypoazotite dans la liqueur (Divers et Haga) ⁽⁶³⁰⁾.

L'électrolyse d'une solution d'azotate ou d'azotite, en employant une anode en mercure, donne naissance à de l'hydroxylamine et à de l'acide hypoazoteux (Zorn) ⁽⁶³¹⁾. Ce dernier corps se forme aussi par réduction des nitrosulfates de Pelouze par l'amalgame de sodium (Divers et Haga) ⁽⁶³⁰⁾.

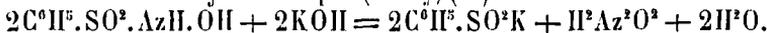
2° *Méthodes d'oxydation.* — En traitant les solutions alcalines d'hydroxylamine par l'oxyde de mercure ou de cuivre (Thum) ⁽⁶³²⁾, (Hantzsch et Kaufmann) ⁽⁶²⁷⁾ :



Ou en traitant par la potasse l'oxyamidosulfonate de potassium (Divers et Haga) ⁽⁶³³⁾.



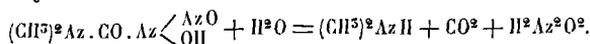
ou l'acide benzosulfhydroxamique (Piloty) ⁽⁶³⁴⁾ :



5° *Autres méthodes.* — Par condensation du sulfate d'hydroxylamine avec l'azotite de sodium ou de potassium sous l'influence de la chaux ou du carbonate de chaux (Wislicenus) ⁽⁶³⁵⁾, (Thum) ⁽⁶³²⁾, (Dennstedt et Göhlich) ⁽⁶³⁶⁾, (Tanatar) ⁽⁶³⁷⁾; les autres bases ne fournissent pas d'aussi bons résultats (Tanatar) ⁽⁶³⁸⁾. $\text{OH}.\text{AzH}^2 + \text{O} : \text{AzOH} = \text{HOAz} : \text{AzOH} + \text{H}^2\text{O}.$

1-405-1864. — ⁽⁶²¹⁾ TANATAR. Ber. Chem. Gesell. **26** R. 765-1895. — ⁽⁶²²⁾ JACKSON. Chem. N. **68**-266-1895. — ⁽⁶²⁴⁾ ZORN. Ber. Chem. Gesell. **15**-1007-1258-1882. — ⁽⁶²⁵⁾ MENCKE. Chem. N. **37**-270-1878. — ⁽⁶²⁶⁾ DIVERS et HAGA. Chem. N. **49**-45-1884. — ⁽⁶²⁷⁾ HANTZSCH et KAUFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **292**-517-1896. — ⁽⁶²⁸⁾ WISLICENUS et KAUFMANN. Ber. Chem. Gesell. **28**-1525-1895. — ⁽⁶²⁹⁾ WYNDHAM, R. DUNSTAN et T. S. DYMOND. J. Chem. Soc. **5**-646-1887. — ⁽⁶³⁰⁾ DIVERS et HAGA. J. Chem. Soc. **47**-203-564-1885. — ⁽⁶³¹⁾ ZORN. Ber. Chem. Gesell. **12**-1509-1879. — ⁽⁶³²⁾ THUM. Monatsh. Chem. **14**-294. — ⁽⁶³³⁾ DIVERS et HAGA. J. Chem. Soc. **55**-760-1889; An. Chem. Pharm. Lieb. **295**-566-1897. — ⁽⁶³⁴⁾ PILOTY. Ber. Chem. Gesell. **29**-1560-1896. — ⁽⁶³⁵⁾ WISLICENUS. Ber. Chem. Gesell. **26**-771-1895. — ⁽⁶³⁶⁾ DENNSTEDT et GÖHLICH. Chem. Zeit. **21**-876-1897. — ⁽⁶³⁷⁾ TANATAR. J. Soc. Ch. Russe (1)-**25**-542-1893. — ⁽⁶³⁸⁾ TANATAR. Ber. Chem. Gesell. **27**-187-1894. — ⁽⁶³⁹⁾ HANTZSCH. Ber. Chem. Gesell. **30**-

Par hydrolyse de la diméthylnitrosooxyurée (Hantzsch) ⁽⁶⁵⁰⁾.



L'acide hypoazoteux libre peut s'obtenir, en solution, par décomposition du sel d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique. En opérant dans l'éther absolu, on obtient une huile jaune qui ne se solidifie pas encore à -19° (Hantzsch, Tanatar) ⁽⁶⁴⁰⁻⁶⁴¹⁾; en employant la même méthode et en chassant complètement l'eau et les vapeurs acides, on obtient des écailles blanches, brillantes, extraordinairement explosives (Hantzsch et Kaufmann) ⁽⁶⁴²⁾. L'acide hypoazoteux libre se forme encore par action directe de l'anhydride azoteux sur l'hydrazine ou sur l'oxyurée, dans l'alcool méthylique (Hantzsch) ⁽⁶⁵⁰⁾, (Hantzsch et Sauer) ⁽⁶⁴³⁾.

Propriétés. — C'est un corps solide très facilement soluble dans l'eau, dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, moins dans la ligroïne. L'acide hypoazoteux, même par une grande dilution, à 1 pour 5000, n'est pas dissocié en ions, et fonctionne comme un acide bibasique de l'ordre de l'acide carbonique CO^2H^2 (Hantzsch et Kaufmann, Divers). L'acide libre se décompose lentement en protoxyde d'azote et eau avec des traces d'anhydride azoteux. La présence d'ammoniaque, dans ces produits de décomposition, provient d'une impureté de l'hypoazotite d'argent qui a servi à la préparation (Divers, Hantzsch et Sauer).

La solution aqueuse se décompose par un long repos à 25° , mais se conserve assez longtemps à 0° (Hantzsch et Kaufmann). Les acides et les alcalis la laissent assez stable, même à chaud; elle est décomposée rapidement par l'acide nitreux, oxydée à l'état d'acide nitrique par le permanganate de potassium (Thun); il en est de même du brome, tandis que l'iode n'a pas d'action (Kirschner) ⁽⁶⁴⁴⁾. L'acide hypoazoteux décompose les carbonate, sulfate, nitrate et chlorure d'argent, mais ne décompose pas l'iode. Sur la réduction à l'état d'hydrazine, voy. Brackel ⁽⁶⁴⁵⁾.

Les différents sels de l'acide hypoazoteux sont étudiés au métal correspondant. Signalons seulement les sels d'argent (Divers) ^(617 et 646), (van der Plats, Zorn) ⁽⁶¹⁸⁻⁶¹⁹⁾, (Berthelot et Ogier) ⁽⁶⁴⁷⁾, de calcium, strontium, baryum (Maquenne) ⁽⁶⁴⁸⁾. Décomposé par le chlorure d'ammonium, l'hypoazotite d'argent donne une solution qui perd de suite de l'ammoniaque, ce qui tend à prouver que l'hypoazotite d'ammonium ne peut pas exister (Divers, Zorn) ⁽⁶⁴⁹⁻⁶⁵⁰⁾.

Analyse. — Le dosage de l'acide hypoazoteux peut se faire, soit par voie pondérale à l'état d'hypoazotite d'argent, soit par voie volumétrique

2356-1897. — ⁽⁶⁴⁰⁾ HANTZSCH. Ber. Chem. Gesell. **29**-1394-1896. — ⁽⁶⁴¹⁾ TANATAR. Ber. Chem. Gesell. **29**-1039-1896. — ⁽⁶⁴²⁾ HANTZSCH et KAUFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **292**-317-1896. — ⁽⁶⁴³⁾ HANTZSCH et SAUER. An. Chem. Pharm. Lieb. **299**-67-1897. — ⁽⁶⁴⁴⁾ KIRSCHNER. Z. anorg. Chem. **16**-424-1898. — ⁽⁶⁴⁵⁾ BRACKEL. Ber. Chem. Gesell. **33**-2115-1900. — ⁽⁶⁴⁶⁾ DIVERS. Chem. N. **78**-514-1898. — ⁽⁶⁴⁷⁾ BERTHELOT et OGIER. C. R. **96**-50-84-1883. — ⁽⁶⁴⁸⁾ MAQUENNE. C. R. **108**-1505-1889. — ⁽⁶⁴⁹⁾ DIVERS. Chem. N. **23**-206-1871. — ⁽⁶⁵⁰⁾ ZORN.

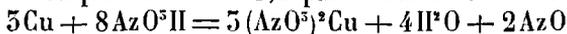
au moyen du permanganate (Thum) ⁽⁶⁵²⁾, (Hantzsch et Sauer) ⁽⁶⁵³⁾, (Kirschner) ⁽⁶⁵⁴⁾, (Divers) ⁽⁶⁵¹⁾.

Les différents travaux de Berthelot et Ogier ⁽⁶⁴⁷⁾, Divers ⁽⁶⁴⁶⁾, Maquenne ⁽⁶⁴⁸⁾ ont établi la composition de l'acide hypoazoteux dont le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie (Hantzsch et Kaufmann) ⁽⁶⁵²⁾ et la constitution $\text{OH.Az} = \text{Az.HO}$ par Divers ⁽⁶⁵²⁾ et Angeli ⁽⁶⁵³⁾.

OXYDE AZOTIQUE (Bioxyde d'azote) $\text{AzO} = 50,04$ (Az : 46,74; O : 53,26)

Historique. — Il a été isolé d'abord, par l'action de l'acide azotique sur les métaux, par Van Helmont, qui le confondit avec l'acide carbonique; en 1669, Jean Mayow, par l'action du fer sur le même acide, en observa la formation, ainsi que l'absorption du gaz obtenu par les sels de fer. En 1671, Boyle le prépara de nouveau et observa les vapeurs rutilantes qu'il formait à l'air; il a encore été obtenu par Hales en 1727 et étudié par Priestley, puis par Davy et par Gay-Lussac (Kopp) ⁽⁶⁵⁴⁾.

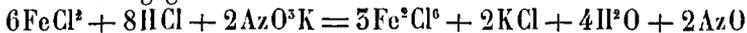
Préparation. — Les préparations de l'oxyde azotique sont basées sur la réduction de l'acide nitrique par divers agents. On décompose à froid l'acide azotique de densité 1,2 par le cuivre en tournure :



(Millon) ⁽⁶⁵⁵⁾. On peut le purifier par absorption au moyen d'une solution concentrée de sulfate ferreux qui dégage, à nouveau, le gaz pur par une élévation de température (Carius) ⁽⁶⁵⁶⁾.

Moissan ^(656a) le prépare pur en faisant passer le gaz obtenu par l'action de l'acide azotique sur le cuivre dans une série de tubes à boules maintenus à -60° , à -100° et enfin dans un petit condensateur en verre refroidi à -180° . Le premier tube retient l'eau, le second l'oxyde azoteux et le condensateur l'oxyde azotique, tous ces composés étant à l'état solide. On fait le vide ensuite dans le condensateur, puis par fusion et ébullition, on recueille le bioxyde d'azote pur.

On obtient encore le bioxyde d'azote pur en décomposant un nitrate alcalin par le chlorure ferreux et l'acide chlorhydrique, ou par le sulfate ferreux et l'acide sulfurique; on chauffe le mélange dans un ballon muni d'un tube de dégagement :



(Gay-Lussac ⁽⁶⁵⁷⁾, Pelouze).

Berthelot a conseillé, avec raison, de faire réagir peu à peu l'acide azotique sur une solution bouillante de sulfate ferreux.

Formation. — L'oxyde azotique se forme dans l'atmosphère pendant les diverses combustions qui s'y effectuent (Lavoisier et Saussure,

Ber. Chem. Gesell. **11**-2217-8178. — ⁽⁶⁵¹⁾ DIVERS. Proc. Chem. Soc. **14**-223-1898. — ⁽⁶⁵²⁾ DIVERS. J. Chem. Soc. **75**-95-1899. — ⁽⁶⁵³⁾ ANGELI. C. R. Acad. Lincei (5)-**10**-II-158. — ⁽⁶⁵⁴⁾ KOPP. Gesch. d. Chem. **3**-252. — ⁽⁶⁵⁵⁾ MILLON. C. R. **14**-908-1842. — ⁽⁶⁵⁶⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lech. **94**-138-1855. — ^(656 a) MOISSAN. C. R. **137**-565-1905. — ⁽⁶⁵⁷⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph.

Kolbe, A.-W. Hofmann, Schönbein, Kämmerer)^(658 à 660); par action de l'ammoniac sur l'oxyde de manganèse au rouge ou sur le sulfate ferreux calciné (Millner)⁽⁶⁶¹⁾; par décomposition du peroxyde d'azote ou de l'anhydride azoteux par l'eau :



pendant l'électrolyse de l'acide nitrique; en réduisant ce dernier acide par le soufre, le phosphore, le carbone et les substances organiques, les métaux et les sous-oxydes, l'acide sulfureux (Kuhlmann)⁽⁶⁶³⁾, Lunge⁽⁶⁶⁴⁾; par l'action des oxydes métalliques sur l'azoture de bore (Wöhler); du sulfo-cyanure de potassium sur le nitrate de cobalt à chaud (Johnstone)⁽⁶⁶⁵⁾. Cependant Chikashigé⁽⁶⁶⁶⁾ n'a pu en obtenir dans cette dernière réaction. On prépare encore du bioxyde d'azote par action de l'acide sulfurique concentré sur le nitrite de sodium en présence de mercure (Emich)⁽⁶⁶²⁾.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, d'odeur et de saveur inconnues, par suite de sa transformation immédiate en peroxyde d'azote au contact de l'air. Densité : 1,041 (Thomson); 1,094 (Davy); 1,0888 (Bérard); 1,1887 (Kirwan).

G. Dacomo et V. Meyer⁽⁶⁶⁷⁾ ont déterminé cette densité à -100° et ont constaté que, à cette température, la molécule de ce gaz n'a pas varié. Ce gaz ne rougit pas le tournesol, et n'est que faiblement comburant. Faraday n'a pu le liquéfier sous 50 atmosphères de pression à -10° ; Cailletet l'a liquéfié à 104 atmosphères à -11° en un liquide incolore, mais à 8° sous 270 atmosphères, il reste encore gazeux⁽⁶⁶⁸⁾.

Température critique : $-95^{\circ},5$; pression critique : $71^{\text{atm}},2$. Point d'ébullition : $-155^{\circ},6$. Solidification : -167° sous 158 millimètres de mercure (Olzewski)⁽⁶⁶⁹⁾. Point de fusion : -150° ; point d'ébullition : $-142^{\circ},4$ sous $757^{\text{mm}},2$ (Ladenburg et Krügel)⁽⁶⁷⁰⁾.

1 volume d'eau absorbe, à la température ordinaire, $1/10$ de volume de bioxyde d'azote (Davy), $1/20$ (Henry), $1/27$ (Dalton). Plus récemment, on a trouvé que 100 volumes d'eau absorbent à :

2°	50,895 vol.
11° , 8	28,165 —
20°	26,565 — (Bunsen) ⁽⁶⁷¹⁾ .

Le coefficient de solubilité dans l'alcool absolu, entre 0° et 25° sous 760 millimètres, est donné par la formule :

$$0,51606 - 0,005487 t + 0,000049 t^2.$$

La chaleur seule décompose difficilement le bioxyde d'azote. Il ne se

(3)-23-220-1848. — (658) Kolbe. An. Chem. Pharm. Lieb. **119**-176-1861. — (659) A. W. Hofmann. Ber. Chem. Gesell. **3**-565-1870. — (659 a) Moissan. Le fluor et ses composés. 134-1900. — (660) Kämmerer. Ber. Chem. Gesell. **10**-1684-1877. — (661) Millner. An. Crell. **1**-554-1795. — (662) Emich. Monatsh. Chem. **13**-73-78-1892. — (663) Kuhlmann. Chem. Centr. Bl. **94**-1874. — (664) Lunge. Ber. Chem. Gesell. **14**-2196-1881. — (665) Johnstone. Chem. N. **45**-159-1882. — (666) Chikashigé. Chem. N. **71**-16-1895. — (667) G. Dacomo et V. Meyer. An. Chem. Pharm. Lieb. **240**-526-1887. — (668) Cailletet. C. R. **85**-1016-1877. — (669) Olzewski. Ph. Mag. (5)-**39**-188. — (670) Ladenburg et Krügel. Ber. Chem. Gesell. **32**-1818-1899. — (671) Bunsen. Gasom. Methoden, 2. Aufl. 227. — (672) Berthelot. C. R. **77**-1448-

décompose pas à la même température que le protoxyde d'azote ; à 520°, il donne lieu aux réactions suivantes (Berthelot) ⁽⁶⁷²⁾ :



(Voy. aussi Emich) ⁽⁶⁷³⁾.

Soumis à l'action des décharges électriques, il éprouve une contraction : 8 volumes de bioxyde tendent à se convertir en 4 volumes de peroxyde d'azote et 2 volumes d'azote (Priestley, Gay-Lussac, Berthelot ⁽⁶⁷⁴⁾, Buff et Hofmann ⁽⁶⁷⁵⁾, Andrews et Tait ⁽⁶⁷⁶⁾, Grove). Le bioxyde d'azote est absorbé par les sels ferreux et forme avec eux, molécule à molécule, des combinaisons brunes, peu stables, d'où l'on peut dégager le gaz par l'action d'une légère chaleur, ce qui permet de le purifier (Péligot) ⁽⁶⁷⁸⁾. L'absorption varie avec la pression et avec la température ; sous la pression atmosphérique, la quantité de gaz absorbée à 8° correspond au rapport 5SO⁴Fe : 2AzO ; entre 8° et 25°, ce rapport devient 2SO⁴Fe : AzO ; enfin à 25°, il est 5SO⁴Fe : AzO. Ces solutions sont très instables et perdent tout leur gaz lorsqu'on y fait passer un courant d'hydrogène (J. Gay) ⁽⁶⁷⁹⁾. Il en est de même avec les solutions de sulfate chromeux (Moissan) ^(31a).

L'oxyde azotique peut subir soit des réductions, soit des oxydations selon les corps que l'on fait agir sur lui.

Le bioxyde d'azote, mélangé à l'hydrogène, détone dans l'eudiomètre et exige, pour sa décomposition complète en eau et azote, son propre volume d'hydrogène (Fourcroy et Thomson, Berthollet, Davy, Cooke, Waldie) ^(680 à 682) ; certains auteurs cependant le signalent comme ne détonant pas dans ces conditions (Berthelot) ⁽⁶⁸³⁾ ; l'emploi de la mousse de platine, sur un tel mélange, permet d'aller jusqu'à la formation de l'ammoniaque (Faraday) ⁽⁶⁸⁴⁾. Si l'on chauffe de l'hydrure de calcium pulvérulent dans une atmosphère de bioxyde d'azote, il se produit, avant le rouge sombre, une vive incandescence et il se dégage de l'ammoniaque en abondance (Moissan) ^(139a).

Traité par l'hydrogène naissant dégagé par l'étain et l'acide chlorhydrique, le bioxyde d'azote fixe de l'hydrogène et se convertit en hydroxylamine (Ludwig et Hein) ⁽⁶⁸⁵⁾. Il se dissout dans une solution concentrée d'acide iodhydrique et il se forme de l'ammoniaque et de l'iode libre qui se dépose (Chapman) ; il est réduit par le soufre en vapeurs avec formation d'anhydrides azoteux et sulfureux (Chevrier) ⁽⁶⁸⁷⁾, par l'hydrogène sulfuré en donnant du protoxyde d'azote et du sulfure d'ammonium (Thomson, Lecomte) ⁽⁶⁸⁸⁾. Un mélange d'ammoniaque et de bioxyde d'azote détone par l'étincelle en donnant de l'azote, du protoxyde d'azote

1875. — ⁽⁶⁷⁵⁾ EMICH. *Monatsh. Chem.* **13**-78-615-1892. — ⁽⁶⁷⁴⁾ BERTHELOT. *C. R.* **77**-1448-1875 ; **82**-1360-1876. — ⁽⁶⁷⁸⁾ BUFF et HOFMANN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **113**-158-1860. — ⁽⁶⁷⁶⁾ ANDREWS et TAIT. *An. Ch. Ph.* (5) **42**-110-1854. — ⁽⁶⁷⁸⁾ PÉLIGOT. *An. Ch. Ph.* **54**-17-1853. — ⁽⁶⁷⁹⁾ J. GAY. *C. R.* **89**-410-1879. — ⁽⁶⁸⁰⁾ BERTHOLLET. *Stat. Chim.* **2**-145. — ⁽⁶⁸¹⁾ COOKE. *Chem. N.* **58**-150-1888. — ⁽⁶⁸²⁾ WALDIE. *Pl. Mag.* **13**-89. — ⁽⁶⁸³⁾ BERTHELOT. Sur la force des matières explosives, 5^e édit. 1-98. — ⁽⁶⁸⁴⁾ FARADAY. *An. Ph. Chem. Pogg.* **33**-140-1854. — ⁽⁶⁸⁵⁾ LUDWIG et HEIN. *Ber. Chem. Gesell.* **2**-671-1869. — ⁽⁶⁸⁷⁾ CHEVRIER. *C. R.* **69**-136-1860.

et de l'eau (Gay-Lussac). Le bioxyde d'azote est réduit en petite quantité par l'acide sulfureux; cette réduction est facilitée par le contact du noir de platine et donne naissance à du protoxyde d'azote et à de l'azote libre (Pelouze ⁽⁶⁸⁹⁾, Kuhlmann). D'après Lunge ⁽⁶⁹⁰⁾, cette action n'a lieu que si les gaz sont humides, et n'est que partielle s'il y a de l'oxygène en présence. Le phosphore, au rouge, brûle dans le bioxyde d'azote, en fournissant de l'anhydride phosphorique et de l'azote; l'hydrogène phosphoré, à la température ordinaire, donne de l'azote et du protoxyde d'azote (Dalton). L'arsenic, au rouge, est oxydé avec formation d'azote (Davy, Gay-Lussac); le charbon brûle dans le bioxyde d'azote avec formation de volumes égaux d'azote et de gaz carbonique (Dalton); dirigé sur du charbon porté au rouge dans un tube de porcelaine, il se décompose en donnant de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. L'oxyde de carbone et le bioxyde d'azote mélangés ne détonent pas (Henry). Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote brûle avec une flamme riche en radiations actives (Berzélius). Le bore, chauffé au rouge sombre dans un courant de ce dernier gaz, ne produit pas de combinaison (Moissan). Le chlorure stanneux absorbe le bioxyde d'azote en donnant de l'hydroxylamine à froid et de l'ammoniaque à 100° (Ludwig et Stein) ⁽⁶⁸⁵⁾, (Dumreicher) ⁽⁶⁹¹⁾.

Le potassium chauffé brûle dans le bioxyde avec formation d'azote; les sous-oxydes sont transformés en peroxydes (Gay-Lussac et Thénard); le sulfure de baryum réduit à chaud le bioxyde d'azote en donnant de l'azote (Davy, Gay-Lussac). Le calcium prend feu dans une atmosphère de bioxyde d'azote au-dessous du rouge sombre. Cette réaction produit une lumière éblouissante et donne de la chaux fondue ne renfermant pas d'azote (Moissan) ^(459 a). Le couple zinc-cuivre produit, avec le bioxyde d'azote, de l'ammoniaque (Gladstone et Tribe) ⁽⁶⁹²⁾. Les métaux inoxydables à l'air ne réduisent pas le bioxyde d'azote, tels sont: l'argent et le platine. Le mercure est attaqué à froid. Les métaux usuels, oxydables à l'air, ne s'oxydent qu'imparfaitement, même en limaille; mais à l'état divisé par réduction des oxydes, ils donnent lieu à une réaction complète avec incandescence. L'hydrure de palladium, vers 200°, transforme totalement le bioxyde d'azote en eau et ammoniaque sans oxydation simultanée du métal (Sabatier et Senderens) ⁽⁶⁹³⁾.

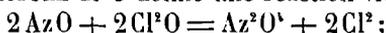
Les oxydes inférieurs suivants; soumis à l'action de l'oxyde azotique au rouge sombre, ont fourni :

L'oxyde manganeux MnO	du peroxyde Mn^2O^3 ;
Le bioxyde de tungstène TuO^2	de l'oxyde bleu Tu^2O^3 ;
Le bioxyde d'uranium UO^2	de l'oxyde noir U^2O^3 ;
Le sesquioxyde de molybdène Mo^2O^3	du bioxyde violet MoO^2 ;
Le sesquioxyde de titane Ti^2O^3	de l'acide titanique blanc TiO^3 ;
L'oxyde stanneux SnO	de l'acide stannique blanc.

— ⁽⁶⁸⁸⁾ Lecomte. An. Ch. Ph. (5)-24-180-1847. — ⁽⁶⁸⁹⁾ Pelouze. An. Ch. Ph. 60-162-1853.
 — ⁽⁶⁹⁰⁾ Lunge. Ber. Chem. Gesell. 15-488-1882. — ⁽⁶⁹¹⁾ Dumreicher. Wien. Anz. 161-1880. —
⁽⁶⁹²⁾ Gladstone et Tribe. Chem. N. 47-277-1885. — ⁽⁶⁹³⁾ Sabatier et Senderens. C. R. 114-1429

Ni l'oxyde cuivreux, ni le sesquioxyde de vanadium n'ont été oxydés dans ces conditions (Sabatier et Senderens) ⁽⁶⁹⁵⁾.

L'oxyde azotique s'unit instantanément à l'oxygène libre, en donnant des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote AzO^2 , 2 volumes de bioxyde exigeant 1 volume d'oxygène (Gay-Lussac, Péligot, Emich) ⁽⁶⁹⁴⁾; au rouge, le mélange de bioxyde et d'oxygène, avec excès du premier gaz, donne de l'anhydride azoteux (Hasenbach) ⁽⁶⁹³⁾; en présence de l'eau, il se fait de l'acide azotique (Schlœsing, Lampadius) ⁽⁶⁹⁶⁻⁶⁹⁷⁾. Une solution aqueuse d'eau oxygénée donne des acides nitreux et nitrique (Schönbein) ⁽⁶⁹⁸⁾; l'anhydride hypochloreux Cl^2O donne une réaction violente :



les solutions aqueuses d'hypochlorites donnent de l'acide azotique (Bardard). Le bioxyde d'azote est aussi oxydé par l'acide nitrique, en donnant du peroxyde d'azote qui reste dissous dans l'excès d'acide nitrique et lui communique des colorations particulières suivant son état de concentration; l'acide, de densité 1,510, se colore en brun; de densité 1,410, en jaune; de densité 1,520, en vert bleuâtre; pour une densité inférieure, il n'y a pas de coloration (Marchlewski) ⁽⁶⁹⁹⁾.

L'oxyde azotique agit sur l'anhydride sulfurique en le réduisant : il se forme une combinaison des anhydrides sulfurique et azoteux (sulfates de nitrosyle) et de l'anhydride sulfureux qui se dégage (Brüning) ⁽⁷⁰⁰⁾. Le bioxyde d'azote ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré (Winkler); c'est lui qui, comme radical de l'acide azoteux, est contenu dans les cristaux des chambres de plomb (sulfates de nitrosyle).

L'oxyde azotique est absorbé, en se transformant en acide azotique, par l'acide chromique et par le permanganate de potassium (Schönbein) ⁽⁶⁹⁸⁾, (Boehmer) ⁽⁷⁰¹⁾; il réduit aussi les oxydes suivants :

L'oxyde d'argent à 170° en ses éléments;

L'oxyde puce de plomb PbO^2 à 515° à l'état de litharge;

Le bioxyde de manganèse à 400° en sesquioxyde brun.

Il se fait aussi, dans cette action, des azolites (Sabatier et Senderens, Emich, Auden et Fowler) ^(702 à 704). Voy. aussi Thomas ⁽⁷⁰⁵⁾.

L'azoture de calcium s'oxyde lentement dans un courant d'oxyde azotique au-dessous du rouge sombre. Si l'on élève la température en un point, la réaction devient alors violente et complète; il y a incandescence, production de chaux vive et de gaz azote (Moissan) ^(139a).

Les solutions potassiques de pyrogallol sont aussi susceptibles d'absorber le bioxyde d'azote (Lapraik, Lechartier) ⁽⁷⁰⁶⁻⁷⁰⁷⁾; ce gaz agissant

1892; 120-1158-1212-1895. — ⁽⁶⁹⁴⁾ EMICH. *Monatsh. Chem.* **13**-86-1892. — ⁽⁶⁹⁵⁾ HASENBACH. *J. prakt. Chem.* (2) **4**-1-1871. — ⁽⁶⁹⁶⁾ SCHLÖSING. *An. Ch. Ph.* (5) **40**-470-1854. — ⁽⁶⁹⁷⁾ LAMPADIUS. *J. prakt. Chem.* **4**-291-1855. — ⁽⁶⁹⁸⁾ SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **81**-265-1860. — ⁽⁶⁹⁹⁾ MARCHLEWSKI. *Ber. Chem. Gesell.* **24**-5271-1891. — ⁽⁷⁰⁰⁾ BRÜNING. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **98**-377-1856. — ⁽⁷⁰¹⁾ C. BOEHMER. *Z. anal. Chem.* **21**-212-1882; **22**-20-1885. — ⁽⁷⁰²⁾ SABATIER et SENDERENS. *C. R.* **114**-1476-1892. — ⁽⁷⁰³⁾ EMICH. *Monatsh. Chem.* **15**-375-1894. — ⁽⁷⁰⁴⁾ AUDEN et FOWLER. *Chem. N.* **72**-165-1895. — ⁽⁷⁰⁵⁾ THOMAS. *An. Ch. Ph.* (7) **13**-145-1898. — ⁽⁷⁰⁶⁾ LAPRAIK. *Chem. N.* **35**-191-1877. — ⁽⁷⁰⁷⁾ LECHARTIER. *C. R.* **89**-508-1879. — ⁽⁷⁰⁸⁾ EMICH. *Monatsh. Chem.*

sur la potasse en présence de mercure se décompose en acide azoteux, eau, protoxyde d'azote et azote (Emich)⁽⁷⁰⁸⁾.

De 0° et 10 atmosphères de pression à 12° et 45 atmosphères, le bioxyde d'azote en présence de l'eau peut donner naissance à un hydrate très instable (Villard)⁽⁷⁰⁹⁾. Le même gaz donne, avec les chlorures d'antimoine, de bismuth, d'aluminium, de fer, des composés cristallisés décomposables par l'eau (Besson)⁽⁷¹⁰⁾.

Chaleur de formation pour. AzO — 21575 cal. (Thomsen)⁽⁷¹¹⁾,
 — 21600 cal. (Berthelot)⁽⁷¹²⁾,
 Az²O + O — 25410 cal. (Thomsen)⁽⁷¹¹⁾.

Caractères et analyse. — Ce gaz se distingue par sa transformation en peroxyde d'azote au contact de l'air, par son pouvoir comburant pour certaines substances (phosphore, charbon); par son absorption par l'acide azotique concentré, le permanganate de potassium, le sulfate ferreux; par sa transformation en protoxyde par le pyrogallate de potasse.

Le réactif le plus souvent employé pour l'absorption et le dosage de l'oxyde azotique est le sulfate de protoxyde de fer, dont l'action est du reste assez lente et doit être favorisée par l'agitation. Le dosage, par ce procédé, exige évidemment la séparation préalable des gaz acides ou solubles dans l'eau.

Composition et constitution. — La composition de l'oxyde azotique a pu être déterminée par diverses expériences citées au cours des propriétés de ce gaz. L'action des décharges électriques, la détonation avec l'hydrogène, l'oxydation par l'air, la détermination de la densité à diverses températures ont permis d'établir et de fixer cette composition, comme étant AzO. Il peut jouer le rôle de radical et fonctionner tantôt comme monovalent, tantôt comme bivalent (Weltzien)⁽⁷¹³⁾.

ANHYDRIDE AZOTEUX Az²O^s = 76,08 (Az : 36,91; O : 65,09)

Historique. — Ce composé a été isolé par Glauber en 1648, en réduisant de l'acide azotique par l'anhydride arsénieux; puis par Kunckel. Scheele, en 1774, a montré que les vapeurs rutilantes se produisant dans les attaques des nitrates par divers réactifs renfermaient un nouvel acide. Lavoisier, en 1776, constata que ce corps était intermédiaire entre l'acide hypoazoteux et le peroxyde d'azote. Enfin ce composé a été ensuite étudié par Péligot, Fritzsche, Persoz, Berzélius, Gay-Lussac, Dulong, Kopp^(714 à 717).

Préparation et formation. — L'anhydride azoteux se forme en faisant arriver dans un récipient bien refroidi un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène (Dulong)⁽⁷¹⁶⁾, (Hasenbach)⁽⁷¹⁸⁾; ou en faisant passer un

13-90-1892. —⁽⁷⁰⁹⁾ VILLARD. C. R. **106**-1602-1888. —⁽⁷¹⁰⁾ BESSON. C. R. **108**-1012-1889. —
⁽⁷¹¹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. **2**-198-1884. —⁽⁷¹²⁾ M. BERTHELOT. C. R. **78**-162-1874. —
⁽⁷¹³⁾ WELTZIEN. An. Ch. Ph. (5)-**60**-377-1860. —⁽⁷¹⁴⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-**2**-58-1841.
 —⁽⁷¹⁵⁾ FRITZSCHE. J. prakt. Chem. **19**-179-1840; **22**-14-1841; **53**-86-1857. —⁽⁷¹⁶⁾ DULONG.
 An. Ch. Ph. **2**-240-1816. —⁽⁷¹⁷⁾ KOPP. Gesch. d. Chem. **3**-253 ff. —⁽⁷¹⁸⁾ HASENBACH. J.

[A. HÉBERT.]

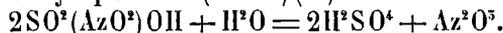
courant de bioxyde d'azote dans du peroxyde d'azote refroidi au-dessous de 0° (Persoz); le liquide bleu verdâtre obtenu, soumis à la distillation, dans une atmosphère privée d'oxygène, laisse condenser l'anhydride azoteux pur. En opérant la réaction ci-dessus à — 21° à la pression ordinaire, on obtient de suite l'anhydride azoteux (Lunge et Porschnew)⁽⁷¹⁹⁾. On le prépare encore par addition ménagée d'eau à du peroxyde d'azote :



par action du bioxyde d'azote sur l'acide azotique (Fritzche)⁽⁷¹⁵⁾; en attaquant par l'acide azotique diverses substances organiques : amidon, glucose, anhydride arsénieux, et en condensant les vapeurs nitreuses à l'aide d'un mélange réfrigérant; l'anhydride azoteux obtenu est alors mélangé de peroxyde d'azote; on l'en débarrasse en redistillant à basse température vers 0°, le peroxyde d'azote restant dans ces conditions O. Witt)⁽⁷²⁰⁾.

G. Lunge⁽⁷²¹⁾ a recherché les meilleures conditions pour que l'anhydride azoteux prenne naissance; on l'obtient à peu près exempt de peroxyde d'azote lorsqu'on emploie de l'acide azotique de densité 1,50.

On obtient un dégagement d'anhydride azoteux pur en décomposant le sulfate de nitrosyle par l'eau (Streff)⁽⁷²²⁾ :



Propriétés. — Liquide bleu, bouillant à + 2° (Hlasenbach)⁽⁷¹⁸⁾; à + 5°,5 (Geuther)⁽⁷²³⁾; se solidifiant dans un mélange de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique solide (Birhaus)⁽⁷²⁴⁾. D'après R. H. Gaines⁽⁷²⁵⁾, l'anhydride azoteux, purifié par l'anhydride phosphorique, serait vert et non pas bleu, mais il prendrait cette dernière couleur par une trace d'eau; suivant le même auteur, cet anhydride se condenserait à 14°,4,

Les recherches de W. Ramsay et J. T. Cundall⁽⁷²⁶⁾ tendent à établir que l'anhydride azoteux n'existe pas à l'état gazeux et qu'il se dissocie en peroxyde et bioxyde d'azote; Geuther⁽⁷²³⁾ partage cette opinion; elle est combattue par Lunge⁽⁷²⁷⁾, qui attribue à l'anhydride azoteux un rôle prépondérant dans la fabrication de l'acide sulfurique et admet que ce composé peut même exister en vapeur à la température de 150° et que, bien qu'il y ait dissociation, celle-ci n'est jamais que partielle; à cette température, la vapeur renfermerait encore 56 pour 100 d'anhydride azoteux.

Les vapeurs de ce corps seraient couleur jaune rouge (Fritzche)⁽⁷¹⁵⁾, brune (Luck)⁽⁷²⁸⁾; d'après ce dernier auteur, ces vapeurs produisent un

prakt. Chem. (2) 4-1-1871. — ⁽⁷¹⁹⁾ LUNGE et PORSCHNEW. Z. anorg. Chem. 7-209-1894. — ⁽⁷²⁰⁾ O. WITT. Ber. Chem. Gesell. 11-756-1878. — ⁽⁷²¹⁾ G. LUNGE. Ber. Chem. Gesell. 11-1229-1644-1878. — ⁽⁷²²⁾ STREIFF. Ber. Chem. Gesell. 5-285-1872. — ⁽⁷²³⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 245-96-1888. — ⁽⁷²⁴⁾ BIRHAUS. C. R. 109-65-1889. — ⁽⁷²⁵⁾ R.-H. GAINES. Chem. N. 48-97-1885. — ⁽⁷²⁶⁾ W. RAMSAY et J.-T. CUNDALL. J. Chem. Soc. 47-187-672; Chem. N. 51-102-1885. — ⁽⁷²⁷⁾ LUNGE. Polyt. J. Dingler 233-65; Ber. Chem. Gesell. 12-557-1879; 18-1576-1584-1591-1885. — ⁽⁷²⁸⁾ LUCKE. Z. anal. Chem. 8-402-1869. —

spectre d'absorption qui présente 21 raies en deçà et au delà de la raie D et 6 bandes plus larges placées au delà; elles ne s'observent pas simultanément. Celles du rouge se manifestent lorsque les vapeurs sont plus denses; celles du bleu, lorsque les vapeurs sont diluées.

Densité : à $+2^{\circ} = 1,447$; à $+0^{\circ} = 1,449$; à $-8^{\circ} = 1,464$ (Geuther) ⁽⁷²⁵⁾.

Le poids moléculaire, déterminé par la méthode de Raoult, se trouve être de 80,9 à 92,7 au lieu de 75,90 calculé, par suite d'une dissociation (Ramsay) ⁽⁷²⁹⁾.

L'anhydride azoteux est soluble dans l'eau et peut exister, pendant quelque temps, en dissolution étendue et froide à la température ordinaire; à chaud, elle se décompose (Frémy).

Chaleur de formation pour Az^2O^5 gaz : -11100^{cal} ; Az^2O^5 aq. : -6820^{cal} ; $2AzO, O$, aq. : $+36550^{cal}$ (Berthelot, Thomsen) ⁽⁷³¹⁻⁷³²⁾.

La chaleur décompose l'anhydride azoteux en peroxyde et bioxyde d'azote (Fritzsche) ⁽⁷¹⁵⁾, (Lucke) ⁽⁷²⁸⁾, (Lunge et Porschnew) ⁽⁷¹⁰⁾, (Ramsay) ⁽⁷³⁵⁾, (Dixon et Peterkin) ⁽⁷³⁴⁾; par l'hydrogène naissant, il est réduit en protoxyde et bioxyde d'azote, azote, hydroxylamine et ammoniaque; par l'hydrogène sulfuré, en azotate d'ammonium et soufre. Il est décomposé en solution acide par l'acide azotique et la rapidité de cette décomposition est proportionnelle à la concentration de l'acide azotique (Montemartini) ⁽⁷³³⁾; ce fait est contesté par Marchlewski ⁽⁷³⁶⁾. Les métaux, au rouge, sont transformés en oxydes par l'anhydride azoteux avec dégagement d'azote (Dulong) ou de bioxyde d'azote à moins haute température (Marchand) ⁽⁷³⁷⁾. L'oxydation par l'acide chlorique donne naissance à de l'acide chloreux ou chlorhydrique (Millon, Toussaint) ⁽⁷³⁸⁾; l'eau oxygénée, les bioxydes de plomb, d'argent, de manganèse, l'acide permanganique, le chlorure d'or, l'acide osmique oxydent aussi l'anhydride azoteux. Avec le trichlorure de phosphore fortement refroidi, il donne $P^2O^5Cl^4$, l'anhydride phosphorique, l'oxychlorure de phosphore, le chlorure de nitrosyle, l'azote et le bioxyde d'azote; avec le tribromure de phosphore, il donne seulement de l'anhydride phosphorique et l'oxybromure de phosphore (Geuther et Michaelis) ⁽⁷³⁹⁾.

Outre ses propriétés corrosives, l'anhydride azoteux possède un pouvoir nocif très marqué; aussi l'a-t-on préconisé comme désinfectant sous forme d'un mélange d'azotite de sodium, de bisulfate de potassium et de gypse qui, par l'eau, donne naissance à l'acide azoteux (Bornträger) ⁽⁷⁴⁰⁾. On a indiqué, pour la constitution de l'anhydride azoteux, les formules $O = Az - O - Az = O$ et $OAz - AzO^2$ (Günsburg) ⁽⁷⁴¹⁾.

⁽⁷²⁹⁾ RAMSAY. Chem. N. **61**-91-1890. — ⁽⁷³¹⁾ M. BERTHELOT. C. R. **90**-779-1880. — ⁽⁷³²⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. **2**-129. — ⁽⁷³³⁾ RAMSAY. Chem. N. **70**-187-1894. — ⁽⁷³⁴⁾ DIXON et PETERKIN. J. Chem. Soc. **75**-613-1899. — ⁽⁷³⁵⁾ MONTEMARTINI. Acad. Lincei **1**-63-1892. — ⁽⁷³⁶⁾ MARCHLEWSKI. Z. anorg. Chem. **2**-18-1892. — ⁽⁷³⁷⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. **32**-492-1844. — ⁽⁷³⁸⁾ TOUSSAINT. An. Chem. Pharm. Lieb. **137**-114-1866. — ⁽⁷³⁹⁾ GEUTHER et MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. **4**-766-1871. — ⁽⁷⁴⁰⁾ BORNTRÄGER. Pharm. Centralhalle **33**-117-1892. — ⁽⁷⁴¹⁾ GÜNSBURG.

ACIDE AZOTEUX $AzO^2H = 47,05$ (Az : 29,85 ; O : 68,01 ; H : 2,14)

État naturel. — Ce composé existe à l'état de sels dans l'atmosphère et dans les eaux météoriques; dans 1 litre d'eau de pluie, on trouve 1^{mg},425 à 1,71 d' Az^2O^5 (Chabrier)⁽⁷⁴²⁾; en hiver et au printemps il y a dans ces eaux plus de nitrites que de nitrates; l'inverse a lieu en été (Chabrier)⁽⁷⁴²⁾. On rencontre encore les nitrites dans les terres végétales, surtout dans les plus fertiles; par suite de l'évaporation spontanée de l'humidité terrestre et sous l'influence des agents atmosphériques, ces nitrites se convertissent en nitrates (Chabrier)⁽⁷⁴²⁾; cette transformation s'effectue aussi par voie biologique (voir plus loin). Les eaux-mères de la fabrication du salpêtre renferment aussi de petites quantités de nitrites (Chabrier)⁽⁷⁴²⁾. Enfin, on en trouve dans les organismes végétaux (Schönbein)⁽⁷⁴³⁾ et peut-être dans les organismes animaux, quoique cette présence ait été contestée (Bence-Jones, Jaffe)⁽⁷⁴⁴⁻⁷⁴⁵⁾. Schönbein⁽⁷⁴⁶⁾, Struve⁽⁷⁴⁷⁾, Hlosvay⁽⁷⁴⁸⁾ ont trouvé l'acide azoteux dans la salive et dans l'air expiré.

Préparation et formation. — L'anhydride azoteux étant décomposé par l'eau, avec dégagement de bioxyde d'azote et formation d'acide azotique, pendant très longtemps on n'a pas connu l'acide azoteux, mais seulement les sels qui en dérivent, et qui peuvent se former dans les conditions suivantes :

Par l'action de la chaleur rouge sur certains azotates (potassium, baryum) qui dégagent de l'oxygène et donnent, comme résidu, les nitrites correspondants que l'on n'a qu'à faire recristalliser et qui peuvent servir, par double décomposition, à obtenir les autres azotites (Fischer)⁽⁷⁴⁹⁾, (Hampe)⁽⁷⁵⁰⁾;

En traitant à l'ébullition une solution d'azotate de plomb par du plomb métallique, on obtient un azotite basique;

Par action du bioxyde d'azote sur du bioxyde de baryum légèrement chauffé;

Par fusion d'un mélange d'azotate et de sulfite alcalin (Étard)⁽⁷⁵¹⁾; on sépare les sels produits, par cristallisation dans l'eau ou traitement à l'alcool; dans le premier cas, l'azotite s'accumule dans les eaux mères; dans le second, il entre seul en dissolution;

Ou encore, par fusion d'un mélange d'azotate alcalin et de sulfure de baryum, qui se transforme en sulfate; on n'a plus qu'à reprendre par l'eau (G.-A. Le Roy)⁽⁷⁵²⁾.

Sitz. Akad. Wien. 68-498. — ⁽⁷⁴²⁾ CHABRIER. C. R. 68-540-1869; 73-186-249-485-1871. — ⁽⁷⁴³⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 88-460-1865; 105-206-1868. — ⁽⁷⁴⁴⁾ BENGE JONES. An. Chem. Pharm. Lieb.; 82-568-1852; 92-90-1854. — ⁽⁷⁴⁵⁾ JAFFÉ. J. prakt. Chem. 59-258-1855. — ⁽⁷⁴⁶⁾ SCHÖNBEIN. Jahresb. 98-1862. — ⁽⁷⁴⁷⁾ STRUVE. Jahresb. 209-1870. — ⁽⁷⁴⁸⁾ HLOSVAJ DE HLOSVA. B. Soc. Ch. (3)-2-588-1889. — ⁽⁷⁴⁹⁾ FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 74-115-1848. — ⁽⁷⁵⁰⁾ HAMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 125-554-1865. — ⁽⁷⁵¹⁾ A. ETARD. B. Soc. Ch. (2)-27-454-1877. — ⁽⁷⁵²⁾ G. A. LE ROY. C. R. 108-1251-1889. — ⁽⁷⁵³⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 100-92-1857.

Enfin les azotites prennent encore naissance dans un grand nombre d'oxydations lentes à l'air humide sous forme d'azotite d'ammonium; dans l'action du gaz ammoniac et de l'air sous la mousse de platine à 500° (Kuhlmann), ou même à la température ordinaire (Schönbein)⁽⁷⁵⁵⁾, (Kraut)⁽⁷⁵⁴⁾, le cuivre, le zinc, le fer, pouvant agir comme le platine (Koppel)⁽⁷⁵⁵⁾; par l'eau et l'air atmosphérique sous l'influence de la chaleur; de l'eau tombant goutte à goutte dans un creuset de platine au rouge blanc, de façon qu'elle se vaporise sans prendre l'état sphéroïdal, donne dans sa vapeur condensée de l'azotite d'ammonium (Schönbein)⁽⁷⁵⁶⁾, Warington); Carius⁽⁷⁵⁷⁾ n'a cependant pas observé cette production. Mais ce dernier savant a constaté la formation de l'acide azoteux par oxydation directe de l'azote libre de l'air, sous l'influence de décharges électriques ou comme conséquence de l'oxydation d'autres corps à l'air; et aussi par oxydation de l'ammoniaque sous l'influence de l'étincelle ou de l'ozone, notamment au contact de composés alcalins (Carius)⁽⁷⁵⁷⁾. Voir aussi Weith et Weber, Böttger, Perrot, Buff et Hoffmann⁽⁷⁵⁸⁻⁷⁶¹⁾. Hvosvay de Hvosva⁽⁷⁶²⁾ a trouvé l'acide azoteux dans un grand nombre d'oxydations vives ou lentes, notamment en chauffant de 190 à 250°, dans un courant d'air, du fer réduit par l'hydrogène à 550°.

La mousse de platine, exempte d'acide azoteux, donne les réactions de ce corps quand on l'arrose de soude (O. Loew, Wright)⁽⁷⁶³⁻⁷⁶⁴⁾; il se produit encore par action du peroxyde d'hydrogène sur l'ammoniaque (Hoppe-Sevler)⁽⁷⁶⁵⁾.

Les azotites prennent naissance par action de bioxyde d'azote sur l'oxygène en présence de potasse, les volumes de ces deux gaz étant dans le rapport de 4 à 1 (Gay-Lussac, Emich)⁽⁷⁶⁶⁾; par réduction des nitrates par un courant d'hydrogène, le charbon, le plomb, le potassium, le sodium, l'amalgame de zinc, le cuivre; par électrolyse de leurs solutions aqueuses (Schönbein).

Les azotites peuvent avoir aussi une origine biologique; ils peuvent provenir, soit d'une oxydation partielle de sels ammoniacaux (Percy et Frankland, Warington)⁽⁷⁶⁷⁻⁷⁶⁸⁾ ou de substances pouvant leur donner naissance (urée, amides, matières azotées organiques, etc.), soit d'une réduction partielle des nitrates (Schlœsing, Müntz, Winogradsky, Laurent)⁽⁷⁶⁹⁻⁷⁷²⁾.

La préparation des azotites des différents métaux sera exposée dans l'étude de chacun de ces métaux.

— ⁽⁷⁵⁴⁾ KRAUT. An. Chem. Pharm. Lieb. **136**-69-1865. — ⁽⁷⁵⁵⁾ KOPPEL. Ar. der Pharm. (5)-**20**-567-1882. — ⁽⁷⁵⁶⁾ SCHÖNBEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-1-1862. — ⁽⁷⁵⁷⁾ L. CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **174**-511-1874. — ⁽⁷⁵⁸⁾ WEITH et WEBER. Ber. Chem. Gesell. **7**-1745-1874. — ⁽⁷⁵⁹⁾ BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 754-1879; J. prakt. Chem. **73**-404-1858. — ⁽⁷⁶⁰⁾ PERROT. C. R. **49**-204-1859. — ⁽⁷⁶¹⁾ BUFF et HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-140-1860. — ⁽⁷⁶²⁾ HVOSVAY DE HVOSVA. B. Soc. Ch. (5)-**2**-547-557-588-667-754-1889. — ⁽⁷⁶³⁾ O. LOEW. Ber. Chem. Gesell. **23**-1445-1890. — ⁽⁷⁶⁴⁾ WRIGHT. Chem. N. **38**-240-1878. — ⁽⁷⁶⁵⁾ HOPPE-SEYLER. Ber. Chem. Gesell. **12**-1551-1879; **16**-1921-1885. — ⁽⁷⁶⁶⁾ EMICH. Monatsh. Chem. **13**-90-1892. — ⁽⁷⁶⁷⁾ PERCY et FRANKLAND. Ph. T. Roy. Soc. 107-1890. — ⁽⁷⁶⁸⁾ WARINGTON. Chem. N. Nr. 1582-1890; **53**-296-1886. — ⁽⁷⁶⁹⁾ SCHLÖSING. C. R. **66**-257-1868. — ⁽⁷⁷⁰⁾ MÜNTZ. C. R. **92**-499-1881. — ⁽⁷⁷¹⁾ WINOGRADSKY. C. R. **110**-1015-1890. —

On n'a pu isoler l'acide azoteux AzO^2H pur; les azotites sont tous décomposés par les acides; l'anhydride azoteux est mis en liberté, mais s'il y a de l'eau en présence, il se décompose en donnant de l'acide nitrique et un dégagement de bioxyde d'azote. Cependant, d'après Frémy⁽⁷⁷³⁾, l'acide azoteux peut exister en solution aqueuse, très étendue et froide, et qui est obtenue en faisant arriver l'anhydride azoteux dans un grand excès d'eau. Marchlewski⁽⁷⁷⁴⁾ admet aussi cette existence quand la préparation est faite à l'abri de l'air.

Propriétés. — L'anhydride azoteux se décompose dans l'eau (Hasenbach, Fritzsche, Mitscherlich); à 0°, il forme cependant une solution claire et assez stable, et, en solution très étendue, il pourrait exister à la température ordinaire. Cette solution, avec divers corps inertes, sable, gypse, charbon, ou même à la longue, se dédouble en bioxyde d'azote et acide azotique; cette même solution est un réducteur énergique (Frémy)⁽⁷⁷³⁾, (Montemartini)⁽⁷⁷⁵⁾.

Chaleur de formation en solution aqueuse pour $\text{Az}, \text{O}^2, \text{H}, \text{aq.}$: + 50 770^{cal}; $\text{AzO}, \text{O}, \text{H}, \text{aq.}$: + 52 545^{cal} (Thomsen)⁽⁷⁷⁶⁾.

Les azotites sont blancs ou jaunes, généralement cristallisés; les sels alcalins ont une réaction neutre ou alcaline (Rose), sont fusibles et se décomposent à plus haute température. Les sels de potassium, lithium, calcium, magnésium, manganèse sont solubles, les autres sont moins solubles et le nitrite d'argent l'est difficilement. Les nitrites alcalins se font par double décomposition; ils peuvent donner des sels doubles avec les azotites des métaux alcalino-terreux, du nickel, du cobalt; et même des sels triples (Fischer, Schultz-Sellack). Par action des iodures alcoylés sur l'azotite d'argent, il se forme un mélange de nitrite $\text{OAz} \cdot \text{OR}$ et de dérivé nitro-alcoylé $\text{R} \cdot \text{AzO}^2$ (v. Meyer)⁽⁷⁷⁷⁾.

Les solutions aqueuses de l'acide oxydent l'acide sulfureux à la température ordinaire en donnant de l'acide sulfurique (R. Weber)⁽⁷⁷⁸⁾; en présence de beaucoup d'eau, il se forme du protoxyde d'azote; avec peu d'eau ou par action de l'acide sulfureux dans la solution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique de densité 1,4, il se produit le même composé (R. Weber)⁽⁷⁷⁸⁾. A la température ordinaire, il se fait des dérivés sulfo-azotés; et à chaud, il se dégage du bioxyde et du protoxyde d'azote et de l'ammoniaque (Frémy)⁽⁷⁷³⁾.

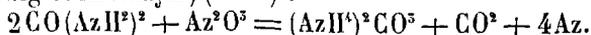
Avec les sulfites, il se produit de l'hydroximidosulfate, d'après la réaction (Divers et Haga)⁽⁷⁷⁹⁾ : $\text{HO} \cdot \text{AzO} + (\text{SO}^2\text{K})\text{SO}^2\text{K} = \text{HO} \cdot \text{Az}(\text{SO}^2\text{K})^2$ et $5\text{HOAzO} + 2\text{K}^2\text{SO}^2 = 2\text{K}^2\text{AzO}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{HO} \cdot \text{Az}(\text{SO}^2\text{K})^2$.

L'urée agit suivant la réaction (Millon)⁽⁷⁸⁰⁾ :



(773) LAURENT. *An. Inst. Pasteur* 4-722. — (773) FRÉMY. *C. R.* 70-61-1870. — (774) MARCHLEWSKI. *Z. anorg. Chem.* 5-88-1893. — (775) MONTEMARTINI. *Atti Acad. Lincei* (5)-6-263. — (776) THOMSEN. *Thermochem. Unters.* 2-190-1885. — (777) V. MEYER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 171-1-1874. — (778) R. WEBER. *An. Ph. Chem. Pogg.* 127-545-1866; 130-277-1867. — (779) DIVERS et HAGA. *Proc. Chem. Soc.* 16-70-1900. — (780) MILLON. *An. Ch. Ph.* 8-253-1845.

ou d'après la réaction suivante, s'il y a excès d'urée (Wöhler et Liebig, Claus, Ludwig et Kromayer) ⁽⁷⁸¹⁻⁷⁸⁵⁾ :



Les azotites se décomposent à haute température en oxyde, azote et oxygène; l'azotite d'argent donne de l'argent et du peroxyde d'azote (Péligot, Divers), il détone au rouge. En solution aqueuse, les azotites se décomposent par la chaleur en donnant (Berzélius) :



Ils s'oxydent en donnant des nitrates (Berzélius). Avec l'acide sulfurique, il se forme du bioxyde et du peroxyde d'azote et de l'acide azotique (Gay-Lussac). Les nitrites, en solution, sont décomposés par les acides, même faibles (Feldhaus, Péan de Saint-Gilles); le chlore, le brome, les bioxydes de plomb, de manganèse, les oxydent; le permanganate de potassium est décoloré par les azotites, seulement en solution acide; les bioxydes d'hydrogène, de potassium, de sodium, de baryum n'ont pas d'action. L'eau oxygénée agit en présence du platine (Schönbein, Péan de Saint-Gilles) ⁽⁷⁸⁵⁾; les sels de mercure et d'or sont réduits avec formation de métal; les sels manganoux et ferreux en excès décomposent les azotites avec formation de bioxyde d'azote et d'hydroxyde (Fischer, Piccini et Marino-Zucco) ⁽⁷⁸⁶⁾. Enfin, les agents réducteurs amènent les azotites à l'état d'ammoniaque, d'hydroxylamine ou d'acide hypoazoteux (voy. ces mots).

Caractères et analyse. — En quantité massive, les azotites peuvent être caractérisés par : la formation de bioxyde d'azote, en les décomposant par l'acide acétique et le sulfate ferreux, et grâce à la coloration brune de ce dernier composé (Ernst) ⁽⁷⁸⁷⁾, la coloration bleue d'une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique (Leusser) ⁽⁷⁸⁸⁾, et la coloration jaune d'une solution de carmin d'indigo. Les réactions suivantes permettent de caractériser les azotites et de rechercher ces sels ou l'acide azoteux libre, en solution dans l'eau ou dans l'acide sulfurique.

Kopp ⁽⁷⁸⁹⁾ les recherche en solution sulfurique par une solution sulfurique de diphénylamine qui donne une coloration bleue.

Kammerer ⁽⁷⁹⁰⁾ se fonde sur l'action de l'acide azoteux libre sur l'iodure de potassium en présence d'amidon. Kubel et Tiemann ont recommandé l'emploi de l'iodure de zinc amidonné, et Böttger celui de l'iodure de cadmium.

Chatard ⁽⁷⁹¹⁾ évapore à sec la solution d'azotite et traite le résidu par une solution de sulfate d'aniline qui donne une odeur très nette

— ⁽⁷⁸¹⁾ WÖHLER et LIEBIG. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **26**-261-1838. — ⁽⁷⁸²⁾ CLAUß. *Ber. Chem. Gesell.* **4**-140-1871. — ⁽⁷⁸³⁾ LUDWIG et KROMAYER. *Ar. der Pharm.* (2)-**100**-1-1859. — ⁽⁷⁸⁵⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES. *Ann. Ch. Ph.* (3)-**55**-383-1859. — ⁽⁷⁸⁶⁾ PICCINI et MARINO ZUCCO. *Atti Acad. Lincei* 15-1885. — ⁽⁷⁸⁷⁾ ERNST. *Jahresb. Techn.* 19-1860. — ⁽⁷⁸⁸⁾ LEUSSER. *J. prakt. Chem.* **82**-50-1861. — ⁽⁷⁸⁹⁾ KOPP. *Ber. Chem. Gesell.* **5**-284-1872. — ⁽⁷⁹⁰⁾ KAMMERER. *Z. anal. Chem.* **12**-377-1875. — ⁽⁷⁹¹⁾ CHATARD. *Chem. N.* **24**-225-1871. — ⁽⁷⁹²⁾ GRIESS. *An. Chem. Pharm.*

de phénol. L'acide azoteux donne aussi une coloration jaune avec l'acide amidobenzoïque et rouge avec la métaphénylène-diamine (Griess, Prusse et Tiemann) ⁽⁷⁹²⁻⁷⁹³⁾.

Hosvay de Hosva ⁽⁷⁹⁴⁾ emploie le réactif de Griess ⁽⁷⁹⁵⁾ : mélange de naphtylamine et d'acide sulfamilique en solution acétique (voy. aussi Lunge ⁽⁷⁹⁶⁾, Percy Smith ⁽⁷⁹⁷⁾, Neumann).

Les nitrites donnent, avec l'acide naphthionique en solution chlorhydrique, une coloration rose en présence d'ammoniaque (Riegler) ⁽⁷⁹⁸⁾.

Warington ⁽⁷⁹⁹⁾ a comparé ces divers procédés proposés pour la recherche de traces d'acide azoteux et d'azotites, et a établi leur sensibilité.

Un certain nombre de ces réactions peuvent être mises à profit pour doser l'acide azoteux par colorimétrie : tels sont les procédés de Kopp, de Kammerer, de Griess, de Prusse et Tiemann. On peut encore doser les azotites en profitant de l'action du permanganate de potassium en solution acide (Péan de Saint-Gilles) ⁽⁷⁸⁵⁾.

Piccini ⁽⁸⁰⁰⁾ fait réagir le chlorure ferreux neutre ou acidulé d'acide acétique ; l'acide azoteux est seul réduit, dans ce cas, avec dégagement de bioxyde d'azote qu'on dose.

Green et Evershed ⁽⁸⁰¹⁾ ajoutent le corps à doser à un mélange donné d'aniline et d'acide chlorhydrique, en présence de glace, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange colore l'amidon ioduré ; toute l'aniline est alors convertie en sel de diazobenzène, ce qui permet de calculer l'acide azoteux.

Constitution. — Cette constitution peut être vraisemblablement représentée par la formule $O = Az - OII$; les sels normaux possèdent la formule $RAzO^2$; mais on connaît aussi les nitrites basiques R^3AzO^5 et $R^4Az^2O^5$ qui dérivent des acides inconnus $Az(OII)^3$, orthohydrate, et $(OII)^2Az - O - Az(OII)^2$, pyrohydrate, et d'après la présence de l'acide nitrohydroxylaminique dans les produits de réduction partielle de l'acide azoteux. Angeli pense qu'à basse température, la formule de l'acide azoteux doit être doublée.

PEROXYDE D'AZOTE (Anhydride hypoazotique) $Az^2O^4 = 92,08$ (Az : 69,50 ; O : 30,50)

On ne trouve pas ce corps dans la nature par suite de sa transformation immédiate en acides azoteux et azotique en présence de l'eau.

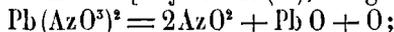
Historique. — Les vapeurs rouges de peroxyde d'azote, qui se forment par le mélange de bioxyde et d'air, ont été décrites par Boyle en 1671 ; les vapeurs rouges qui se dégagent dans l'attaque du salpêtre par

Lieb. 154-553-1870 ; Ber. Chem. Gesell. 11-624-1878. — ⁽⁷⁹²⁾ PREUSSE et TIEMANN. Ber. Chem. Gesell. 11-627-1878. — ⁽⁷⁹⁴⁾ HOSVAY DE HOSVA. B. Soc. Ch. (3)-2-347-1889. — ⁽⁷⁹⁵⁾ GRIESS. Ber. Chem. Gesell. 12-426-1879. — ⁽⁷⁹⁶⁾ LUNGE. Z. angew. Chem. 666-1889. — ⁽⁷⁹⁷⁾ PERCY SMITH. Chem. Centr. Bl. 1267-1887. — ⁽⁷⁹⁸⁾ RIEGLER. Z. anal. Chem. 35-677-1896 ; 36-577-1879. — ⁽⁷⁹⁹⁾ WARINGTON. Chem. N. 51-59-1885. — ⁽⁸⁰⁰⁾ PICCINI. Gazzet. ch. ital. 267-1881. — ⁽⁸⁰¹⁾ A. G. GREEN et EVERSLED. J. Chem. Soc. Ind. 634-1886. — ⁽⁸⁰³⁾ KOPP. Gesch. d.

l'acide sulfurique, l'argile, l'alun pour la préparation de l'acide nitrique ont été signalées par les divers auteurs qui se sont d'abord occupés de cette question. L'existence du peroxyde d'azote, comme produit intermédiaire entre le bioxyde et l'acide azotique, n'a été établie qu'à partir de 1816, par les travaux de Berzélius, Gay-Lussac, Dulong, Péligot, Mitscherlich, Kopp ⁽⁸⁰⁵⁾.

Préparation. — Ce corps s'obtient en faisant arriver dans un récipient bien refroidi un mélange de bioxyde d'azote et d'oxygène; le peroxyde d'azote se condense en un liquide jaune brun (Dulong). En l'absence de toute trace d'eau, en refroidissant à -20° , on obtient des cristaux incolores qui, avec très peu d'eau, se transforment en un liquide brun (Péligot ⁽⁸⁰⁴⁾);

Par distillation sèche du nitrate de plomb bien desséché et condensation dans un récipient refroidi [Gay-Lussac ⁽⁸⁰⁵⁾, Péligot ⁽⁸⁰⁴⁾].



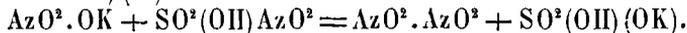
On peut encore ajouter du sel $\text{CrO}^2(\text{OK})\text{Cl}$ dans la distillation (Playfair et Wanklyn) ⁽⁸⁰⁶⁾, ou opérer dans un courant d'oxygène (Hasenbach) ⁽⁸⁰⁷⁾;

Par distillation de l'acide azotique fumant, en arrêtant la distillation avant que celui-ci soit complètement décoloré; par plusieurs redistillations, on obtient le peroxyde d'azote à peu près pur (Mitscherlich) ⁽⁸⁰⁸⁾.

Formation. — Le peroxyde d'azote se forme : par action du bioxyde d'azote sur l'oxygène en l'absence d'eau ou de bases (Gay-Lussac) ⁽⁸⁰²⁾; un excès d'oxygène ne donne naissance qu'à du peroxyde d'azote, sinon, il se forme aussi de l'anhydride azoteux (Dulong) ⁽⁸⁰⁹⁾; ce dernier corps se rencontre toujours si l'on a opéré à haute température en présence d'un excès de bioxyde d'azote (Hasenbach) ⁽⁸⁰⁷⁾.

Par condensation des vapeurs rouges qu'on obtient en traitant l'anhydride arsénieux par l'acide azotique de densité 1,4; il se fait, en même temps, de l'anhydride-azoteux (voir ce mot); en y faisant passer un courant d'oxygène, on convertit entièrement celui-ci en peroxyde d'azote (Hasenbach) ⁽⁸⁰⁷⁾.

Par action du composé $\text{SO}^2(\text{AzO}^2)\text{OH}$ sur le nitrate de potassium (Girard et Pabst) ⁽⁸¹⁰⁾ :



Par action du composé AzO^2Cl sur le nitrite d'argent (Exner) ⁽⁸¹¹⁾; ou du chlorure de nitrosyle AzOCl sur le nitrate de potassium (Girard et Pabst) ⁽⁸¹⁰⁾.

Propriétés. — Solide incolore à -20° , liquide incolore à -10° , jaune pâle de 0 à 10° , jaune orangé à 15° (Dulong); cristallise à -20° en prismes incolores [Péligot, Fritzsche ⁽⁸¹²⁾].

Chem. 3-253. — ⁽⁸⁰⁴⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. 54-17-77; 58-87. — ⁽⁸⁰⁵⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 1-594-1816. — ⁽⁸⁰⁶⁾ PLAYFAIR et WANKLYN J. Chem. Soc. 15-142-1862. — ⁽⁸⁰⁷⁾ HASENBACH. J. prakt. Chem. (2)-4-1-1871. — ⁽⁸⁰⁸⁾ MITSCHERLICH. Lehrb. 1-545. — ⁽⁸⁰⁹⁾ DULONG. An. Ch. Ph. 2-317-1816. — ⁽⁸¹⁰⁾ GIRARD et PABST. B. Soc. Ch. (2)-30-551-1878. — ⁽⁸¹¹⁾ EXNER. Wien. Anz. 59-1872. — ⁽⁸¹²⁾ FRITZSCHE. J. prakt. Chem. 19-179; 22-14-1844; 53-86-1851. —

Point de fusion : -9° (Péligot)⁽⁸⁰⁴⁾; $-10^{\circ},14$ (Ramsay)⁽⁸¹⁵⁾; $-11^{\circ},5$ à -12° (Müller)⁽⁸¹⁴⁾; $-15^{\circ},5$ (Fritzsche)⁽⁸¹²⁾.

Se solidifie à -16° (Péligot)⁽⁸⁰⁴⁾; $-21^{\circ},3$ (Deville et Troost)⁽⁸¹⁵⁾; -50° (Fritzsche)⁽⁸¹²⁾.

En préparant le peroxyde d'azote par le bioxyde et l'oxygène, on obtient à -10° des cristaux incolores (Deville et Troost). A -50° , ils sont entièrement incolores; de -40° à -50° , jaune clair; de -50° à -20° , jaune citron; par fusion à -20° , jaune miel clair (Schönbein)⁽⁸¹⁶⁾.

Il bout à $+22^{\circ}$ (Péligot)⁽⁸⁰⁴⁾; $+26^{\circ}$ (Geuther)⁽⁸¹⁷⁾; $+26^{\circ},7$ (Deville et Troost)⁽⁸¹⁵⁾; 28° [Dulong⁽⁸⁰⁹⁾, Mitscherlich⁽⁸⁰⁸⁾].

Distillé de l'azotate de plomb il bout à $+22^{\circ}$ et est obtenu par un courant d'oxygène de 25 à 26° (Hasenbach)⁽⁸⁰⁷⁾. Densité à l'état liquide 1,42 (Würtz)⁽⁸¹⁸⁾; 1,451 (Dulong); et d'après Geuther⁽⁸¹⁹⁾ :

à -5°	1,5055
0°	1,4935
+ 5°	1,488
+ 15°	1,474

1 vol. de peroxyde d'azote, mesuré à 0° , occupe d'après Drion⁽⁸²⁰⁾ :

à 40°	1,01480	à 70°	1,12828
30°	1,04675	90°	1,18565
50°	1,08367		

La vapeur est jaune à -10° , devient jaune rouge et rouge brun à la température ordinaire (Hasenbach) et se fonce toujours à mesure que la température augmente: à 185° sous 2 centimètres d'épaisseur, elle est presque noire (Deville et Troost). Elle devient incolore dans un tube au rouge et redevient colorée par refroidissement. Odeur douçâtre, saveur acide, irrespirable.

Densité de vapeur (Playfair et Wanklyn)⁽⁸²¹⁾:

à $4^{\circ},2$	2,588	à $24^{\circ},5$	2,520
$11^{\circ},5$	2,645	$97^{\circ},5$	1,783

Voir aussi Müller⁽⁸¹⁴⁾, Deville et Troost⁽⁸¹⁵⁾.

Naumann⁽⁸²²⁾ a trouvé qu'aux environs de 11° , une molécule de peroxyde d'azote occupe 2 vol. tandis qu'à 155° et au-dessus, elle occupe 4 vol. La densité de vapeur, prise à 70° , se rapproche de la densité théorique pour AzO^2 , tandis qu'à basse température elle se rapproche du double de cette densité [Müller⁽⁸¹⁴⁾, Playfair et Wanklyn⁽⁸²¹⁾, Deville et Troost⁽⁸¹⁵⁾]. G. Salet⁽⁸²⁵⁾ a émis l'opinion que le peroxyde d'azote est incolore quand sa densité de vapeur correspond à la formule Az^2O^4 et que c'est le corps AzO^2 qui est coloré en rouge brun. Les expériences ont confirmé son hypothèse; la coloration croît rapidement avec la tempéra-

⁽⁸¹⁵⁾ RAMSAY. Chem. N. 61-91-1890. — ⁽⁸¹⁴⁾ MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 122-1-1862. — ⁽⁸¹⁵⁾ DEVILLE et TROOST. C. R. 64-237-1867. — ⁽⁸¹⁶⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 55-146. 1852. — ⁽⁸¹⁷⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 245-96-1888. — ⁽⁸¹⁸⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 245-96-1888. — ⁽⁸²⁰⁾ DRION. An. Ch. Ph. (3)-56-5-1859. — ⁽⁸²¹⁾ PLAYFAIR et WANKLYN. Proc. Roy. Soc. of Edimburg 4-395. — ⁽⁸²²⁾ NAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 6-203-1868. — ⁽⁸²⁵⁾ G. SALET. C. R. 67-488-1868; B. Soc. Ch. (2)-11-479-1869. — ⁽⁸²⁶⁾ A.

ture, atteint un maximum parce que l'accroissement de coloration spécifique est balancée par le décroissement de densité, puis la coloration décroît ensuite indéfiniment.

La densité de vapeur a été aussi déterminée par Ed. et L. Natanson entre -12° et $+150^{\circ}$ sous des pressions variant de 20 à 700 millimètres; ils ont ainsi démontré directement les relations qui existent entre la dissociation et la pression. Les mêmes auteurs ont cherché la chaleur spécifique et la densité de vapeur à température constante (21°), mais sous pression variant entre 45 et 640 millimètres. Dans ces limites, la chaleur spécifique décroît avec la pression de 1,274 à 1,172 tandis que pour les gaz : acide carbonique, protoxyde d'azote, ammoniac, elle va en augmentant. La densité croît depuis 29,25 jusqu'à 59,9 ($\text{H} = 1$; $\text{AzO}^2 = 25$; $\text{Az}^2\text{O}^4 = 46$). Une diminution de pression favorise donc la dissociation du peroxyde d'azote.

Les densités de vapeur, prises entre 150 et 600° , ont montré qu'au delà de 140° la densité va en diminuant jusqu'à correspondre à 4 vol. ($2\text{AzO} + \text{O}^2$) (A. Richardson) ⁽⁸²⁵⁾.

La chaleur spécifique du peroxyde d'azote gazeux va en diminuant avec la température pour devenir à peu près constante entre 150 et 250° , à l'inverse de ce qui se produit pour les gaz composés en général; puis elle commence à croître de même que pour les autres gaz composés (Berthelot et Ogier) ⁽⁸²⁶⁾ :

		Chaleur spécifique { moyenne.	moléculaire ($\text{AzO}^2 = 46$).
Entre	27° et 67° .	1,625	74,7
	67° et 105° .	1,259	57,0
	105° et 150° .	0,587	27,0
	150° et 198° .	0,200	9,1
	198° et 255° .	0,195	8,9
	255° et 289° .	0,280	12,9

Entre 150 et 250° , ces valeurs correspondent à celles des gaz constitués par 3 atomes et se rapprochent de la somme des chaleurs atomiques des éléments; au-dessous, la chaleur absorbée par le gaz comprend la chaleur spécifique de Az^2O^4 ou d'un mélange de Az^2O^4 et de AzO^2 , plus la chaleur de dissociation de Az^2O^4 .

La chaleur moléculaire à volume constant ou à pression constante a été déterminée par Schreber ⁽⁸²⁷⁾.

La méthode cryoscopique de Raoult a indiqué la formule Az^2O^4 pour le peroxyde d'azote liquide avec l'acide acétique comme liquide congelable (Ramsay) ⁽⁸²⁸⁾.

La dissociation du peroxyde d'azote gazeux marche moins rapidement qu'à l'état de dissolution [Tudor Cundall, Ostwald, Frankland et Farmer, Bruni et Berti ^(829 à 832)].

RICHARDSON. J. Chem. Soc. 51-597; Chem. N. 55-155-1887. — ⁽⁸²⁵⁾ BERTHELOT et OGIER. B. Soc. Ch. (2)-37-434-1882. — ⁽⁸²⁷⁾ SCHREBER. Z. ph. Chem. 24-651-1897. — ⁽⁸²⁸⁾ RAMSAY. J. Chem. Soc. 53-621-1888; Chem. N. 57-197-1888. — ⁽⁸²⁹⁾ TUDOR CUNDALL. Chem. N. 64-270-1891; 72-56-1895. — ⁽⁸³⁰⁾ OSTWALD. Chem. N. 65-85-1892. — ⁽⁸³¹⁾ FRANKLAND et

Le peroxyde d'azote liquide ne présente pas le même spectre d'absorption qu'à l'état gazeux (Brewster); le spectre se trouve seulement éteint dans une certaine étendue sans rapport avec les raies d'absorption du gaz. Kundt ⁽⁸³³⁾ a cependant observé, pour le peroxyde liquide, quelques bandes noires diffuses correspondant à des groupes de raies du peroxyde gazeux. Si le liquide est refroidi, les bandes sont dans le vert; s'il est chauffé, elles sont dans le rouge. Le peroxyde d'azote, dissous dans le benzène, le nitrobenzène, le sulfure de carbone, le chloroforme, présente les mêmes raies que le peroxyde liquide (Gernez) ⁽⁸³⁴⁾.

D'après Luck ⁽⁸³⁵⁾, le peroxyde d'azote offre le même spectre d'absorption que l'anhydride azoteux. En opérant à des températures croissantes, L. Bell ⁽⁸³⁶⁾ a constaté que les bandes d'absorption observées appartiennent à la molécule AzO^2 , tandis que Az^2O^4 , qui est incolore, n'en offre aucune.

Les solutions de peroxyde d'azote, dans les liquides combustibles : sulfure de carbone, benzène, essences, nitrobenzène, brûlent tranquillement; le mélange, avec le sulfure de carbone, brûle lentement avec une flamme douée de radiations chimiques. Ces mêmes mélanges détonent avec une extrême violence sous l'influence d'une amorce fulminante (Turpin).

Chaleur de formation pour Az, O^2	$\approx -$	2 005 cal. (Thomsen) ⁽⁸³⁷⁾ .
Az, O^2	$\approx -$	2 600 cal. (Berthelot) ⁽⁸³⁸⁾ .
Chaleur d'absorption $Az O^2, aq.$	$\approx +$	7 755 cal. (Thomsen) ⁽⁸³⁷⁾ .
Chaleur de dissociation calculée	$\approx -$	106 000 cal. (Vaubel) ⁽⁸³⁹⁾ .

Le peroxyde d'azote est le plus stable des oxydes de l'azote. Chauffé à 500° pendant une heure, dans un tube scellé, il résiste à la décomposition; il n'exerce aucune réaction ni sur l'oxygène à froid, ni sur l'azote libre au rouge sombre et dans les mêmes conditions. Une série d'étincelles électriques le décomposent dans un tube scellé et le réduit en ses éléments: cette décomposition est limitée par la réaction inverse (Berthelot) ⁽⁸⁴⁰⁾. Un mélange de ce gaz et d'hydrogène, en présence de la mousse de platine, donne de l'ammoniaque et de l'eau (Kühlmann). Une petite quantité d'eau, à 0°, dédouble le peroxyde d'azote en acides azotique et azoteux : ce dernier constitue la couche inférieure bleue. Si l'on ajoute plus d'eau, ce liquide bleu entre en effervescence à cause du dégagement de bioxyde d'azote résultant de la décomposition de l'acide azoteux; en rencontrant l'air, ce bioxyde se transforme de nouveau en peroxyde. Ces réactions sont très importantes à étudier pour la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb.

Quand on verse le peroxyde dans peu d'eau, à la température ordi-

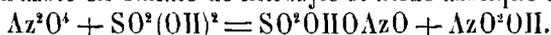
FARMER. Proc. Chem. Soc. 17-201-1901. — ⁽⁸³²⁾ BRUNI et BERTI. Atti Acad. Lincei (5)-9-1-321; Gazzet. ch. ital. 30-11-151-1900. — ⁽⁸³³⁾ CH. KUNDT. An. Ph. Chem. Pogg. 141-157-1870. — ⁽⁸³⁴⁾ GERNEZ. C. R. 74-465; B. Soc. Ch. (2)-17-257-1872. — ⁽⁸³⁵⁾ LUCK. Z. anal. Chem. 8-402-1869. — ⁽⁸³⁶⁾ L. BELL. Am. Chem. J. 7-52-1885. — ⁽⁸³⁷⁾ J. THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-199-1884. — ⁽⁸³⁸⁾ M. BERTHELOT. C. R. 90-779-1880. — ⁽⁸³⁹⁾ VAUBEL. J. prakt. Chem. (2)-55-542-1897. — ⁽⁸⁴⁰⁾ M. BERTHELOT. C. R. 77-1448-1875. — ⁽⁸⁴¹⁾ LA PROVOSTAYE. An. Ch. Ph.

naire, il y a dégagement de bioxyde qui diminue et s'arrête à mesure qu'on ajoute du peroxyde quand toute l'eau a été décomposée. La couleur du mélange, d'abord bleue, passe au vert, puis au jaune orangé (Dulong, Péligot, Gay-Lussac, Fritzsche).

Le chlore ne réagit pas sur le peroxyde d'azote à basse température; à température plus élevée, il donne du chlorure de nitrosyle $AzOCl$ (Hasenbach); l'acide chlorhydrique aqueux fournit de l'eau régale et du bioxyde d'azote (Gay-Lussac); l'acide hypochloreux donne du chlore et de l'acide nitrique (Balard). Le brome donne du bromure de nitrosyle $AzOBr$. L'iode n'agit pas, même à haute température; l'acide iodique donne de l'acide nitrique et de l'iode (Gaultier). L'hydrogène sulfuré forme du soufre, de l'eau et du bioxyde d'azote (Leconte).

L'acide sulfureux, mélangé au peroxyde d'azote dans un tube bien refroidi, donne de l'anhydride azoteux liquide bleu et des cristaux incolores que La Provostaye⁽⁸⁴¹⁾ a envisagés comme une combinaison d'acides sulfurique et azoteux, et qui est du sulfate acide de nitrosyle (Hasenbach).

Le peroxyde forme avec l'acide sulfurique une combinaison instable, détruite par la chaleur, en perdant du peroxyde ou de l'oxygène tandis que l'anhydride azoteux produit reste combiné avec l'acide sulfurique, ou dissous (Weber, Winkler); d'après Lunge, l'acide sulfurique dédouble le peroxyde d'azote en sulfate de nitrosyle et acide azotique :



Le phosphore chauffé brûle avec incandescence dans le peroxyde (Dulong); le phosphore d'hydrogène PH^5 est presque sans action (Graham); le trichlorure de phosphore donne les corps Az^2O^5 , $P^2O^5Cl^4$, P^2O^5 , $POCl^5$, $AzOCl$, AzO et Az (Genther et Michaelis); le pentachlorure de phosphore forme les composés $POCl^5AzOCl$ et Cl (Müller).

Le charbon, au rouge, brûle dans le peroxyde d'azote avec production de flamme (Dulong); l'oxyde de carbone agit à chaud en donnant de l'anhydride carbonique et une combinaison sous forme de liquide très volatil, faisant effervescence avec l'eau (Hasenbach).

Le potassium brûle dans le peroxyde d'azote, le sodium le décompose sans production de flamme; le mercure le décompose vivement; le plomb est lentement oxydé; mais l'or, le platine, l'étain, le cuivre, le fer, l'acier et même l'aluminium s'y conservent intacts, à 180° aussi bien qu'à froid (Turpin).

Tous les métaux attaqués donnent du bioxyde d'azote et un azotate. L'action du mercure a servi à Ramsay⁽⁸⁴²⁾ pour fixer la composition de la molécule de peroxyde d'azote. Au rouge, le cuivre décompose ce corps en mettant l'azote en liberté.

Les oxydes métalliques agissent sur le peroxyde d'azote comme une petite quantité d'eau en donnant un mélange d'azotite et d'azotate. Le peroxyde d'azote n'est donc pas un acide et c'est à tort qu'on l'a désigné

73-562-1850. — ⁽⁸⁴²⁾ RAMSAY. Ber. Chem. Gesell. 18-5154-1885. — ⁽⁸⁴³⁾ SABATIER et SEN-

sous le nom d'acide hypoazotique; il se comporte comme l'anhydride mixte azotique et azoteux. Avec la baryte à 200°, la réaction a lieu avec incandescence (Dulong); le carbonate de calcium n'est pas décomposé à la température ordinaire (Müller). Le peroxyde d'azote attaque le verre avec production d'azotite et d'azotate (Morgan).

Lé peroxyde d'azote, agissant sur le cuivre, le cobalt ou le nickel, réduits par l'hydrogène, est absorbé par eux en donnant des métaux nitrés $\text{Cu}^2(\text{AzO}^2)$, $\text{Co}^2(\text{AzO}^2)$ et $\text{Ni}^2(\text{AzO}^2)$. Ces composés sont analogues aux métaux carbonyles (Sabatier et Senderens)⁽⁸⁴⁵⁾.

Le peroxyde d'azote s'unit à différents chlorures saturés en donnant des combinaisons cristallines, telles que Az^2O^4 , 5SbCl^5 [Besson⁽⁸⁴⁴⁾, Thomas⁽⁸⁴⁵⁾].

Le peroxyde d'azote agit comme un oxydant très énergique; il est très corrosif, détruit la peau en la colorant en jaune. Ses vapeurs produisent sur les organes de la respiration une inflammation très vive et peuvent même provoquer la mort.

États allotropiques. — Nylander⁽⁸⁴⁶⁾ avait annoncé l'existence d'un peroxyde d'azote isomérique, distillant à + 12°, coloré en bleu et se produisant dans l'action de l'acide arsénieux sur l'acide azotique; mais ce produit n'est qu'un mélange de peroxyde d'azote et d'anhydride azoteux qu'on peut enlever par des distillations répétées (Hascubach)⁽⁸⁴⁷⁾.

Caractères et analyse. — Le peroxyde d'azote est reconnaissable à ses caractères physiques: couleur rouge brun d'autant plus claire que la température est plus basse; odeur désagréable; réaction acide. Décomposable par l'eau qui devient acide et fournit un résidu de bioxyde d'azote; se transforme par les solutions alcalines en mélange d'azotite et d'azotate. Le mercure et divers métaux sont attaqués par ce gaz avec production d'azotate et de bioxyde d'azote.

On peut doser le peroxyde d'azote au moyen du sulfate ferreux. Pour en caractériser de petites quantités, on traite le gaz par un peu d'eau ou d'alcali et l'on met la solution en contact avec du sulfate ferreux pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré; il se produit une coloration lilas. Cette réaction est très sensible si l'on a soin d'éviter tout échauffement du liquide en présence de l'acide sulfurique concentré (Ogier)⁽⁸⁴⁸⁾.

Composition et constitution. — La composition du peroxyde d'azote a pu être établie, ainsi qu'on l'a vu, en se basant sur diverses propriétés physiques: coloration, densité de vapeur, chaleur spécifique, spectre d'absorption, à diverses températures; et sur diverses propriétés chimiques: décomposition par le mercure, par le cuivre au rouge. Nous n'y reviendrons pas; rappelons seulement que sa molécule possède la composition Az^2O^4 à basse température et AzO^2 à plus haute température.

DERENS. C. R. 115-256-1892; An. Ch. Ph. (7)-7-548-1896. — ⁽⁸⁴⁴⁾ BESSON. C. R. 108-1012-1889. — ⁽⁸⁴⁵⁾ THOMAS. An. Ch. Ph. (7)-13-145-1898. — ⁽⁸⁴⁶⁾ NYLANDER. Chem. Ph. Math. 28-1866. — ⁽⁸⁴⁷⁾ W. HASENBACH. J. prakt. Chem. (2)-4-1-1871. — ⁽⁸⁴⁸⁾ OGIER. Analyse des

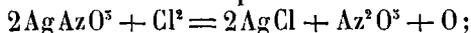
On a vu aussi que le peroxyde d'azote ne devait pas être considéré comme l'acide hypoazotique; sa constitution semble être intermédiaire entre celle des acides azoteux et azotique : $O = Az - O - AzO^2$.

La synthèse du composé $SO^2(AzO^2)OH$ (Girard et Pabst)⁽⁸⁴⁹⁾, la formation des composés nitrosulfuriques, la décomposition par les métaux (Divers et Shimidzu)⁽⁸⁵⁰⁾, la formation du diazobenzol nitré $C^6H^5Az \equiv Az.O.AzO^2$ (Witt)⁽⁸⁵¹⁾, du nitrosate d'amylène $C^5H^9 \leq \begin{matrix} Az.OH \\ O.AzO^2 \end{matrix}$ (Wallach)⁽⁸⁵²⁾ semblent confirmer cette manière de voir. Voir aussi V. Meyer⁽⁸⁵³⁾, Günsberg⁽⁸⁵⁴⁾.

ANHYDRIDE AZOTIQUE $Az^2O^3 = 108,08$ (Az : 25,98; O : 74,02.)

Préparation et formation. — Ce composé, isolé et analysé en 1849 par Henri Sainte-Claire Deville, prend naissance :

1° En faisant agir le chlore sec sur l'azotate d'argent sec et en condensant les vapeurs produites dans un récipient fortement refroidi (Deville)⁽⁸⁵⁵⁾.



L'iode ne donne pas la même réaction que le chlore; il donne de l'iodate d'argent et du peroxyde d'azote (Weltzien)⁽⁸⁵⁶⁾;

2° En dirigeant des vapeurs de chlorure de nitryle sur l'azotate d'argent chauffé à 70° (Odet et Vignon)⁽⁸⁵⁷⁾ : $AzO^2Ag + AzO^2Cl = AgCl + Az^2O^3$;

L'action du chlore sur l'azotate d'argent se passe réellement en deux phases, et il se forme d'abord du chlorure de nitryle :



3° Par déshydratation de l'acide azotique par l'anhydride phosphorique (R. Weber)⁽⁸⁵⁸⁾. Le mode opératoire de cet auteur, qui ne donne que des rendements assez faibles, a été modifié par Berthelot⁽⁸⁵⁹⁾ qui obtient 60 à 70 pour 100 de la quantité théorique.

Cette opération se fait d'une façon régulière en employant un acide azotique préalablement déshydraté par distillation sur de l'acide sulfurique (L. Meyer)⁽⁸⁶⁰⁾.

Propriétés. — Prismes droits rhombiques ou à six pans, brillants, incolores (Odet et Vignon); fondant à 29-30° (Deville), 36° (Weber), en un liquide jaune, émettant des vapeurs brunes; bouillant à 45 ou 50° en se décomposant partiellement (Deville). Densité des cristaux : 1,64. L'anhydride azotique n'est pas explosif; mais il se décompose déjà à la température ordinaire en produisant de l'oxygène et du peroxyde d'azote; à l'air, les cristaux s'évaporent lentement en émettant d'abondantes

gaz 86. — (849) GIRARD et PABST. B. Soc. Ch. (2)-30-531-1878. — (850) DIVERS et SHIMIDZU. Chem. N. 52-8-1885. — (851) WITT. Tagbl. Naturf. Vers. 194-1879. — (852) WALLACH. An. Chem. Pharm. Lieb. 241-288-1887. — (853) V. MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 171-5-1874. — (854) GÜNSBERG. Sitz. Akad. Wien. 68-408. — (855) H. DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-28-241-1850. — (856) WELTZIEN. An. Ch. Ph. (3)-60-377-1860. — (857) ODET et VIGNON. C. R. 69-1142-1869. — (858) R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 147-115-1872. — (859) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-21-55-1874. — (860) L. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 22-25-1889; 23-24-

vapeurs, mais sans tomber en déliquescence, si l'air n'est pas trop humide. La lumière exerce une grande influence sur la décomposition de l'anhydride azotique; elle ne commence à être rapide que vers 45° (Berthelot).

L'eau se combine à ce corps avec production de chaleur; le gaz ammoniac sec le décompose en produisant des vapeurs nitreuses et de l'azotate d'ammonium; quand le gaz ammoniac arrive lentement, on n'observe pas de vapeurs nitreuses. Les métalloïdes très oxydables décomposent l'anhydride azotique avec violence. Le potassium et le sodium s'y enflamment, le magnésium ne l'attaque que faiblement. L'aluminium, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'étain, le titane, le bismuth, l'argent, le palladium, l'antimoine, le thallium, le tellure sont complètement passifs. Le zinc et le cadmium l'attaquent, mais la réaction cesse bientôt; l'arsenic et le mercure sont vivement oxydés.

L'anhydride azotique attaque rapidement toutes les matières organiques; aussi faut-il dans sa préparation en éviter la présence et n'opérer que dans des appareils soudés ou réunis par des pièces usées à l'émeri. La naphthaline est attaquée avec une sorte d'explosion (R. Weber).

Chaleur de formation pour Az^2O^5 gaz. = - 600 cal.
 Az^2O^5 liq. = + 1800 cal.
 Az^2O^5 sol. = + 5900 cal.

(Berthelot)⁽⁸⁶¹⁾. Voir aussi Thomsen⁽⁸⁶²⁾.

L'analyse de l'anhydride azotique a été faite en amenant ses vapeurs sur du cuivre chauffé au rouge et en mesurant exactement l'azote qui se dégage dans cette réaction (Deville). On peut envisager ce corps comme l'oxyde de nitryle $(AzO^2)^2O$.

ACIDE AZOTIQUE $AzO^3H = 63,05$ (Az : 22,26; O : 76,15; H : 1,61.)

État naturel. — On le rencontre dans la nature sous forme de sels, combiné avec le potassium, le sodium, l'ammonium, le calcium, le magnésium, l'aluminium et le fer. Il existe en grande quantité sur les frontières du Chili et de la Bolivie à l'état d'azotate de sodium qui posséderait une origine marine et serait dû à l'action du chlorure de sodium sur l'azotate de calcium provenant de la fermentation nitrique. L'azotate d'ammonium se trouve dans les eaux météoriques, surtout dans les pluies d'orage où sa formation est évidemment due à l'électricité atmosphérique; les eaux de pluie ou de neige contiennent généralement entre 0^m^{gr},1 et 1 milligramme d'anhydride azotique par litre. On rencontre aussi des azotates divers dans les eaux courantes ou dormantes; ils proviennent principalement du lessivage des terres qui contiennent toujours des matières azotées ayant subi plus ou moins profondément la fermentation nitrique. Naturellement ces nitrates se retrouvent dans la mer [Knopp,

1890. — ⁽⁸⁶¹⁾ BERTHELOT C. R. 90-779-1880. — ⁽⁸⁶²⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-109-1884. — ⁽⁸⁶³⁾ LIEBIG. An. Ch. Ph. 35-329-1827. — ⁽⁸⁶⁴⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 95-1121-

Liebig⁽⁸⁶⁵⁾, Schonbein, Boussingault⁽⁸⁶⁴⁾, Meissner, Bohlig, Marcano et Muntz⁽⁸⁶⁵⁾, Muntz⁽⁸⁶⁶⁾, Lévy⁽⁸⁶⁷⁾].

Dans le règne végétal, les nitrates se rencontrent dans presque toutes les plantes en plus ou moins grande quantité ; ils proviennent sans doute en partie de l'assimilation des nitrates formés ou ajoutés dans le sol ; on les trouve principalement dans les betteraves, le sorgho, etc. [Eckin, Goppelsröder⁽⁸⁶⁹⁾, Schulze⁽⁸⁷⁰⁾, Hosaüs⁽⁸⁷¹⁾].

La présence des azotates dans les organes des plantes est constante, au moins à un certain moment de leur développement. Le maximum se rencontre dans les tiges, puis dans les racines, les racinelles, les fleurs ; les feuilles en renferment le moins, ce qui doit être attribué à l'action réductrice de la chlorophylle. La teneur des différentes plantes en azotates est très variable ; on en trouve :

dans les pommes de terre, jusqu'à	15	millièmes de la plante sèche,
— céréales,	28	—
— amarantacées,	150	—

Le maximum d'azotates se rencontre un peu avant la floraison, puis la teneur baisse pendant la floraison et la maturation du fruit pour s'élever de nouveau. Ces azotates ne paraissent pas provenir directement du sol, mais avoir été élaborés dans la plante même [Berthelot⁽⁸⁷²⁾, Berthelot et G. André⁽⁸⁷³⁾].

Enfin d'après les recherches de Bence-Jones⁽⁸⁷⁴⁾, il se forme constamment de l'acide nitrique dans l'économie animale, soit par la combustion des matières organiques azotées, soit par celle de l'azote même qui pénètre avec l'oxygène dans la circulation.

Historique. — La première mention de l'acide nitrique est faite au IX^e siècle par Geber, alchimiste arabe, qui l'obtenait par calcination du nitre avec du vitriol bleu et de l'alun. Au XIII^e siècle, Albert le Grand décrit cette préparation et nomme le corps obtenu *eau prime* ; vers la même époque Raymond Lulle le préparait sous le nom d'*eau-forte* par la calcination du nitre avec de l'argile. Au XV^e et au XVI^e siècle, Basile Valentin et Glauber étudièrent aussi ce corps. Jean Mayow, en 1669, en a recherché la constitution ; il admettait que l'acide azotique est formé de deux principes dont l'un est emprunté à l'air, l'autre à la terre. En 1776, Lavoisier y démontra la présence de l'oxygène. Enfin Cavendish en établit la véritable constitution en réalisant sa synthèse par l'action de l'étincelle électrique sur l'air humide, en 1785, et Gay-Lussac en fit connaître la composition exacte en 1816.

Préparation. — La préparation de laboratoire s'obtient par l'action

1882. — (865) MARCANO et MÜNTZ. C. R. 113-779-1891. — (866) MÜNTZ. C. R. 114-184-1892. — (867) LÉVY. C. R. 113-804-1892-1891. — (869) GOPPELSRÖDER. An. Ph. Chem. Pogg. 115-125-1862. — (870) SCHULZE. Z. anal. Chem. 2-289-1865. — (871) HOSAÜS. Ar. der Pharm. (2)-122-198-1865 ; 124-13-1865 ; 127-257-1866. — (872) BERTHELOT. C. R. 98-1506-1884. — (873) BERTHELOT et G. ANDRÉ. C. R. 99-555-403-428-501-683-1884. — (874) BENCE-JONES. An. Ch. Ph. (3)-35-175-1852. — (875) RAMON DE LUNA. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-104-1855. —

de l'acide sulfurique sur l'azotate de potassium ou de sodium ; la réaction se passe pratiquement entre 1 molécule d'acide sulfurique (98 p.) et 1 molécule d'azotate de potassium (101 p.) ou de sodium (85 p.). Si, dans cette opération, l'acide sulfurique est concentré, l'acide azotique obtenu est lui-même concentré et est alors fumant et presque toujours coloré en jaune ou en jaune rougeâtre à cause de la présence du peroxyde d'azote.

Dans cette réaction, l'acide sulfurique peut être remplacé par diverses substances : sulfate de magnésium (Ramon de Luna) ⁽⁸⁷⁵⁾, alumine, silice, (Wagner) ⁽⁸⁷⁶⁾, bioxyde, chlorure, sulfate de manganèse (Kuhlmann) ⁽⁸⁷⁷⁾ ; argile, alum, sulfate ferreux calciné.

L'acide azotique obtenu renferme comme impuretés du peroxyde d'azote et de l'acide azoteux ; des acides chlorhydrique et iodique, du chlore, du chlorure d'iode s'il a été préparé avec du salpêtre du Chili, enfin de l'acide sulfurique entraîné.

Pour purifier l'acide azotique, on le soumet à la distillation avec de l'azotate de baryum et de l'azotate d'argent, ou simplement avec de l'azotate de plomb. Enfin pour décolorer l'acide ainsi obtenu, on y fait passer un courant de gaz acide carbonique sec, ou d'air qui enlève mécaniquement les vapeurs nitreuses qu'il tient en dissolution et qui le colorent. [Barreswill ⁽⁸⁷⁸⁾, Wackenroder ⁽⁸⁷⁹⁾, Mohr ⁽⁸⁸⁰⁾, Wittstein, Ohlert ⁽⁸⁸²⁾, Millon, Smith, Pelouze, Roscoe ⁽⁸⁸³⁾, Veley ⁽⁸⁸⁴⁾, Guttman ⁽⁸⁸⁵⁾].

Formation. — L'acide nitrique ou les nitrates peuvent prendre naissance par diverses actions d'ordre chimique ou d'ordre biologique.

Actions chimiques. — 1^o Synthèse directe à partir des éléments, azote, oxygène et vapeur d'eau ou alcali ; dans le premier cas, il se fait de l'azotate d'ammonium, dans le second un azotate alcalin. La combinaison peut s'effectuer sous l'influence d'une série d'étincelles électriques (Cavendish), ce qui explique la présence d'azotate d'ammonium dans les pluies d'orage. Il y a formation d'acide azotique dans l'électrolyse de l'eau tenant de l'air en dissolution (Davy) ; l'acide se porte au pôle positif.

L'étincelle de l'appareil de Ruhmkorff passant dans l'air provoque l'apparition de vapeurs nitreuses [Böttger ⁽⁸⁸⁶⁾, Perrot ⁽⁸⁸⁷⁾, H. Buff et A.-W. Hoffmann ⁽⁸⁸⁸⁾, Carius ⁽⁸⁸⁹⁾, Lawes, Gilbert et Pugh ⁽⁸⁹⁰⁾, de Luca ⁽⁸⁹¹⁾, Cloez ⁽⁸⁹²⁾, de Kowalsky ^(892 a)]. Il se forme 0^{sr}.018 d'acide azotique par litre d'air lorsqu'on fait passer de l'air humide à 100° à travers l'ozoniseur de Berthelot.

(875) WAGNER. Jahresh. Techn. **11**-250. — (877) KUHLMANN. C. R. **55**-246-1862. — (878) BARRESWILL. J. Pharm. (3)-**7**-122. — (879) WACKENRODER. Ar. der Pharm. (2)-**41**-161-1845. — (880) MOHR. Ar. der Pharm. (2)-**49**-25-1847. — (882) OHLERT. Ar. der Pharm. (2)-**71**-264-1852. — (883) ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. **116**-207-1860. — (884) VELEY. Chem. N. **66**-175-189-200-214-225-1892. — (885) GUTTMANN. Z. angew. Chem. 700-1890; 238-1891. — (886) BÖTTGER. J. prakt. Chem. **73**-494-1858. — (887) PERROT. C. R. **49**-204-1859. — (888) H. BUFF et A.-W. HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-129-1860. — (889) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **174**-51-1874. — (890) LAWES, GILBERT et PUGH. Agrikulturrechem. Meyer. **1**-161-1871. — (891) DE LUCA. An. Ch. Ph. (3)-**46**-360-1856. — (892) CLOEZ. C. R. **41**-935-1855. — (892 a) DE KOWALSKY.

Cette formation est due à l'ozone (Schönbein)⁽⁸⁹⁵⁾; elle est sans doute précédée de celle de l'acide perazotique (Hautefeuille et Chappuis)⁽⁸⁹⁴⁾.

La combinaison des éléments de l'acide azotique est encore provoquée « par entraînement » par les combustions vives ou lentes en présence de l'azote. Lavoisier, Cavendish, puis plus tard Berzélius, de Saussure, enfin Bunsen⁽⁸⁹⁵⁾, Kolbe⁽⁸⁹⁶⁾, A.-W. Hoffmann⁽⁸⁹⁷⁾, Böttger⁽⁸⁹⁸⁾, ont fait voir que la combustion de l'hydrogène à l'air donne naissance à de l'acide azotique; Boussingault a observé sa formation dans la combustion du charbon à l'air et dans la combustion lente des matières organiques. Voir aussi Bence-Jones⁽⁸⁹⁹⁾, Berthelot⁽⁹⁰⁰⁾. La combustion lente du phosphore à l'air humide donne lieu au même phénomène (Schönbein, Heller). La combustion de 1 gramme d'hydrogène dans l'air entraîne la production de 0^{gr},001 d'acide azotique; celle de 1 gramme de magnésium en fournit 0^{gr},1 (Müntz et Aubin).

2° L'acide nitrique se forme encore par oxydation : *a*, des composés moins oxygénés de l'azote; *b*, de l'ammoniacque; *c*, des matières organiques.

a) Le bioxyde d'azote, l'acide azoteux, le peroxyde d'azote sous l'influence d'un excès d'oxygène et en présence d'eau donnent naissance à de l'acide azotique [Harcourt⁽⁹⁰¹⁾, Chapman⁽⁹⁰²⁾].

b) L'ammoniac mélangé d'un excès d'oxygène donne de l'acide azotique en passant dans un tube au rouge (Fourcroy), à 308° sur la mousse de platine [Kuhlmann, Schönbein⁽⁹⁰³⁾]; le carbonate d'ammonium fournit moins d'acide azotique que l'ammoniac. S'il y a excès de ce dernier corps, il se fait de l'azotate d'ammonium. Il y a également nitrification par l'action de l'ammoniac humide sur du peroxyde de manganèse chauffé au rouge sombre [Guyton de Morveau, Vauquelin⁽⁹⁰⁴⁾], sur le peroxyde de fer [Kühlmann, Liebig⁽⁹⁰⁵⁾], sur la chaux ou la potasse (Dumas); par oxydation de l'ammoniac ou d'un sel d'ammonium par l'ozone ou l'eau oxygénée [Schönbein, Baumert⁽⁹⁰⁶⁾], par les bioxydes de plomb, de manganèse, le mélange chromique (Kuhlmann), par le permanganate de potassium en excès [Schönbein⁽⁹⁰⁷⁾, Wöhler⁽⁹⁰⁸⁾, Cloez et Guignet]. Un mélange d'ammoniac et d'oxygène agissant entre 350 et 550° sur du manganate, du permanganate ou du bichromate de plomb donne aussi de l'acide nitrique (Tessié du Motay)⁽⁹⁰⁹⁾. Il en est de même avec le manganate de sodium (Schwarz)⁽⁹¹⁰⁾.

c) Les matières organiques azotées donnent naissance à de l'acide

Congrès de chimie de Berlin, 1905. — (895) SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **84**-193-1861. — (894) HAUTEFEUILLE ET CHAPPUIS. *C. R.* **92**-154-1881. — (895) BUNSEN. *Gasom. Methoden* 65-1857. — (896) KOLBE. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **119**-176-1861. — (897) A.-W. HOFFMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **3**-638-1870. — (898) BÖTTGER. *J. prakt. Chem.* **85**-396-1862. — (899) BENGE-JONES. *Ph. T. Roy. Soc.* **2**-590-1851. — (900) BERTHELOT. *C. R.* **130**-1545-1450-1662-1900; *An. Ch. Ph.* (7) **24**-145. — (901) HARCOURT. *Chem. N.* **22**-286-1870. — (902) CHAPMAN. *Ber. Chem. Gesell.* **3**-922-1870. — (903) SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **70**-129-1857. — (904) VAUQUELIN. *J. Polytech.* **2**-174. — (905) LIEBIG. *Mag. Pharm.* **33**-40. — (906) BAUMERT. *An. Ph. Chem. Pogg.* **89**-38-1855. — (907) SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **75**-99-1858. — (908) WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **136**-256-1865. — (909) TESSIÉ DU MOTAY. *Ber. Chem. Gesell.* **4**-891-1871. — (910) SCHWARZ. *Polyt.*

azotique dans les mêmes circonstances que l'ammoniaque (Schönbein, Kuhlmann).

Actions biologiques. — La formation des nitrates par voie biologique a lieu sous l'influence d'un ferment spécial dont l'existence a été démontrée par Schløesing et Müntz et qui a été isolé par Winogradsky⁽⁹¹¹⁾. Le ferment nitrique, à proprement parler, complète l'œuvre d'un second ferment, le ferment nitreux qui transforme les sels ammoniacaux en nitrites; le ferment nitrique achève l'oxydation de ceux-ci. Voir aussi Müntz⁽⁹¹²⁾.

Les matières organiques susceptibles de former de l'ammoniaque par voie chimique ou biologique sont naturellement transformables ensuite par les ferments nitreux et nitrique et peuvent donner naissance à des nitrates [Millon, Boussingault, Palmer, Gay-Lussac, Nöllner, Schär⁽⁹¹³⁻⁹¹⁸⁾].

Propriétés physiques. — L'acide azotique monohydraté complètement pur ou fumant n'a pas encore été préparé; il renferme toujours un peu d'eau et titre 99 pour 100. Dans cet état, et privé de peroxyde d'azote, il constitue un liquide incolore, de réaction fortement acide, désorganisant les matières organiques et pouvant fournir des dérivés nitrés; s'il renferme du peroxyde d'azote, il se colore en jaune. Densité à 0° = 1,559 (Kollb)⁽⁹¹⁹⁾; à 4° = 1,54212; à 14°, 2 = 1,52254; à 24°, 2 = 1,50594 [Veley et Manley, Brühl⁽⁹²⁰⁻⁹²¹⁾]. Solide à — 47° (Berthelot); à — 19° quand sa densité est de 1,50 (Dalton); à l'état concentré, il se prend à la température de — 54° en une masse butyreuse cristalline (Gmelin)⁽⁹²²⁾. L'acide de densité 1,522 bout à 86° (Mitscherlich).

Densité de vapeur à 40°, 5.	2,575
— 68°, 5.	2,258 (Playfair et Wanklyn) ⁽⁹²³⁾ .

La température de l'ébullition suffit déjà à décomposer partiellement l'acide azotique (Pelouze); une chaleur plus forte le décompose entièrement en eau, oxygène et peroxyde d'azote et au rouge blanc en eau, azote et oxygène (Scheele). La lumière décompose aussi l'acide azotique en donnant naissance à du peroxyde d'azote qui reste dissous en colorant l'acide (Scheele); cette action est d'autant plus rapide que l'acide est plus concentré. L'acide de densité 1,50 n'est plus coloré par la lumière. En présence de noir de platine, l'acide de densité 1,55 à 0°, est décomposé à l'obscurité (Schönbein)⁽⁹²⁴⁾.

Les chaleurs de formation de l'acide azotique sont les suivantes : [J. Thomsen, M. Berthelot⁽⁹²⁵⁻⁹²⁷⁾].

J. Dingler 218-219. — ⁽⁹¹¹⁾ WINOGRADSKY. An. Inst. Pasteur, 1890; C. R. 110-1015-1890; 113-89-1891. — ⁽⁹¹²⁾ MÜNTZ. An. Ch. Ph. (6)-11-157-1887. — ⁽⁹¹³⁾ MILLON. C. R. 51-289-548-1860; 59-252-1864. — ⁽⁹¹⁴⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 59-218-1864. — ⁽⁹¹⁵⁾ PALMER. Am. J. sc. (2)-6-318. — ⁽⁹¹⁶⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 34-86-1827. — ⁽⁹¹⁷⁾ NÖLLNER. J. prakt. Chem. 102-459-1867. — ⁽⁹¹⁸⁾ SCHÄR. Pharm. Viertelj. 19-190-1870. — ⁽⁹¹⁹⁾ KOLB. An. Ch. Ph. (4)-10-140-1867. — ⁽⁹²⁰⁾ VELEY et MANLEY. Proc. Roy. Soc. 62-225. — ⁽⁹²¹⁾ BRÜHL. Z. ph. Chem. 22-573-1897. — ⁽⁹²²⁾ GMELIN. Hand. anorg. Ch. 1-II-477. — ⁽⁹²³⁾ PLAYFAIR et WANKLYN. J. Chem. Soc. 15-142-1862. — ⁽⁹²⁴⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 75-105-1858. — ⁽⁹²⁵⁾ J. THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-199-1884. — ⁽⁹²⁷⁾ M. BERTHELOT.

	calories.
Az. O ⁵ . H.	+ 41 510
Az ² . O ⁵ . H ² O.	+ 14 660
Az. O ⁵ . H. aq.	+ 49 090
Az O ⁵ H diss.	+ 14 500

Chaleur spécifique de l'acide azotique étendu (J. Thomsen) ⁽⁹²⁸⁾ :

à 10 H ² O. 0,768		à 100 H ² O. 0,965
50 — 0,950		200 — 0,982

Chaleur de dilution de 1 mol. AzO⁵H dans 200 mol. H²O. : + 5575 cal. (Berthelot) ⁽⁹³⁰⁾; et dans :

0,5 H ² O. + 2575 cal.		10,0 — 45 cal.
1,0 — 1920 —		20,0 — 90 —
5,0 — 210 —		40,0 — 45 —
7,5 — 0 —		100,0 — 15 —

Thomsen ⁽⁹³¹⁾ a trouvé pour certaines de ces valeurs :

0,5 H ² O 2005 cal.	1,0 H ² O 5285 cal.	5,0 H ² O. 6665 cal.
--	--	---

Voir aussi Petersen ⁽⁹³²⁾.

L'acide azotique ordinaire est un mélange d'acide monohydraté AzO⁵H et d'eau. Par des distillations successives avec l'acide sulfurique concentré, on arrive à obtenir l'acide azotique moins aqueux et on passe successivement par les densités 1,5052; 1,499; 1,51 à 18° (94 pour 100 de AzO⁵H) (Gay-Lussac). L'acide de densité 1,41, distillé avec 2 parties d'acide sulfurique concentré, donne l'acide de densité 1,5284 (98 pour 100 de AzO⁵H) (Tünnermann) ⁽⁹³³⁾.

L'acide azotique AzO⁵H mélangé avec de l'eau donne lieu à une élévation de température et a fait croire à la formation d'un hydrate 2AzO⁵H, 5H²O incolore, de densité 1,421 — 1,424 (Dalton), 1,405 (Millon) ⁽⁹³⁴⁾ et bouillant d'une manière constante à 125° (Dalton), 125-128° (Millon) ⁽⁹³⁴⁾, 124° (Smith) ⁽⁹³⁵⁾ sous la pression normale. En distillant un acide azotique de densité quelconque, on arrive toujours à obtenir une température fixe de 124° environ, où cet hydrate passerait à la distillation. Si l'on soumet à la distillation un acide de densité plus forte, il distille d'abord de l'acide très concentré, une partie du liquide même se décompose et quand la température atteint 125°, le liquide qui passe et celui qui reste ont la même densité. Lorsqu'on distille un acide plus faible, il passe d'abord de l'eau avec plus ou moins d'acide jusqu'à ce que la température atteigne 125°.

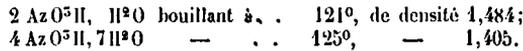
D'après Roscoë ⁽⁹³⁶⁾ cet hydrate n'existerait pas et l'acide qui passe en dernier dans la distillation d'un acide azotique quelconque à la pression ordinaire, bout à 120°, a une densité de 1,414 et renferme 68 pour 100

C. R. 90-779-1880. — ⁽⁹²⁹⁾ J. THOMSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 142-557-1871. — ⁽⁹³⁰⁾ M. BERTHELOT. C. R. 78-769-1874; B. Soc. Ch. (2)-22-350-1874; An. Ch. Ph. (7)-14-207. — ⁽⁹³¹⁾ J. THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-697-1875; Thermochem. Unters. 3-10-1884. — ⁽⁹³²⁾ PETERSEN. Z. ph. Chem. 11-174-1893. — ⁽⁹³³⁾ TÜNNERMANN. Archiv. Kastners. 19-344-1882. — ⁽⁹³⁴⁾ MILLOX. J. prakt. Chem. 29-549-1845. — ⁽⁹³⁵⁾ SMITH. Pharm. Centr. Bl. 205-1848. — ⁽⁹³⁶⁾ ROSCOË. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-205-1860. — ⁽⁹³⁷⁾ PICKERING. Chem.

d'acide AzO^5H (l'hydrate $2AzO^5H$, $5H^2O$ en exigeant 70 pour 100). Si l'on fait varier la pression, la composition du résidu varie : pour une pression de 70 millimètres, il ne renferme que 66,7 pour 100 d'acide AzO^5H , et pour une pression de 1220 millimètres, il en renferme 68,6 pour 100.

D'après Pickering ⁽⁹⁵⁷⁾, le monohydrate fond à $-56^{\circ},8$.

On a encore signalé l'existence de deux autres hydrates :



Voir Graham ⁽⁹⁵⁸⁾, Bineau ⁽⁹⁵⁹⁾, Smith ⁽⁹³⁵⁾, Wislicenus ⁽⁹⁴⁰⁾, Veley ⁽⁹⁴¹⁾.

Un certain nombre d'auteurs ont établi des tables donnant la relation entre la densité, le degré Baumé et la quantité d'acide nitrique AzO^5H contenue dans un acide donné [Kolb ⁽⁹⁴²⁾, Lunge et Rey ⁽⁹⁴⁵⁾, H. Gœbel ⁽⁹⁴⁴⁾, Veley et Manley ⁽⁹⁴⁵⁾].

Tableau indiquant les quantités d'acide azotique réelles contenues dans des solutions de densité déterminée.

DENSITÉ.	DEGRÉ BAUMÉ.	EAU 0/0.	AzO^5H 0/0.	Az^2O^8 0/0.	POINT D'ÉBULLITION.
1,522.	49,5	»	100,00	85,8	86 ⁰
1,486.	46,5	11,25	88,75	75,1	99 ⁰
1,452.	45,0	22,22	77,78	66,7	115 ⁰
1,420.	42,6	50,00	70,00	60,1	120 ⁰
1,500.	40,4	56,60	65,64	54,5	119 ⁰
1,561.	58,2	41,67	58,33	50,1	117 ⁰
1,558.	56,5	46,15	55,84	46,2	»
1,515.	54,5	50,00	50,00	42,9	115 ⁰
1,297.	53,2	55,35	46,67	40,1	»
1,277.	51,4	56,25	45,75	37,6	»
1,260.	29,7	58,82	41,18	35,4	»
1,245.	28,4	61,11	38,89	33,4	»
1,252.	27,2	63,16	36,84	31,6	»
1,219.	25,8	65,00	35,00	30,1	»
1,207.	24,7	66,67	33,33	28,6	108 ⁰
1,197.	25,8	68,18	31,82	27,5	»
1,188.	22,9	69,56	30,44	26,1	»
1,180.	22,0	70,85	29,17	25,0	»
1,175.	21,0	72,00	28,00	24,0	»
1,166.	20,4	75,08	26,92	23,1	»
1,160.	19,9	74,07	25,93	22,2	»
1,155.	19,5	75,00	25,00	21,4	104 ⁰

Par son mélange avec l'eau, l'acide azotique produit une contraction qui présente son maximum pour le mélange de 3 molécules d'eau avec 1 molécule d'acide; elle est alors de 8,75 pour 100.

N. 66-297-1892. — ⁽⁹⁵⁸⁾ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-12-1859. — ⁽⁹⁵⁹⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. 68-417-1858. — ⁽⁹⁴⁰⁾ WISLICENUS. Ber. Chem. Gesell. 3-971-1870. — ⁽⁹⁴¹⁾ VELEY. Ber. Chem. Gesell. 28-928-1895. — ⁽⁹⁴²⁾ KOLB. An. Ch. Ph. (4)-10-140-1867. — ⁽⁹⁴⁵⁾ LUNGE et REY. Z. angew. Chem. 165-1891. — ⁽⁹⁴⁴⁾ H. GEBEL. Polyt. J. Dingler 220-244. — ⁽⁹⁴⁵⁾ VELEY et MANLEY. Proc. Roy. Soc. 69-86. — ⁽⁹⁴⁶⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb.

Carius (⁹⁴⁰), a étudié en détail l'action de la chaleur sur l'acide azotique. Par la densité du mélange gazeux produit, il a reconnu que cette décomposition est constante entre 256 et 312° et qu'elle est exprimée par l'équation $2\text{AzO}^{\text{II}} = \text{Az}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}} + \text{O} + \text{H}^{\text{I}}\text{O}$.

Les quantités de vapeur décomposée et leur densité sont, d'après cet auteur :

		Densité.			Densité.
à 100°	11,77 %	2,02		à 220°	72,07 %
160°	28,93 %	1,79		256°	100,00 %

Les quantités de vapeur décomposée sont, d'après Braham et Gatehouse (⁹⁴⁷) :

à 228°	2,5 %		au rouge sombre	54 %
525°	20 à 50 %		— clair	89 %

L'acide ne renfermant pas d'acide azoteux ne serait pas décomposé. Voir aussi Veley, Berthelot (⁹⁴⁸⁻⁹⁴⁹).

En électrolysant le liquide qui correspondrait à l'acide azotique hydraté 2AzO^{II} , $3\text{H}^{\text{I}}\text{O}$ dans un appareil à cloisons poreuses, il se dégage de l'oxygène au pôle positif, tandis qu'au pôle négatif on observe d'abord un dégagement d'hydrogène pur, puis successivement un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote, de bioxyde d'azote pur, enfin, de nouveau, d'hydrogène pur. La liqueur restant dans la cellule négative renferme finalement de l'acide azoteux [Bourgoin (⁹⁵⁰), Ihle (⁹⁵¹)]. L'acide azotique fumant peut être obtenu par distillations successives de l'acide ordinaire avec l'acide sulfurique concentré; on peut préparer l'acide rouge fumant par mélange d'acide azotique dans lequel on dissout 50 pour 100 de peroxyde d'azote (Mitscherlich) (⁹⁵²) ou dans lequel on fait passer un courant de bioxyde d'azote et d'oxygène. Voir aussi Feldhaus (⁹⁵³).

Propriétés chimiques et physiologiques. — L'acide azotique est un des agents oxydants les plus énergiques, surtout lorsqu'il renferme du peroxyde d'azote, et qu'il est très coloré. Tous les corps oxydables le décomposent en le faisant passer à un degré inférieur d'oxydation ou même en mettant l'azote en liberté. Par exemple il entretient avec vivacité la combustion d'un charbon incandescent qu'on présente à sa surface (Schönbein) (⁹⁵⁴).

L'hydrogène décompose l'acide azotique sous l'influence de la chaleur mais Berthelot (⁹⁵⁵) a constaté que cet acide était stable en présence de l'hydrogène à 100°; lorsqu'on fait passer de l'hydrogène mélangé de vapeurs d'acide nitrique sur de la mousse de platine chauffée au rouge, il se produit de l'ammoniac (Kuhlmann). Cette réaction est aussi déter-

169-273-1873. — (⁹⁴⁷) BRAHAM et GATEHOUSE. Chem. N. 31-112-1875. — (⁹⁴⁸) VELEY. Chem. N. 66-175-189-200-214-225-1892. — (⁹⁴⁹) BERTHELOT. C. R. 127-85-1898. — (⁹⁵⁰) BOURGOIN. C. R. 70-811-1870; Ber. Chem. Gesell. 3-525-1870; B. Soc. Ch. (2)-12-435-1869; 13-484-1870. — (⁹⁵¹) IHLE. Z. ph. Chem. 19-572-1896. — (⁹⁵²) MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 18-157-1850. — (⁹⁵³) FELDHAUS. Z. anal. Chem. 1-426-1862. — (⁹⁵⁴) SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 73-526-1848. — (⁹⁵⁵) BERTHELOT. C. R. 127-27-

minée par l'hydrogène naissant [Dumreicher⁽⁹⁵⁶⁾, Pavesi⁽⁹⁵⁷⁾, Hall]. Le couple fer-cuivre réduit quantitativement l'acide azotique à l'état d'ammoniaque (Ulsch)⁽⁹⁵⁸⁾.

Moissan a démontré que chaque bulle de fluor qui arrive dans l'acide azotique produit une décomposition accompagnée de flamme. Mélangé à la vapeur d'acide azotique, le fluor détermine une violente détonation^(959a).

L'iode, le soufre (Bunsen)⁽⁹⁶⁰⁾, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, décomposent l'acide azotique en produisant les acides phosphorique, arsénique, iodique, sulfurique, sélénieux, tellureux. Le bore en tombant dans l'acide azotique monohydraté devient incandescent (Moissan)^(136a). Les composés oxydés inférieurs de ces corps sont amenés par l'acide azotique au même degré d'oxydation; néanmoins l'acide sulfureux n'est transformé que très lentement en acide sulfurique par l'acide azotique pur exempt de peroxyde d'azote (Sestini)⁽⁹⁶¹⁾. Il en est de même pour l'hydrogène sulfuré, mais dès que l'action est commencée, elle se poursuit avec énergie par suite de la production du peroxyde d'azote [Vogel, Millon, Kemper⁽⁹⁶²⁾, Johnston⁽⁹⁶³⁾, Leconte⁽⁹⁶⁴⁾]. L'hydrogène phosphoré PH^3 est énergiquement oxydé (A.-W. Hoffmann)⁽⁹⁶⁵⁾. L'oxyde azotique réduit l'acide azotique; si celui-ci est concentré, il se produit du peroxyde d'azote qui le colore en brun ou en jaune; un acide de densité 1,5 est réduit à l'état d'acide azoteux qui le colore en bleu [Thénard, Marchlewsky⁽⁹⁶⁶⁾]. L'acide chlorhydrique, mélangé à l'acide azotique, donne d'abord un liquide incolore qui devient peu à peu jaune orangé par la chaleur et dégagement de l'eau, du chlore, du chlorure et du bichlorure de nitrosyle. Ce mélange constitue l'eau régale, qui possède la propriété de dissoudre l'or et le platine, par suite vraisemblablement de la mise en liberté du chlore. Un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique attaque le silicium.

L'acide bromhydrique décompose l'acide azotique avec mise en liberté de peroxyde d'azote, d'eau et de brome (Schönbein); l'acide iodhydrique fournit du bioxyde d'azote, de l'eau et de l'iode. Les bromures donnent des nitrates (Schlesinger).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique dans l'acide azotique concentré exempt de vapeurs nitreuses et refroidi à 0°, il se forme des cristaux brillants, incolores, très déliquescents, répondant à la composition $\text{SO}^3 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 + 5\text{SO}^4\text{H}^2$, et qui, chauffés, émettent des vapeurs brunes et donnent un sublimé qui paraît être la combinaison d'anhydride azoteux avec l'anhydride sulfurique. Le corps ci-dessus se forme aussi par l'action de l'anhydride sulfurique sur les azotates secs.

Sauf l'or, le platine, le rhodium, l'iridium et les métaux de ce groupe,

1898. — ⁽⁹⁵⁶⁾ DUMREICHER. Wien. Anz. 161-1880. — ⁽⁹⁵⁷⁾ PAVESI. Ber. Chem. Gesell. 3-914-1870. — ⁽⁹⁵⁸⁾ ULSCH. Z. anal. Chem. 31-592-1892. — ⁽⁹⁵⁹⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-3-1858. — ⁽⁹⁶¹⁾ SESTINI. B. Soc. Ch. (2)-10-226-1868. — ⁽⁹⁶²⁾ KEMPER. An. Chem. Pharm. Lieb. 102-542-1857. — ⁽⁹⁶³⁾ JOHNSTON. An. Ph. Chem. Pogg. 24-554-1852. — ⁽⁹⁶⁴⁾ LECONTE. An. Ch. Ph. (5)-21-180-1847. — ⁽⁹⁶⁵⁾ A.-W. HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-660-1870. — ⁽⁹⁶⁶⁾ MARCHLEWSKY. Ber. Chem. Gesell. 24-5271-1891. — ⁽⁹⁶⁷⁾ SANDERENS.

tous les métaux décomposent l'acide azotique, mais dans des conditions assez variables de concentration et de température. Le produit de la décomposition est généralement l'oxyde azotique: dans certaines conditions, il y a formation d'oxyde azoteux et d'azote libre. La présence du peroxyde d'azote ou d'acide azoteux favorise beaucoup, en général, l'oxydation du métal. Le potassium, le sodium, le calcium, le zinc sont les seuls métaux attaquant à froid l'acide azotique fumant; le cuivre le décompose à chaud et dans ce cas l'oxyde azotique est mélangé d'azote.

Un acide de densité 1,10 n'est décomposé par le cuivre qu'à la température de $+ 20^{\circ}$; mais l'addition d'acide azoteux ou d'un azotite facilite l'action qui se produit alors déjà à $+ 15^{\circ}$. L'acide ordinaire de densité 1,42 est énergiquement décomposé par le fer, le cuivre, l'argent, le mercure, l'étain, l'antimoine, le bismuth; ces trois derniers corps n'agissent que lentement à froid et leur action est plus énergique sur un acide plus étendu. Un semblable acide, au contraire, est décomposé moins facilement par le cuivre, l'argent, le mercure et il faut alors aider la réaction en chauffant ou en ajoutant un peu d'acide azoteux ou d'azotite. Tous ces métaux sont transformés en azotates, sauf l'étain et l'antimoine qui donnent des oxydes acides, insolubles dans l'acide azotique.

L'action du fer sur l'acide azotique est très remarquable; le fer, qui agit énergiquement sur l'acide ordinaire de densité 1,42 tandis qu'il est sans action sur l'acide fumant, éprouve, après avoir subi le contact de ce dernier, une inertie particulière à l'égard de l'acide ordinaire; il ne le décompose plus; on dit qu'il est devenu passif. Cet état de passivité que Faraday attribuait à une couche d'oxyde est plutôt dû à une gaine gazeuse de bioxyde d'azote qui isole le métal de l'acide. Le contact d'un métal, tel que le cuivre, le fer, fait cesser la passivité. On arrive au même résultat par toute cause pouvant rompre l'équilibre de la couche gazeuse, par exemple en faisant le vide au-dessus de l'acide contenant le fer passif, l'attaque se produit immédiatement (Varenne). Sanderens⁽⁹⁶⁷⁾ attribue la passivité du fer à une modification allotropique.

Les produits de réduction par un métal varient avec la concentration de l'acide; le zinc décompose l'acide concentré avec dégagement d'oxyde azotique, et l'acide étendu avec dégagement d'oxyde azoteux et d'azote. Voir Veley⁽⁹⁶⁸⁾, Montemartini⁽⁹⁶⁹⁾. Le zinc, le cadmium, le fer, l'étain, l'amalgame de sodium, en décomposant l'acide azotique, donnent naissance à des quantités plus ou moins grandes d'ammoniaque qui reste unie à l'acide azotique (Kuhlmann)⁽⁹⁷⁰⁾. Le zinc et l'étain, avec l'acide azotique très étendu, donnent du protoxyde d'azote.

Voir aussi Freer et Higley, Higley, Higley et Davis^(971 à 973).

Bul. Soc. chim. (5)-15-696-1896. — ⁽⁹⁶⁸⁾ VELEY. Chem. N. 63-5-1891. — ⁽⁹⁶⁹⁾ MONTEMARTINI. Gazzet. ch. ital. 22-250-277-384-426-1892. — ⁽⁹⁷⁰⁾ KUHLMANN. Ann. Chem. Pharm. Lieb. 27-27-1838. — ⁽⁹⁷¹⁾ FREER et HIGLEY. Am. Chem. J. 15-71-1895; 21-377-1899. — ⁽⁹⁷²⁾ HIGLEY. Am. Chem. J. 17-18-1895. — ⁽⁹⁷³⁾ HIGLEY et DAVIS. Am. Chem. J. 18-587-1896. — ⁽⁹⁷⁴⁾ U. GAYON et

L'acide azotique monohydraté n'attaque pas les carbures métalliques décomposables par l'eau (Moissan).

Les azotates sont réduits par les ferments anaérobies à l'état d'azotites, ou à l'état d'ammoniaque, avec dégagement d'azote (U. Gayon et Dupetit) ⁽⁹⁷⁴⁾. Voir aussi acide azoteux et ammoniaque.

L'acide azotique attaque presque toutes les substances organiques et quelques-unes avec une extrême violence comme l'essence de térébenthine qui prend feu en dégageant des torrents de vapeurs nitreuses; la paille, la sciure de bois imprégnées d'acide azotique peuvent aussi prendre feu spontanément. L'action de l'acide azotique sur les matières organiques varie suivant leur nature; il peut y avoir simplement fixation d'oxygène, comme pour les aldéhydes, ou soustraction d'hydrogène, comme pour les alcools. Un grand nombre de corps, surtout dans la série aromatique, éprouvent, par l'action de l'acide azotique fumant, une substitution de 1 atome d'hydrogène par un radical nitryle AzO^2 , comme cela a lieu pour la benzine et le phénol. Si l'acide azotique fumant est mélangé d'acide sulfurique, la substitution porte généralement sur 2 atomes d'hydrogène. Souvent l'action de l'acide nitrique est beaucoup plus profonde; ainsi tous les hydrates de carbone, sucres, celluloses, amidons, etc., donnent comme produit ultime de l'acide oxalique. Enfin, sous pression, l'acide azotique détruit complètement tous les corps organiques (Carius) ⁽⁹⁷⁵⁾.

Les matières animales sont profondément altérées par l'acide azotique; les tissus sont d'abord colorés en jaune par formation d'acide xantoprotéique, puis rapidement désorganisés; aussi l'acide azotique est-il un poison violent.

Composition et constitution. — Si l'on met en présence du bioxyde d'azote avec un excès d'oxygène et de l'eau, on constate que 4 vol. de bioxyde (formés de 2 vol. d'oxygène et de 2 vol. d'azote) absorbent 5 vol. d'oxygène pour ne donner que de l'acide azotique. L'acide azotique, supposé anhydre, renferme donc 5 vol. d'oxygène pour 2 vol. d'azote (Gay-Lussac). Par la suite l'analyse de l'anhydride azotique par Henri Deville est venue confirmer cette composition.

Étant donnée sa monobasicité, l'acide azotique doit avoir pour constitution AzO^2OH . Il donne une seule espèce de sels. Les sels neutres formés avec les métaux et leurs oxydes ou leurs carbonates sont solubles dans l'eau, quelques-uns dans l'alcool, possèdent une saveur fraîche, sont décomposables à haute température en donnant des nitrites, des oxydes ou des métaux, selon le métal qu'ils renferment. Les nitrates forment des mélanges détonants avec un assez grand nombre de corps; ils sont décomposables par divers acides énergiques.

Caractères et analyse. — A dosé massive, les azotates peuvent se reconnaître par leur déflagration sur un charbon ardent, ou par le

DEPETIT. C. R. 95-644-1565-1882. — ⁽⁹⁷⁵⁾ CARIUS. Ber. Chem. Gesell. 3-697-1870. —

dégagement de bioxyde d'azote qu'ils donnent en présence de cuivre et de l'acide sulfurique. Un procédé plus sensible consiste à introduire dans le mélange du sel et de l'acide sulfurique un cristal de sulfate ferreux qui réduit l'acide azotique, et le bioxyde d'azote, se portant sur le sel en excès, le colore en brun; le cristal est dans ce cas entouré d'une zone brune, ou seulement rosée si l'azotate est en petite quantité.

L'acide azotique libre décolore l'indigo, même quand il est à un grand état de dilution (Boussingault)⁽⁹⁷⁶⁾. On peut encore le caractériser indirectement par sa transformation en ammoniacque sous l'influence des réducteurs : le couple zinc-cuivre (Thorpe)⁽⁹⁷⁷⁾, l'aluminium (F. Jean)⁽⁹⁷⁸⁾, le zinc et la potasse (Hager)⁽⁹⁷⁹⁾, le chlorure stanneux (Pugh)⁽⁹⁸⁰⁾.

Une solution de sulfate d'aniline, additionnée d'acide sulfurique concentré donne, avec quelques gouttes de liquide nitraté, des stries rouges ou roses suivant la richesse du liquide. Le sulfate de brucine, employé dans les mêmes conditions, donne une coloration rouge.

La cinchonamine donne un nitrate à peu près insoluble en liqueur acide et permet de reconnaître de petites quantités d'azotate par la précipitation lente de petits cristaux (Arnaud et Padé)⁽⁹⁸¹⁾.

La diphénylamine donne avec les nitrates en solution acide une coloration bleue intense [Kopp, Böttger, Settegast, Spiegel, J.-A. Müller⁽⁹⁸²⁾].

La sensibilité de ces divers procédés de recherche de l'acide azotique a été établie par Warington⁽⁹⁸³⁾. La plupart des réactions ci-dessus sont applicables à l'acide azoteux comme à l'acide azotique. Pour reconnaître ce dernier à côté de l'acide azoteux, on se débarrasse d'abord de celui-ci en faisant bouillir le liquide à examiner avec l'acide acétique ou en traitant par l'urée en solution acide qui décomposent les azotites, sans toucher aux azotates.

L'acide azotique ne formant pas de sels insolubles, sauf quelques sels basiques, ne peut être dosé par précipitation. On peut mettre à profit pour le dosage un certain nombre de réactions qualitatives :

La décoloration de l'indigo (Boussingault)⁽⁹⁷⁶⁾, la coloration par le sulfate de diphénylamine (J.-A. Müller)⁽⁹⁸²⁾, ont fait l'objet de procédés colorimétriques; la cinchonamine peut permettre de doser l'acide azotique pondéralement (Arnaud et Padé)⁽⁹⁸¹⁾.

On peut encore le doser colorimétriquement par addition au nitrate d'un mélange de phénol et d'acide sulfurique dans des conditions déterminées; l'acide picrique formé donne une coloration dépendant de la quantité d'acide nitrique (Grandval et Lajoux)⁽⁹⁸⁴⁾.

La transformation de l'acide nitrique en ammoniacque par un des procédés indiqués permet, par dosage de ce dernier corps (Voir *Ammoniac*), de déterminer indirectement l'acide nitrique [F. Jean⁽⁹⁷⁸⁾, Thorpe⁽⁹⁷⁷⁾,

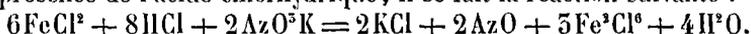
⁽⁹⁷⁶⁾ BOUSSINGAULT. *Chimie agricole* 2-244. — ⁽⁹⁷⁷⁾ THORPE. *Chem. N.* 27-129-1873. — ⁽⁹⁷⁸⁾ F. JEAN. *B. Soc. Ch.* 26-10-1876. — ⁽⁹⁷⁹⁾ HAGER. *Z. anal. Chem.* 10-534-1871. — ⁽⁹⁸⁰⁾ PUGH. *Z. anal. Chem.* 8-572-1869. — ⁽⁹⁸¹⁾ ARNAUD et PADÉ. *C. R.* 98-1488; 99-100-1884. — ⁽⁹⁸²⁾ J.-A. MÜLLER. *B. Soc. Ch.* (5)-2-670-1889. — ⁽⁹⁸³⁾ R. WARINGTON. *Chem. N.* 51-59-1885. — ⁽⁹⁸⁴⁾ GRANDVAL et LAJOUX. *C. R.* 104-62-1885. — ⁽⁹⁸⁵⁾ PENSOZ. *Répert. Chim.*

Hagen⁽⁹⁷⁹⁾, Pugh⁽⁹⁸⁰⁾]. L'application de ces procédés par réduction exige l'absence de matières organiques azotées et la destruction ou le titrage préalable des sels ammoniacaux préexistant dans le corps à analyser.

On peut encore doser les azotates anhydres à base non volatile en les calcinant avec du quartz, du borax ou du bichromate de potassium fondus; la perte de poids indique la quantité d'acide azotique [Schaffgottsch, Persoz⁽⁹⁸³⁾, Reich].

La distillation des azotates avec l'acide sulfurique étendu chasse l'acide azotique qu'on peut recueillir et titrer alcalimétriquement (H. Rose)⁽⁹⁸⁶⁾.

Enfin le procédé suivant, dû à Pelouze⁽⁹⁸⁷⁾, est le plus généralement applicable. Il est basé sur la réaction du chlorure ferreux sur les azotates en présence de l'acide chlorhydrique; il se fait la réaction suivante :



On peut, dans cette méthode, titrer la quantité de sel ferreux passé à l'état ferrique (Pelouze)⁽⁹⁸⁷⁾, ou recueillir et mesurer le bioxyde d'azote dégagé (Schlœsing)⁽⁹⁸⁸⁾.

Ce dernier mode opératoire a été l'objet de quelques modifications plus ou moins heureuses [Schultz, Reichardt, F. Jean⁽⁹⁹¹⁾]. On peut, ou bien calculer l'acide nitrique, d'après les résultats trouvés, ou bien, opérer comparativement avec le sel à essayer et avec une solution connue de nitrate pur et déduire l'acide nitrique par comparaison.

Enfin pour doser l'acide azoteux ou l'acide azotique existant ensemble ou séparément dans une solution, A. Longi⁽⁹⁹²⁾ se fonde sur la décomposition de l'acide azoteux par l'ammoniaque ou par l'urée et mesure l'azote dégagé. Pour l'acide azotique, après l'avoir réduit par une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, il procède de la même façon.

INDUSTRIE DE L'ACIDE AZOTIQUE

La fabrication de l'acide azotique ne devint réellement industrielle que quand le prix de revient de l'acide sulfurique fut assez bas pour permettre l'emploi de ce corps.

Cette fabrication est basée sur les mêmes principes que sa préparation dans les laboratoires; c'est par la décomposition des azotates ou nitrates de potassium et de sodium qu'est obtenu tout l'acide azotique employé dans les arts; la réaction se passe entre une molécule d'acide sulfurique (98 parties) et une molécule d'azotate de potassium (101 parties) ou de sodium (85 parties). En principe, on introduit, suivant les quantités que nous venons d'indiquer, le nitrate ou l'acide sulfurique dans une cornue ou une marmite de fonte et l'on distille; les vapeurs d'acide nitrique formées se dégagent par la tubulure latérale et sont condensées. Le résidu de la distillation consiste en bisulfate de soude qui reste dans la cornue. Industriellement on emploie toujours pour la préparation de l'acide

appliquée 3-255-1861. — ⁽⁹⁸⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 116-112-1862. — ⁽⁹⁸⁷⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (5)-20-129-1847. — ⁽⁹⁸⁸⁾ SCHLÆSING. An. Ch. Ph. (5)-40-479-1854. — ⁽⁹⁹¹⁾ F. JEAN.

nitrique le nitrate de sodium. L'acide sulfurique employé doit marquer 66° B. si l'on veut obtenir l'acide nitrique concentré.

L'acide azotique monohydraté ne sert guère que pour la production des composés nitrés. A cause des dangers que comporte sa manipulation, les compagnies de chemins de fer françaises refusent de le transporter; il est donc produit dans les usines qui l'emploient.

Dans le commerce, on ne trouve que l'acide azotique à 40° B. ou à 56° B.; ce dernier est le plus fréquent. L'eau nécessaire est introduite soit dans l'acide sulfurique employé, soit dans les bacs de condensation, soit des deux façons à la fois.

La présence de l'eau introduite dans l'acide facilite la liquéfaction du bisulfate de sodium et sa réaction sur le nitrate; il faut donc moins d'acide. De plus, on évite l'effervescence assez violente qui se produit au contact de l'acide sulfurique concentré sur le nitrate de sodium.

Les appareils industriels pour produire l'acide azotique sont en fonte épaisse; ils répondent à deux types: les cylindres horizontaux ou les marmites à axe vertical.

Dans les petites fabriques, le dispositif consiste en deux cylindres horizontaux en fonte ayant 0^m,60 à 1^m,25 de diamètre et 1^m,50 de longueur, épais de 4 centimètres, disposés l'un à côté de l'autre sur un même foyer. Les deux extrémités des cylindres ou seulement l'une d'elles, sont généralement libres et sont constituées par deux tampons en fonte de 4 centimètres d'épaisseur qui pénètrent dans une rainure. L'un des tampons est fixé à demeure par du mastic de fonte ordinaire, l'autre tampon est le plus souvent mobile et mastiqué avec de l'argile et de la poudre de brique réfractaire. Le tampon fixe porte à demeure, à sa partie supérieure, un tube de dégagement pour les vapeurs; l'autre, qui est muni de supports et de coins de serrage, est enlevé pour le défournement et pour le chargement du nitrate; de plus, il porte un tube en grès en forme d'S pour l'introduction de l'acide sulfurique.

Chaque cylindre reçoit une charge de 75 kilogrammes de nitrate de sodium et d'environ la même quantité d'acide sulfurique à 58 ou 60° B.

Les gaz du foyer commencent par chauffer la partie inférieure des cylindres, mais sont empêchés par des cloisons horizontales de s'élever directement jusqu'au carneau d'appel situé dans la voûte du fourneau; ils se dirigent donc d'avant en arrière pour revenir d'arrière en avant, en chauffant la partie supérieure des cylindres et s'opposant ainsi à toute condensation.

On chauffe 18 heures environ, jusqu'à ce que le tuyau de dégagement se refroidisse; on chasse ainsi les dernières traces de produits nitreux, et l'on abat le feu; on ouvre et on enlève le pain de sulfate.

Dans beaucoup de fabriques on emploie des cornues verticales en fonte, entièrement noyées dans les gaz chauds du foyer. Elles consistent en marmites de 4 à 5 centimètres d'épaisseur, ayant un diamètre de 1^m,20

B. Soc. Ch. (2)-26-10-1876. — (992) -A. LONGI, Gazzet. ch. ital. 13-469 1883. — (993) GUTT-

à 1^m,50 et une hauteur égale, pouvant recevoir jusqu'à 450 kilogrammes de nitrate. A la partie supérieure existe une large ouverture de chargement, fermée par un couvercle de fonte, à l'intérieur du fourneau ; ce couvercle luté est masqué par une porte en fonte, garnie d'une plaque réfractaire. A côté, sont deux tubulures en fonte épaisse, dont l'une sert au dégagement des vapeurs, et l'autre à l'introduction de l'acide sulfurique. Enfin, au niveau du fond est ménagée une tubulure latérale pour la vidange.

Ces appareils exigent une très faible consommation de combustible, puisque toutes leurs parties chauffées sont à l'abri du rayonnement, et ils sont d'une grande durée. On peut compter qu'une opération complète dure de seize à vingt heures.

Les appareils de condensation de l'acide azotique consistent généralement en bonbonnes de grès réunies en batteries de 16 à 24 pour les petits cylindres, de 18 à 24 pour les grands appareils ; ces bonbonnes portent à la partie supérieure deux larges tubulures où sont mastiqués des tubes en grès pour permettre la circulation des gaz, et une tubulure plus étroite munie d'un tube plongeur pour l'introduction d'eau. A la partie inférieure est une tubulure de vidange munie d'un robinet en grès. Les bonbonnes de queue communiquent de plus entre elles par des tubulures latérales destinées à déterminer la circulation de l'eau qui sert à condenser les dernières vapeurs nitreuses. Ce sont naturellement les bonbonnes de cette série, les plus voisines de l'appareil de décomposition, qui sont chargées de l'acide le plus riche. Pour faciliter l'enrichissement, un demi-siphon en grès plonge au fond de chaque bonbonne pour prélever l'acide, relativement dense, qui en occupe le fond et l'amener à la partie supérieure du liquide contenu dans la bonbonne précédente. Ces tubulures latérales sont reliées par des tubes de caoutchouc. Pour éviter les pertes dues aux ruptures de bonbonnes, on dispose généralement celles-ci dans des capsules en grès munies d'un trop-plein.

Il faut au moins une conduite de 4 mètres de longueur pour que le refroidissement des vapeurs par l'air mette les premières bonbonnes à l'abri de la rupture.

Pour obtenir de l'acide à 56°, en faisant l'attaque par l'acide sulfurique à 60°, on met dans la première bonbonne 8 litres d'eau pour 100 kilogrammes de nitrate, dans la seconde 4 litres et 2^u,6 dans les suivantes. Pour avoir de l'acide à 40° B., on emploie respectivement : 6 litres, 5 litres et 1 litre.

Par suite des réactions secondaires, on produit de l'acide azotique blanc pendant la majeure partie de l'opération, si elle est bien dirigée ; de l'acide rouge au début et à la fin. La production d'acide rouge est d'autant plus considérable que l'acide sulfurique employé est plus concentré et la température plus élevée ; la présence d'hypoazotite et de composés chloro-azotés est un danger dans nombre d'industries.

Les fabricants ont donc été amenés à chercher à éviter les pertes de

ANN. Z. angew. Chem. 507-1890 ; 258-1891 ; 555-1892. — (994) O. GUTTMAN et L. ROHMANN.

composés oxygénés de l'azote et à éliminer les composés chloro-azotés.

Pour éliminer les produits chloro-azotés, on se base sur leur volatilité, et l'on chauffe l'acide nitrique à une température de 85°, pendant un temps assez court, dans des bonbonnes plongées dans un bain de sable chauffé par des chaleurs perdues ou dans un bain-marie; les gaz dégagés s'échappent par les tubulures des bonbonnes, et nous verrons plus loin comment on peut récupérer les produits utiles. Parfois, on aide l'élimination des composés chlorés par l'injection d'un courant d'air finement divisé. La même opération permet d'éliminer le peroxyde d'azote.

Nous avons vu qu'une des causes de perte de la fabrication, consiste dans la décomposition de l'acide azotique en oxygène et peroxyde d'azote, qui, plus loin, au contact de l'eau, se dédouble en acide azotique et oxyde azotique. On évite la perte de rendement provenant de ce second phénomène en introduisant, par un tirage naturel ou artificiel, un excès d'air dans les derniers appareils d'absorption et forçant le mélange gazeux, constitué, dès lors, par de l'air plus ou moins appauvri en oxygène et par du peroxyde d'azote, à subir un lavage méthodique dans une sorte de petit Gay-Lussac en grès où il rencontre soit de l'eau, soit de l'acide sulfurique.

Procédé Guttmann-Rohrmann. — Un procédé datant de plus de vingt-cinq ans, et dû à Plisson et Devers, permet d'obtenir de l'acide azotique blanc du premier jet en faisant rétrograder les premiers liquides condensés qui sont les plus riches, vers le courant gazeux sortant du four, de façon à utiliser la chaleur même des vapeurs à l'élimination des composés nitreux ou chlorés qui ont pu se condenser.

Ce procédé s'est peu répandu à cause de la fragilité de l'appareil conçu par les auteurs, et a été remplacé par le procédé Guttmann, Rohrmann, basé sur le même principe.

La circulation de l'acide se fait dans un système de tuyaux d'orgue constitués par des tubes en grès de 2^m,50 de hauteur et d'une épaisseur de 8 millimètres. On s'arrange de façon que plusieurs appareils producteurs, deux au moins, fonctionnent alternativement, et qu'ainsi il n'y ait pas de changements trop brusques de température. Dans les coudes inférieurs sont des joints hydrauliques qui s'opposent au mouvement des gaz, mais laissent les liquides condensés s'écouler dans un collecteur général qui aboutit à un vase à niveau constant d'où on les extrait.

Dans certains dessins de l'appareil, on voit le collecteur général servir de canal de vapeurs, les gaz sont forcés par des cloisons à circuler dans le jeu d'orgues, tandis que les liquides condensés retournent en arrière par des siphons renversés établissant la communication entre les deux faces d'une cloison. Ce dispositif, s'il est réellement praticable, est évidemment de beaucoup supérieur au précédent, puisque chaque liquide condensé reflue vers les gaz les plus chauds, et par suite leur cède les corps

Brevet allemand 63799. — (1900) E. SOREL. La Grande Industrie chimique minérale, 1902. —

les plus volatils qu'il contient. D'autre part, les acides condensés chauds venant constamment en présence de vapeurs d'acide azotique, on peut obtenir pratiquement un liquide contenant de 95 à 96 pour 100 de monohydrate. Naturellement l'appareil très rationnel de Guttman-Rohrmann doit être suivi d'un dispositif destiné à la récupération des vapeurs nitreuses, grâce à l'intervention d'une injection d'air.

Procédé Valentiner. — La production d'acide azotique monohydraté, aussi débarrassé que possible de chlore et de composés nitreux, a acquis, depuis les développements de la fabrication des explosifs modernes et des matières colorantes, une importance toute spéciale.

Sous des pressions réduites, l'acide azotique peut se dégager à des températures telles que le contact des parois chaudes l'altère à peine.

Le vide, produit artificiellement, permet d'ailleurs d'injecter un peu d'air dans les appareils de condensation pour récupérer les produits nitreux. Toutefois, une partie de ceux-ci échappe toujours à la condensation, et la pompe à air serait rapidement détruite, si l'on n'avait la précaution d'employer une pompe à piston liquide, alimentée par un réservoir d'eau légèrement alcalinisée par de la soude ou de la chaux.

Comme toute l'opération se fait sous pression réduite, il n'y a aucune perte de produits nitreux dans l'atelier; on arrive donc au rendement maximum, tout en produisant de l'acide blanc du premier jet qui titre jusqu'à 98 pour 100 de monohydrate. Une modification du procédé Valentiner consiste à distiller, sous pression réduite, un mélange d'acide azotique ordinaire et d'acide sulfurique concentré, ce qui évite de produire l'acide azotique dans l'appareil même.

L'acide finalement obtenu est transporté en touries ou en bonbonnes. L'acide nitrique répandu sur les emballages des bonbonnes peut déterminer l'inflammation de ceux-ci. On prévient cet accident en imprégnant la paille d'une solution de sulfate de soude ou de magnésie.

Résidu de la fabrication. — Le résidu de la fabrication, connu généralement sous le nom impropre de bisulfate (en anglais, nitre-cake), est, somme toute, un mélange de sulfate neutre et de sulfate acide de sodium, contenant parfois des traces de nitrate de sodium non attaqué. Il est généralement utilisé dans la fabrication du sulfate de sodium, où il entre pour la valeur de son sel neutre et de l'acide en excès. Quand on ne peut l'utiliser ainsi, on n'a comme exutoire que les verreries; il faut alors le rendre aussi peu acide que possible, et le procédé aux cylindres s'impose, à moins qu'on ne travaille par le vide.

Centres de productions et emplois principaux. — Les centres de productions de l'acide nitrique correspondent aux fabriques de gros produits chimiques, dans lesquelles on a presque toujours besoin d'une grande quantité de cet acide, du moins pour les établissements où l'on prépare l'acide sulfurique. L'acide nitrique est employé

(996) A. HÉBERT. Art. Nitrique (acide). Dictionnaire du Commerce, de l'Industrie et de la Banque,

dans l'industrie à quatre usages principaux : 1° comme agent d'oxydation, dans la fabrication de l'acide sulfurique, arsénique, oxalique, phtalique; 2° comme agent de nitration dans la préparation de l'acide picrique, des composés nitrés : nitrobenzène (essence de mirbane ou fausse essence d'amandes amères), nitrotoluène, nitronaphtalène, nitrocellulose ou coton poudre, celluloid, nitroglycérine, fulminate, explosifs divers; des couleurs nitrées dérivées du goudron de houille, etc.; 3° comme agent de dérochage dans le travail des métaux : cuivre, bronze, dans l'affinage de l'argent et de l'or, dans la gravure sur cuivre et sur zinc; 4° comme agent de dissolution dans la production des nitrates d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre.

On voit donc que l'industrie de l'acide azotique est assez importante; la production toujours croissante de l'acide sulfurique d'une part; le développement de la préparation des explosifs : dynamite, poudre sans fumée, mélinite, roburite, etc., d'autre part; enfin l'augmentation constante des quantités des autres produits manufacturés, permettent de se rendre compte du rôle considérable joué industriellement par l'acide azotique. Aussi consomme-t-on annuellement en France environ 5 millions de kg. d'acide nitrique.

Commerce. — Le mouvement commercial de l'acide nitrique dans ces diverses années est exprimé au point de vue de notre pays dans le tableau résumé suivant extrait des documents statistiques sur le commerce de la France.

Années.	Importations.	Exportations.
1897.	775,100 ^{kg}	705,600 ^{kg}
1898.	963,400 ^{kg}	1,025,100 ^{kg}
1899.	1,257,600 ^{kg}	1,294,000 ^{kg}

L'importation de l'acide nitrique a beaucoup augmenté dans ces derniers temps par suite du développement de certaines industries, notamment celle du celluloid.

Pendant ces dernières années 1897-1898, l'Allemagne accusait pour l'acide nitrique le mouvement commercial ci-dessous :

Années.	Importations.	Exportations.
1897.	502,000 ^{kg}	774,000 ^{kg}
1898.	505,900 ^{kg}	1,451,400 ^{kg}

Sur le stock exporté en 1898, la France avait acheté 287 100 kg. La différence qu'on constate en faveur des exportations est beaucoup plus considérable en Allemagne.

Cette consommation croissante amène à se demander d'où l'on pourra, dans quelques siècles, extraire tout l'acide nitrique dont on aura besoin. On l'extrait actuellement, comme nous l'avons dit, des nitrates de potasse et surtout de soude, dont les gisements sont certainement limités et qui sont employés aussi en énormes quantités comme engrais par l'agriculture.

L'idéal serait de combiner ensemble l'azote et l'oxygène de l'air qui

1901. — (906 a) WAGNER, FISCHER, GAUTIER. *Traité Chim. ind.* — (907) F.-R. WEBER. *An. Ph.*

sont inépuisables; mais cette combinaison ne se fait, sous l'influence de l'étincelle électrique, qu'avec un très mauvais rendement. Cependant, quand on saura mieux manier et produire à meilleur compte les forces électriques, il est vraisemblable que ce procédé deviendra pratique pour produire directement l'acide nitrique; alors celui-ci pourra servir non seulement aux usages dont nous avons parlé, mais aussi à la fabrication des engrais nitrates dont les cultivateurs seront assurés de ne plus manquer. D'autre part il existe des ferments capables de nitrifier, c'est-à-dire de transformer en nitrates toutes les matières azotées, cette transformation est relativement lente, mais il se pourrait aussi qu'avec le temps, l'élevage et la culture des ferments se perfectionnant, on pût faire agir rapidement ces microbes sur des substances azotées et déterminer la production, en quantités industrielles, de nitrates qui remplaceraient ceux qui sont extraits aujourd'hui du Chili et du Pérou. Voir Guttman⁽⁹⁹⁵⁾, Guttman et Rohmann⁽⁹⁹⁴⁾, Sorel⁽⁹⁹⁵⁾, A. Hébert⁽⁹⁹⁶⁾, Wagner, Fischer et L. Gautier^(996a).

Acide diazotique $Az^4H^2O^{11}$ ou $2AzO^3H.Az^2O^6$. — On obtient cet acide en dissolvant l'anhydride azotique dans l'acide azotique concentré; si l'anhydride est en excès, il surnage sans se dissoudre. En refroidissant le liquide à -5° ou -10° , il se prend en une masse cristalline répondant à la composition ci-dessus. Cet hydrate fume à l'air et s'échauffe au contact de l'eau; il se sépare en anhydride et acide ordinaire; sa densité à $16^{\circ} = 1,642$; ses caractères sont en partie ceux de l'anhydride azotique (R. Weber)⁽⁹⁹⁷⁾.

Anhydride perazotique Az^2O^6 . — Ce composé se forme par l'action de l'étincelle d'induction sur un mélange d'oxygène et de vapeurs de peroxyde d'azote; il est très instable et tend à se dédoubler en ses composants (Berthelot)⁽⁹⁹⁸⁾. Hautefeuille et Chappuis⁽⁹⁹⁹⁾ l'ont obtenu en soumettant l'air à l'action de l'effluve; il se forme en même temps que l'ozone et atteint un maximum.

L'anhydride perazotique est incolore; son spectre d'absorption est composé de bandes plus ou moins obscures situées surtout dans le rouge et l'orangé ($\lambda = 668$ à 655 et 628 à 625). A -25° , il se condense en une poudre cristalline blanche très volatile. Sa composition a été établie en faisant absorber le mélange par l'acide sulfurique et en analysant l'air restant en même temps qu'on mesurait la contraction quand le maximum était atteint.

Nitrate d'hydrazine neutre $Az^2H^4.AzO^3H$. — On l'a préparé en neutralisant l'hydrate par l'acide nitrique (au tournesol), ou en mêlant le carbonate avec de l'acide nitrique (Curtius et Jay)^(999a). Cristaux prismatiques, fondant vers 69° , facilement solubles dans l'eau, un peu solubles

Chem. Pogg. 147-115-1872. — ⁽⁹⁹⁸⁾ BERTHELOT. C. R. 92-82-1881; B. Soc. Ch. (2)-35-227-1881. — ⁽⁹⁹⁹⁾ HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. C. R. 92-80-154-1881; 94-1111-1506-1882. — ^(999a) CURTIUS et JAY. Ber. Chem. Gesell. 23-740-1891; J. prakt. chem. (2)-39-27-1880. —

dans l'alcool absolu bouillant; il commence vers 140° à se volatiliser sans décomposition et ne semble pas se décomposer vers 500°; il détone au contact d'une flamme. L'acide sulfurique concentré dégage de l'oxyde d'azote; étendu de son volume d'eau, il donne naissance à de l'acide azothydrique. Mélangé avec du perchlorure de phosphore, il détone avec formation de chlorhydrate d'hydrazine, $Az^2H^4 \cdot 2HCl$.

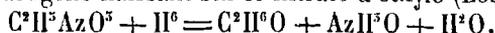
Nitrate d'hydrazine acide $Az^2H^4(AzO^3H)^2$. — Il s'obtient par le nitrate de baryum et le sulfate d'hydrazine; ou par demi-neutralisation de l'acide nitrique par l'hydrate d'hydrazine. Aiguilles, solubles dans l'eau, fondant à 105°, si l'on chauffe rapidement; se décomposant à 80°, si l'on chauffe lentement. Les produits de décomposition sont les acides azothydrique et azotique, les azotates d'hydrazine et d'ammonium, l'azote et l'eau [Sabanejew, Denguine ^(999 b-999 c)].

Oxydule d'ammoniaque. — Maumené désigne sous ce nom un produit d'oxydation de l'oxalate d'ammonium par le permanganate, très fugace et donnant avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique des sels semblant dériver du composé $(AzH^3)O^2$ ⁽¹⁰⁰⁰⁾.

HYDROXYLAMINE $AzH^3O = 35,07$ (Az : 42,46; H : 9,16; O : 48,58)

Historique. — Ce composé a d'abord été préparé par Frémy ⁽¹⁰⁰¹⁾, qui ne l'a pas isolé, mais il a été caractérisé par Lossen en 1865 ⁽¹⁰⁰²⁾; finalement Lobry de Bruyn ⁽¹⁰⁰³⁾ l'a obtenu à l'état anhydre, en 1891.

Préparation. — On a d'abord isolé ce corps parmi les produits de l'action de l'hydrogène naissant sur le nitrate d'éthyle (Lossen) ⁽¹⁰⁰²⁾.



La réduction du bioxyde d'azote fournit aussi le corps cherché (Ludwig et Hein) ⁽¹⁰⁰⁴⁾; le gaz est dirigé dans une série de flacons contenant de l'étain et de l'acide chlorhydrique chaud, ou de l'acide froid additionné de chlorure de platine; il y a ainsi fixation d'hydrogène.

Maumené propose comme mode de préparation ⁽¹⁰⁰⁵⁾ l'action de l'hydrogène naissant sur le nitrate d'ammonium.

Dans ces préparations, l'hydroxylamine est obtenue à l'état de chlorhydrate; on peut en extraire la base libre par un des procédés suivants :

1° Transformation en sulfate, par action de l'acide sulfurique à chaud, et précipitation de ce dernier par la quantité calculée de baryte; 2° décomposition du chlorhydrate par une solution alcoolique de potasse (Lossen) ⁽¹⁰⁰²⁾; 3° dissolution du chlorhydrate dans l'alcool méthylique, dans lequel il est plus soluble que dans l'alcool éthylique, et décomposition par l'éthylate de sodium; le chlorure de sodium formé se précipite

^(999 b) SABANEJEV, Z. anorg. Chem. 20-21. — ^(999 c) E. DENGUINE, B. Soc. Ch. (5)-22-353. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ MAUMENÉ, B. Soc. Ch. (2)-49-350-1888. — ⁽¹⁰⁰¹⁾ FRÉMY, C. R. 70-61 et 1207-1870. — ⁽¹⁰⁰²⁾ LOSSEN, Monatsb. Preuss. Akad. 559-1865; Z. Chem. Ph. Math. 1-551-1865. — ⁽¹⁰⁰³⁾ LOBRY DE BRUYN, Rec. Pays-Bas 10-101-1891; 11-18-1892; Ber. Chem. Gesell. 27-967-1894. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ LUDWIG et HEIN, Ber. Chem. Gesell. 2-671-1869. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ MAUMENÉ, C. R. 70-147-1870.

et il reste en solution de l'hydroxylamine. Après trois jours, on distille sous 100 à 200 millimètres de pression jusqu'à 86°, pour enlever l'alcool méthylique; on fractionne ensuite sous 60 millimètres; la dernière portion fractionnée à nouveau peut donner par refroidissement des aiguilles renfermant 96,6 à 99,4 de base libre [Lobry de Bruyn ⁽¹⁰⁰⁵⁾, Brühl ⁽¹⁰⁰⁶⁾].

On peut obtenir la base par distillation de phosphate d'hydroxylamine tertiaire qui en donne 43,5 pour 100 (Uhlenhuth) ⁽¹⁰⁰⁷⁾. La fin des distillations doit être menée avec précaution, car elle peut donner lieu à une explosion (Wolffenstein et Groll) ⁽¹⁰⁰⁸⁾.

Enfin un mélange de bisulfite et d'azotite de sodium, maintenu à 0° et additionné de chlorure de potassium en solution concentrée, laisse déposer un précipité cristallin qui, chauffé longtemps à 100°, s'hydrolyse en donnant du sulfate de potassium qui se dépose et du sulfate d'hydroxylamine qui reste en solution et dont on libère la base en le saturant exactement par la baryte. (A. Gautier et Albahary) ^(1008 a).

Formation. — Les divers modes de formation de l'hydroxylamine peuvent se ramener aux types suivants : 1° réduction des composés oxygénés de l'azote : azotates, azotites, acide azoteux, oxyde azotique par l'hydrogène naissant, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré.

Par action de l'acide nitrique sur l'étain ⁽¹⁰⁰⁹⁾, de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde d'azote et l'acide azoteux (Ludwig et Klein) ⁽¹⁰⁰⁵⁾, sur les nitrates alcalins [Frémy ⁽¹⁰⁰¹⁾, Maumené ⁽¹⁰⁰³⁾, Donath ⁽¹⁰¹⁰⁾]; par action de l'hydrogène sulfuré sur les nitrates d'argent et de mercure (Divers et Haga) ⁽¹⁰¹¹⁾; par action de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, du soufre, des métaux alcalins ou réducteurs sur l'acide azotique (Frémy) ⁽¹⁰⁰⁴⁾; par réduction du bioxyde d'azote par l'hydrogène en présence de mousse de platine (Jouve) ⁽¹⁰¹²⁾.

2° Réduction, par l'étain et l'acide chlorhydrique, de l'acide dinitroheptylique (J. Kachler) ⁽¹⁰¹³⁾, du nitroforme, de l'acide éthylnitrique, du dinitropropane (Meyer et Locher) ⁽¹⁰¹⁴⁾, du dinitrobutane dérivé du butylpseudonitrol, et d'une manière générale de tous les corps dinitrés de la série grasse dans lesquels les deux groupes AzO² sont fixés sur le même atome de carbone (V. Meyer) ⁽¹⁰¹⁵⁾.

3° Action des acides sur le nitrométhane (Preibisch) ⁽¹⁰¹⁶⁾, le nitréthane, le nitropropane normal et, en général, sur les dérivés nitrés des hydrocarbures primaires de la série grasse qui se dédoublent en donnant de l'hydroxylamine et l'acide correspondant (Meyer et Locher) ⁽¹⁰¹⁴⁾.

On peut opérer avec l'acide sulfurique ou avec l'acide chlorhydrique de densité 1,14 en tube scellé à 150°; ou employer une solution alcool-

— ⁽¹⁰⁰⁶⁾ BRÜHL. Ber. Chem. Gesell. 26-2508-1893; 27-1547-1894. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ UHLENHUTH. An. Chem. Pharm. Lieb. 344-117-1900. — ⁽¹⁰⁰⁸⁾ WOLFFENSTEIN et GROLL. Ber. Chem. Gesell. 34-2417-1901. — ^(1008 a) A. GAUTIER et ALBAHARY. Exercices de chimie pratique. — ⁽¹⁰⁰⁹⁾ LOSSEN. Z. Chem. Ph. Math. 4-599-1860. — ⁽¹⁰¹⁰⁾ DONATH. Sitz. Akad. Wien. 75-566. — ⁽¹⁰¹¹⁾ DIVERS et HAGA. Chem. N. 54-271-1886. — ⁽¹⁰¹²⁾ JOUVE. C. R. 128-455-1899. — ⁽¹⁰¹³⁾ J. KACHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 194-165-1878. — ⁽¹⁰¹⁴⁾ V. MEYER et J. LOCHER. Ber. Chem. Gesell. 8-215-1875. — ⁽¹⁰¹⁵⁾ V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 9-701-1876. — ⁽¹⁰¹⁶⁾ PREIBISCH. J. prakt.

lique d'acide chlorhydrique avec du nitrométhane à la température ordinaire, ou du nitroéthane à 120°; ou encore chauffer ce dernier corps avec une solution étherée chlorhydrique à 160° (Tscherniak) ⁽¹⁰¹⁸⁾.

4° Électrolyse des azotites et des azotates alcalins lorsqu'on prend du mercure comme électrode négative (Zorn) ⁽¹⁰¹⁷⁾.

Propriétés. — L'hydroxylamine, cristallisée à basse température par congélation rapide, est extrêmement hygroscopique et se liquéfie à l'air; elle se prend en lamelles, sinon en aiguilles, fusibles à 53°, bouillant à 58° sous 22 millimètres, se décomposant entre 70 et 80° à la pression ordinaire avec élévation de température et détonation possible; elle fait explosion spontanément autour de 150°. C'est une substance endothermique pouvant être transformée totalement en produits gazeux, ce qui caractérise ses propriétés explosives. Elle est incolore, inodore, plus lourde que l'eau. Densité : 1,2255 à 0°; 1,2156 à 16°; 1,2044 à 25°. Dispersion moléculaire 0,190 (Brühl) ⁽¹⁰⁰⁶⁾. Chauffée brusquement, elle déflagre en produisant une flamme jaune; elle est très peu soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther acétique et le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau. Sa réaction est alcaline. Une solution à 60 pour 100 se conserve assez bien et possède une densité de 1,5 à 20°. L'hydroxylamine libre peut brûler à l'air avec une flamme jaunâtre. Elle se liquéfie au contact du salpêtre en poudre; ses propriétés dissolvantes sont très voisines de celle de l'eau. Elle dissout différents sels, notamment l'iodure de potassium, et le gaz ammoniac; elle se comporte également à peu près comme l'eau vis-à-vis des autres dissolvants; cependant elle n'est pas miscible en toute proportion avec l'alcool propylique. Elle peut occuper la place de l'eau d'hydratation dans les sels $ZnCl^2 \cdot 2AzH^2O$, $BaCl^2 \cdot 2AzH^2O$, $CdCl^2 \cdot 2AzH^2O$.

L'hydroxylamine est un réducteur puissant; exposée à l'air, elle absorbe l'oxygène et quand la surface de contact est grande, il y a élévation de température suffisante pour fondre une partie de la base en même temps qu'il se forme de l'acide azoteux. Les oxydants agissent violemment sur l'hydroxylamine : le permanganate de potassium solide, l'acide chromique, les peroxydes de baryum et de plomb produisent une inflammation avec quelques gouttes de cette base; le bichromate de potassium en poudre provoque une détonation aiguë; l'iodate de sodium et le nitrate d'argent sont réduits instantanément. Le sodium agit violemment avec production de flamme; en modérant l'action par addition d'éther sec, il se dégage de l'hydrogène et il se forme une substance blanche AzH^2ONa qui détone au contact de l'air. Les halogènes agissent aussi avec énergie sur la base libre; la soude caustique est très soluble dans l'hydroxylamine fondue et le produit peut s'enflammer spontanément à l'air, si l'on n'a pas la précaution de refroidir.

L'hydroxylamine en solution décolore la solution ammoniacale d'oxyde

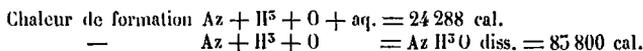
Chem. (2)-7-480-1875; 8-516-1874. — ⁽¹⁰¹⁷⁾ ZORN. Ber. Chem. Gesell. 12-1509-1879. —

de cuivre, précipite le chlorure mercurique en jaune, mais le précipité devient rapidement blanc (calomel). Un excès d'hydroxylamine met en liberté le mercure à l'état métallique avec dégagement de gaz. Les sels d'argent, le bichromate de potassium, la solution d'iode sont aussi rapidement réduits, les sels de plomb, de fer, de nickel, de zinc, d'aluminium et de chrome sont précipités et l'excès d'hydroxylamine ne redissout pas le précipité; les sels de calcium et de magnésium ne sont pas précipités. [Donath, Meyerinck (¹⁰¹⁹⁻¹⁰²⁰)].

L'hydroxylamine n'est pas altérée par l'action du gaz hydrogène, mais en faisant passer ce gaz dans un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et de chlorure de platine, il se dépose du platine métallique en même temps qu'il y a production d'ammoniaque; cette réduction est totale à 100° [V. Meyer et Locker (¹⁰¹⁴)].

L'hydroxylamine peut aussi être réduite au moyen de la poudre de zinc avec formation d'ammoniaque et d'oxyde de zinc par l'hydrate ferreux, l'acide sulfureux [Haber (¹⁰²¹), Marino (¹⁰²²), Tanatar (¹⁰²³), Raschig (¹⁰²⁴)]. Elle se combine à l'iode de méthyle en donnant une masse blanche cristalline et à l'acétone pour donner l'acétoxime (Meyer et Janny) (¹⁰²⁵).

La décomposition de l'hydroxylamine solide ou liquide fournit de l'azote, de l'oxyde azoteux, de l'ammoniac et des acides azoteux, hypoazoteux et azotique; elle s'effectue même à l'obscurité et est favorisée par l'alcalinité du verre qui renferme le produit [Lobry de Bruyn (¹⁰⁰⁵), Lossen (¹⁰⁰²)]. Voy. aussi Divers et Thimidsu (¹⁰²⁶), Fremy (¹⁰⁰¹), Meyer (¹⁰²⁷), Bertoni (¹⁰²⁸), Lossen (¹⁰²⁹), Knorre et Arndt (¹⁰³⁰), Tanatar (¹⁰²⁵).



Thomsen (¹⁰⁵¹), Berthelot (¹⁰⁵²), Berthelot et André (¹⁰⁵³), Bach (¹⁰⁵⁴).

L'hydroxylamine est vénéneuse pour les bactéries, les infusoires, les moisissures, les champignons; elle se comporte comme antiseptique à la dose de 1 pour 1000; elle agit soit par elle-même, soit par ses produits de transformation (Bertoni, Löw, Eichhoff, Marpmann, Pasquali) (^{1055 à 1059}).

Caractères et analyse. — Les propriétés réductrices de l'hy-

(¹⁰¹⁸) TSCHERNIAK. Ber. Chem. Gesell. **8**-608-1875. — (¹⁰¹⁹) DONATH. Jahresh. 228-1877. — (¹⁰²⁰) MEYERINCK. Ber. Chem. Gesell. **10**-1940-1877. — (¹⁰²¹) HABER. Ber. Chem. Gesell. **29**-2444-1896. — (¹⁰²²) MARINO. Z. anorg. Chem. **20**-452-1899. — (¹⁰²³) TANATAR. Ber. Chem. Gesell. **32**-241-1016-1899. — (¹⁰²⁴) RASCHIG. Ber. Chem. Gesell. **20**-587-1887; **32**-394-1899; An. Chem. Pharm. Lieb. **241**-161-1887. — (¹⁰²⁵) V. MEYER et A. JANNY. Ber. Chem. Gesell. **15**-1524-1882. — (¹⁰²⁶) DIVERS et THIMIDSU. Chem. N. **52**-7-1885. — (¹⁰²⁷) V. MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. **175**-141-1875. — (¹⁰²⁸) BERTONI. Gazzet. ch. ital. **9**-571-1879. — (¹⁰²⁹) LOSSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. **6**-255; Ber. Chem. Gesell. **8**-557-1875; Jahresh. Techn. (2)-**7**-526. — (¹⁰³⁰) KNORRE et ARNDT. Ber. Chem. Gesell. **33**-30-1900. — (¹⁰³¹) J. THOMSEN. Thermochem. Unters. **2**-85-1884. — (¹⁰³²) M. BERTHELOT. C. R. **83**-475-1876. — (¹⁰³³) M. BERTHELOT et G. ANDRÉ. C. R. **110**-850-1890. — (¹⁰³⁴) BACH. Z. ph. Chem. **9**-653-1892. — (¹⁰³⁵) BERTONI. Schweiz. Wochenschr. Pharm. **28**-585-1890. — (¹⁰³⁶) LÖW. Ar. Physiol. Pflüger **35**-516-1884. — (¹⁰³⁷) EICHHOFF. Monatsh. Dermatolog. **8**-12. — (¹⁰³⁸) MARPMANN. Pharm. Centralhalle **30**-245-1889. — (¹⁰³⁹) PASQUALI. B. Chim. Pharm. 19-1894. —

droxylamine permettent de caractériser ce corps; une des meilleures réactions est le précipité d'oxyde cuivreux rouge qu'elle donne immédiatement à chaud dans les solutions alcalines de cuivre. Cette réaction permet de caractériser 1 partie d'hydroxylamine dans 100 000 parties d'eau.

Suivant Meyerinck ⁽¹⁰²⁰⁾, l'hydroxylamine peut être dosée volumétriquement par oxydation au moyen des réactifs suivants :

1° Solution d'iode :



Il faut saturer l'acide iodhydrique formé au fur et à mesure de sa production; pour cela on ajoute à la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine une quantité suffisante de phosphate de sodium ou de magnésium, puis la solution d'iode en excès dont on détermine l'excédent au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

2° Sulfate ferrique :



L'oxydation est complète de 80 à 90°; on emploie un excès de sulfate ferrique et l'on détermine par une solution titrée de permanganate de potassium la quantité de sel ferreux qui a pris naissance.

3° Liqueur de Fehling. Agissant comme solution alcaline d'oxyde de cuivre :



On fait bouillir la liqueur de Fehling et l'on y ajoute goutte à goutte la solution d'hydroxylamine jusqu'à décoloration.

Constitution. — La formule de constitution AzH^{O} .OH indique bien qu'un atome d'hydrogène, celui qui est lié à l'azote par l'intermédiaire de l'oxygène, a une valeur de substitution différente de celle des deux autres; mais elle ne met pas en lumière que les deux autres atomes d'hydrogène possédant eux-mêmes une valeur de substitution différente. Ces atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des radicaux alcooliques ou acides, les premiers composés restant basiques et les autres fonctionnant comme acides (acides hydroxamiques) quand la substitution porte seulement sur un ou deux atomes d'hydrogène. Les dérivés trisubstitués fonctionnent comme corps neutres, puisqu'ils ne renferment plus d'hydrogène typique.

Pour ces dérivés trisubstitués, il peut exister une isomérisie spéciale non encore expliquée; outre les isomères chimiques que peut fournir un même dérivé $\text{AzRR}'\text{R}''\text{O}$ par la permutation des radicaux entre eux, il peut exister aussi des isomères physiques dans lesquels les mêmes radicaux occupent les mêmes positions (Lossen) ⁽¹⁰⁴⁰⁾. Voy. aussi Donath, Kolotow, Kohlschütter et Hofmann, Wagner ^(1041 à 1043).

Azotate d'hydroxylamine $\text{AzH}^{\text{O}}(\text{OH})\text{AzO}^3$. — Ce sel prend nais-

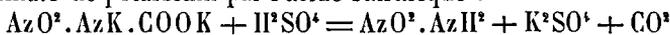
⁽¹⁰⁴⁰⁾ LOSSEN, Jahrb. Techn. (2)-3-129; 7-556; An. Chem. Pharm. Lieb. 175-271-1875; 186-1-1877; 252-170-1889. — ⁽¹⁰⁴¹⁾ DONATH, Ber. Chem. Gesell. 10-766-1877. — ⁽¹⁰⁴²⁾ KOLOROW, Chem. Centr. Bl. 1-859-1891. — ⁽¹⁰⁴³⁾ KOHLSCHÜTTER et HOFMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. 307-514-1890. — ⁽¹⁰⁴⁴⁾ WAGNER, J. Soc. Ch. Russe 30-721-1898. — ⁽¹⁰⁴⁵⁾ BER-

sance par double décomposition entre le chlorhydrate d'hydroxylamine et le nitrate d'argent, ou entre le sulfate d'hydroxylamine et le nitrate de baryum. Le liquide filtré est concentré jusqu'à consistance visqueuse et à -10° , il se prend en une masse blanche cristalline, fusible à 48° . Le sel solide est très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool et se décompose par la chaleur en azote, eau et oxygène (Berthelot et André) ⁽¹⁰⁴⁵⁾.

Chaleur de formation à partir des éléments	+ 87 700 cal.
— de Az + H ² + O + AzO ² H	= + 55 800 cal.
Chaleur de neutralisation AzH ² (OH) et AzO ² H	= + 9 200 cal. + 9 420 cal.
— dissolution	— 5 950 cal.
— décomposition Az ² + 2H ² O + O ²	= + 51 410 cal. + 50 500 cal.

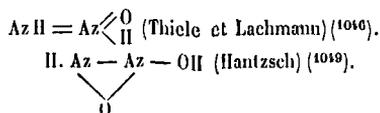
(Berthelot, Berthelot et André, Thomsen).

Nitramide AzH².AzO². — Elle s'obtient par l'action de l'imidosulfonate de potassium, dissous dans l'acide sulfurique concentré, sur l'acide nitrique ou le nitrate d'éthyle; ou mieux par décomposition du nitrocarbaminat de potassium par l'acide sulfurique :



La nitramide était séparée par l'éther (Thiele et Lachmann) ⁽¹⁰⁴⁶⁾.

Elle cristallise en feuillets blancs, brillants; est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone; peu soluble dans le benzène; presque insoluble dans la ligroïne. Fond à $72-75^{\circ}$ en se décomposant partiellement; l'humidité abaisse ce point de fusion. Son pouvoir conducteur $\mu_{33} = 1,95$, $\mu_{64} = 1,69$ (Hantzsch et Kaufmann) ⁽¹⁰⁴⁷⁾; un peu moins, d'après Baur ⁽¹⁰⁴⁸⁾. Presque liquide à la température ordinaire, détone par élévation de température. Ce corps ne peut se conserver, à moins qu'on ne le garde sur l'acide sulfurique; dans ce dernier cas, il peut durer un mois. Donne par l'acide sulfurique concentré un dégagement de protoxyde d'azote et la réaction de la nitramine, avec explosion. Réagit violemment avec les alcalis; devient incandescent avec la soude, se décompose en protoxyde d'azote et eau par les solutions aqueuses d'alcali, ammoniacque, carbonates, borax et acétate de sodium. Les sels formés sont alcalins, malgré la forte réaction acide de la nitramide; mais ne se conservent pas. La nitramide se combine au nitrate de mercure Hg(AzO²)² à 0° en solution aqueuse en donnant un composé amorphe HgAz.AzO², peu stable, décomposable par la chaleur en eau et oxyde rouge de mercure. Peu soluble dans l'acide nitrique, facilement dans l'acide chlorhydrique. La réduction ne peut transformer la nitramide en hydrazine (Thiele et Lachmann) ⁽¹⁰⁴⁶⁾. La constitution de ce composé serait :

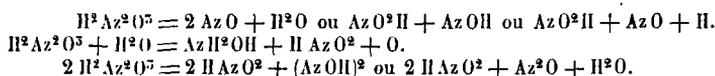


THELOT et G. ANDRÉ. C. R. 110-850-1890. — ⁽¹⁰⁴⁶⁾ THIELE et LACHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 288-297-1805. — ⁽¹⁰⁴⁷⁾ HANTZSCH et KAUFMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. 292-517-1896. — ⁽¹⁰⁴⁸⁾ BAUR. An. Chem. Pharm. Lieb. 296-95-1897. — ⁽¹⁰⁴⁹⁾ HANTZSCH. An. Chem. Pharm. Lieb.

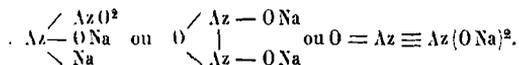
C'est un isomère avec l'acide hypoazoteux; le fait étant expliqué par les formules suivantes [Hantzsch⁽¹⁰⁴⁹⁾, Thiele⁽¹⁰⁵⁰⁾] :



Acide nitrohydroxylamine (Nitrohydroxylamine) $\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^5$. — Connu seulement à l'état de sels. Il a été préparé par le mélange d'une solution alcoolique de 2 atomes de sodium (exempte de chlorure de sodium), ou d'une quantité correspondante de potasse ou de soude, et d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, avec une molécule de nitrate d'éthyle; on obtient un précipité blanc formant le sel de sodium de l'acide nitrohydroxylaminique : $\text{AzO}^2 \cdot \text{OC}^2\text{H}^5 + \text{AzH}^2 \cdot \text{OH} = \text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^5 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ facilement soluble dans l'eau, donnant avec le nitrate d'argent un précipité jaune très instable, explosif et décomposable par les acides avec formation de vapeurs rutilantes. Les réactions de décomposition sont les suivantes (Angeli et Angelico)⁽¹⁰⁵¹⁾ :

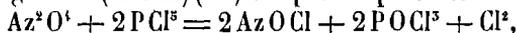


Les formules, indiquées pour la constitution de ce corps, sont :



Angeli⁽¹⁰⁵²⁾.

Chlorure de nitrosyle AzOCl . — Il prend naissance par union directe de 2 vol. de bioxyde d'azote avec 1 vol. de chlore avec contraction de $1/3$ [Gay-Lussac⁽¹⁰⁵³⁾, Williams⁽¹⁰⁵⁴⁾]; par distillation de l'eau régale (Gay-Lussac); en traitant le peroxyde d'azote solide à -22° par l'acide chlorhydrique gazeux (Müller)⁽¹⁰⁵⁵⁾ ou par le perchlorure de phosphore



ou en traitant l'azotite de potassium par les chlorures de phosphore ou d'arsenic (Naquet) : $\text{AzO} \cdot \text{OK} + \text{PCl}^5 = \text{AzOCl} + \text{KCl} + \text{POCl}^3$, enfin en décomposant les sulfates de nitrosyle par le chlorure de sodium [Tilden, Girard et Pabst⁽¹⁰⁵⁷⁻¹⁰⁵⁸⁾] :



C'est un gaz jaune orangé qui se condense à -8° en un liquide jaune fondant à -65° (Von Heteren)⁽¹⁰⁵⁹⁾, bouillant à -5° [Müller⁽¹⁰⁶⁵⁾, Girard et Pabst⁽¹⁰⁵⁸⁾]; stable à 700° (Sudborough et Miller)⁽¹⁰⁶⁰⁾.

292-540-1896; 296-111-1897. — ⁽¹⁰⁵⁰⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 296-100-1897. — ⁽¹⁰⁵¹⁾ ANGELI et ANGELICO. Atti Acad. Lincei (5)-10-I-249. — ⁽¹⁰⁵²⁾ ANGELI. Chem. Zeit. 20-176-1896; Atti Acad. Lincei (5)-5-120; 10-II-158; Ber. Chem. Gesell. 29-1884-1896; Gazzet. ch. ital. 27-II-537-1897. — ⁽¹⁰⁵³⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (3)-23-203-1848. — ⁽¹⁰⁵⁴⁾ WILLIAMS. Chem. N. 53-106-1886. — ⁽¹⁰⁵⁵⁾ MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 122-1-1862. — ⁽¹⁰⁵⁷⁾ TILDEN. Am. J. Sc. (2)-12-630; Chem. N. 29-183-1874. — ⁽¹⁰⁵⁸⁾ GIRARD et PABST. B. Soc. Ch. (2)-30-551-1878. — ⁽¹⁰⁵⁹⁾ VON HETEREN. Z. anorg. Chem. 22-277-1900. — ⁽¹⁰⁶⁰⁾ SUDBOROUGH

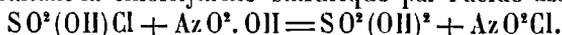
Densité à $-18^{\circ} = 1,455$; à $-15^{\circ} = 1,425$; à $-12^{\circ} = 1,4165$ (Geuther) ⁽¹⁰⁶¹⁾. — Sur le spectre d'absorption, voir Magnanini ⁽¹⁰⁶²⁾. Densité de vapeur à 10° de 2,55 à 2,29 (Tilden) ⁽¹⁰³⁷⁾. Soluble dans le chlore liquide en toutes proportions. Donne des composés doubles avec les chlorures d'antimoine $SbCl^3 \cdot 5AzOCl$; de bismuth $BiCl^3 \cdot AzOCl$; d'étain $SnCl^2 \cdot 2AzOCl$; de zinc $ZnCl^2 \cdot AzOCl$; de thallium $TlCl, TlCl^3 \cdot 2AzOCl$; de cuivre $Cu^2Cl^2 \cdot 2AzOCl$; de fer $Fe^2Cl^6 \cdot 2AzOCl$; d'or $AuCl^3 \cdot AzOCl$; de platine $PtCl^4 \cdot AzOCl$; de titane et d'aluminium (Sudborough) ⁽¹⁰⁶⁵⁾. Un certain nombre de métaux sont attaquables par ce corps; le mercure lui enlève le chlore et met le nitrosyle en liberté; l'or et le platine sont sans action. Avec les oxydes métalliques, il donne un chlorure et un nitrite.

Acide chlorhypoazotique $AzOCl^2$. — Il prend naissance par l'action du chlore sur le bioxyde d'azote ou dans la formation de l'eau régale. Gaz jaune citron donnant un liquide bouillant à -7° , décomposable par l'eau en acides azoteux et chlorhydrique [Gay-Lussac ⁽¹⁰⁵³⁾, Tilden ⁽¹⁰⁵⁷⁾].

Chlorure d'azotyle AzO^2Cl . — Il se forme par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'azotate d'argent ou de plomb (Odet et Vignon) ⁽¹⁰⁶⁴⁾

$$5AzO^2 \cdot OAg + POCl^3 = PO(AgO)^2 + 5AzO^2Cl.$$

Par voie directe, en faisant passer à travers un tube chauffé des vapeurs de peroxyde d'azote mélangées de chlore (Hasenbach) ⁽¹⁰⁶⁵⁾; par action du chlore sur le nitrate d'argent sec à $95-100^{\circ}$ (Odet et Vignon) ⁽¹⁰⁶⁴⁾, il se fait en même temps du chlorure d'argent et de l'oxygène. Williamson l'a obtenu en traitant la chlorhydrine sulfurique par l'acide azotique ⁽¹⁰⁶⁶⁾:



Il se forme encore, en même temps que du chlorure de nitrosyle lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sec sur le peroxyde d'azote cristallisé à -22° (R. Müller) ⁽¹⁰⁶⁷⁾, par action de l'acide nitrique sur le perchlorure de phosphore (Schiff) ⁽¹⁰⁶⁸⁾, du peroxyde d'azote sur le composé $CrO^2(OK)Cl$ (Heintze) ⁽¹⁰⁶⁹⁾. Les procédés de Williamson, Odet et Vignon, Schiff, Müller sont contestés par Meissner ⁽¹⁰⁷⁰⁾.

C'est un liquide mobile, presque incolore, bouillant à $+5^{\circ}$ [Odet et Vignon ⁽¹⁰⁶⁴⁾, Müller ⁽¹⁰⁶⁷⁾]; densité à $14^{\circ} = 1,52$; densité de vapeur 2,52 à 2,64, la densité calculée = 2,82 (Müller) ⁽¹⁰⁶⁷⁾. Ne se solidifie pas encore à -31° ; se colore avec la glace en vert foncé, décomposable par l'eau en acides chlorhydrique et azotique; donne avec le nitrate d'argent du chlorure d'argent et de l'anhydride azotique (Odet et Vignon) ⁽¹⁰⁶⁴⁾; avec

ROUGH et MILLER. Chem. N. 62-507-1890. — ⁽¹⁰⁶¹⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 245-96-1888. — ⁽¹⁰⁶²⁾ G. MAGNANINI. Atti Ac. Lincei 908-1889. — ⁽¹⁰⁶⁵⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. 59-655-1891. — ⁽¹⁰⁶⁴⁾ ODET et VIGNON. C. R. 69-1142-1869; 70-96-1870. — ⁽¹⁰⁶⁵⁾ HASENBACH. J. prakt. Chem. (2)-4-1-1871. — ⁽¹⁰⁶⁶⁾ WILLIAMSON. Proc. Roy. Soc. 7-11. — ⁽¹⁰⁶⁷⁾ R. MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 122-1-1862. — ⁽¹⁰⁶⁸⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 102-115-1857. — ^(1069 a) LANG. Supp. 5-226. — ⁽¹⁰⁶⁹⁾ HEINTZE. J. prakt. Chem. (2)-4-58-1871. — ^(1069 a) MEYERINGH. Ber. Chem. Gesell. 10-1947-1877. — ⁽¹⁰⁷⁰⁾ MEISSNER. Jenaisch Z. 10-27-1896. — ^(1070 a) SCHIFF

le platine du chlorure de platine (Müller) ⁽¹⁰⁶⁷⁾. Le chlorure d'azotyle forme des composés cristallisables et volatils avec divers chlorures métalliques anhydres : $\text{Sn Cl}^4. 2 \text{Az O}^2 \text{Cl}$; $\text{Al}^2 \text{Cl}^6. 2 \text{Az O}^2 \text{Cl}$; etc. (R. Weber, Ilampe).

Chlorhydrate neutre d'hydroxylamine $\text{Az II}^2 (\text{OH}) \text{Cl}$. — Il s'obtient au cours de la préparation de l'hydroxylamine (voir ce corps) et cristallise dans l'alcool en longs prismes semblables à l'urée, et dans l'eau en tables hexagonales. Monoclinique (Lang) ^(1068 a), fond à 151° et se décompose à une plus haute température en azote, protoxyde d'azote, acide chlorhydrique, eau et chlorure d'ammonium. Soluble dans 1 p. 2 d'eau à 17° et dans l'alcool chaud, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther (Lossen). Forme un sel double avec le chlorure de platine (Meyerinhg) ^(1069 a).

Densité à 17° 1,676 : Les solutions de concentration supérieure à 28 pour 100 ont lieu avec dilatation; celles de concentration inférieure à 20 pour 100 ont lieu avec contraction (Schiff et Monsacchi) ^(1070 a). Le chlorhydrate d'hydroxylamine est décomposé par les solutions alcalines d'hypochlorites avec dégagement d'azote (Echsner de Coninck) ⁽¹⁰⁷¹⁾.

Hémichlorhydrate d'hydroxylamine $2 \text{Az II}^2 (\text{OH}), \text{HCl}$. — Ce composé se prépare par l'addition d'une solution alcoolique d'hydroxylamine à une solution aqueuse concentrée du chlorhydrate neutre. Grandes lamelles ou longs prismes orthorhombiques lorsqu'on évapore ses solutions aqueuses concentrées sur l'acide sulfurique. La solution perd déjà de l'hydroxylamine à la température ordinaire. L'hémichlorhydrate est déliquescent à l'air humide et très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il fond à 85° en se décomposant (Lossen).

Sesquichlorhydrate d'hydroxylamine $3 \text{Az II}^2 (\text{OH}), 2 \text{HCl}$. — Il se forme par évaporation des eaux mères du corps précédent; ou en dissolvant dans une très petite quantité d'eau tiède une molécule de chlorhydrate neutre et une molécule d'hémichlorhydrate. Prismes orthorhombiques, volumineux, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il fond à 95° en se décomposant (Lossen).

Chaleur de formation de $\text{Az II}^2 (\text{OH}) \text{Cl}$ à partir des éléments + 75,500 cal. + 76,510 cal.

— neutralisation $\text{Az II}^2 (\text{OH})$ diss. + HCl diss. + 9,260 cal.

— dissolution — 3,600 cal.

[Berthelot et André ⁽¹⁰⁷²⁾, Thomsen ⁽¹⁰⁷³⁾].

Perchlorate d'hydroxylamine $\text{Az II}^2 \text{O}, \text{HClO}^4$. — On l'obtient par action d'acide perchlorique étendu sur un sel acide d'hydroxylamine. Gros cristaux très hygroscopiques (Haüssermann) ⁽¹⁰⁷⁴⁾.

Bromure de nitrosyle Az OBr . — Ce composé est préparé en dirigeant un courant d'oxyde azotique à travers du brome refroidi entre -7° et -15° (Landolt) ⁽¹⁰⁷⁵⁾; ou en traitant le sulfate acide de

et Monsacchi. Z. phys. Chem. 21-277. — ⁽¹⁰⁷¹⁾ ECHSNER DE CONINCK. C. R. 126-1042-1898. — ⁽¹⁰⁷²⁾ BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 83-475-1876; 110-850-1890. — ⁽¹⁰⁷³⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-795-1884. — ⁽¹⁰⁷⁴⁾ HAÜSSERMANN. Jahresb. R. Meyer 503-1897. — ⁽¹⁰⁷⁵⁾ LANDOLT. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-177-1860. — ⁽¹⁰⁷⁶⁾ GIRARD et PARST. B. Soc. Ch. (2)-30-

nitrosyle $\text{SO}^2(\text{AzO}^2)\text{OH}$ par le bromure de sodium (Girard et Pabst)⁽¹⁰⁷⁸⁾.

Liquide brun bouillant à — 2° (Landolt)⁽¹⁰⁷⁵⁾, à 0° (Frölich)⁽¹⁰⁷⁷⁾ en donnant un gaz de même couleur et en subissant une décomposition partielle en oxyde azotique et brome; il donne naissance à un tribromure AzOBr^3 .

Avec l'eau il donne des acides azoteux et bromhydrique, avec l'or et le mercure, de l'oxyde azotique et des chlorures correspondants (Landolt)⁽¹⁰⁷⁵⁾, avec la potasse et l'oxyde de mercure, de l'azotite de potassium, du bromure mercurique et de l'acide azoteux (de Koninck)⁽¹⁰⁷⁸⁾.

Tribromure du nitrosyle AzOBr^3 . — Se forme par action du brome sur le corps précédent; ou en saturant le brome à 5 ou 10° par du bioxyde d'azote [Landolt⁽¹⁰⁷⁵⁾, Muir⁽¹⁰⁷⁹⁾]. Liquide brun, de densité 2,628 à 22°,6, distillant à 46°, décomposable lentement par la chaleur et par l'eau qui donne des acides azoteux et bromhydrique; il est aussi lentement décomposable par l'alcool absolu et est miscible à l'éther [Frölich⁽¹⁰⁷⁷⁾, Landolt⁽¹⁰⁷⁵⁾]. Frölich⁽¹⁰⁷⁷⁾, toutefois, pense que ce corps n'est qu'un mélange de monobromure et de brome.

Bromure d'azotyle AzO^2Br . — Il se forme directement par l'action du brome sur le peroxyde d'azote (Hasenbach)⁽¹⁰⁸⁰⁾, ou par l'action de ce dernier sur le corps $\text{CrO}^2(\text{OK})\text{Br}$ (Heintze)⁽¹⁰⁸¹⁾. Il bout à très basse température et tend à se transformer en tribromure AzO^2Br^3 qui distille entre 50 et 58° (Landolt).

Iodhydrate neutre d'hydroxylamine $\text{AzH}^2\text{O}.\text{III}$. — Il s'obtient par évaporation dans le vide, et à une température maximum de 26°, d'un mélange équimoléculaire d'hydroxylamine et d'acide iodhydrique. Aiguilles jaunes, décomposables à 83-84° avec explosion (Wolffenstein et Groll)⁽¹⁰⁸²⁾.

Iodhydrates basiques d'hydroxylamine $(\text{AzH}^2\text{O})^3\text{III}$ et $(\text{AzH}^2\text{O})^2\text{III}$. — Ces corps prennent naissance par action de l'hydroxylamine sur une solution dans l'alcool méthylique d'acide iodhydrique ou d'iodure de méthyle. Feuilletts blancs, fusibles à 105-104° [Piloty et Ruff⁽¹⁰⁸³⁾, Dunstan et Goulding⁽¹⁰⁸⁴⁾].

Acide nitrosiodique. — Il se forme par action de l'acide nitrique concentré ou d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur de l'iode sec, puis par refroidissement (Millon)⁽¹⁰⁸⁵⁾. Poudre jaune volumineuse présentant d'après Kämmerer⁽¹⁰⁸⁶⁾ la composition $\text{I}^2\text{O}^4(\text{AzO})^2$, destructible par l'eau en : $5\text{I}^2\text{O}^4(\text{AzO})^2 + 5\text{H}^2\text{O} = 4\text{I}^2 + \text{I}^2\text{O}^5 + 10\text{AzO}^5\text{H}$; décomposable spontanément par la chaux en donnant entre autres l'acide I^2O^4 .

551-1878. — (1077) FRÖLICH. An. Chem. Pharm. Lieb. **224**-270-1884. — (1078) DE KONINCK. Ber. Chem. Gesell. **2**-122-1869. — (1079) MUIR. Chem. N. **31**-276-1875. — (1080) HASENBACH. J. prakt. Chem. (2)-**4**-1-1871. — (1081) HEINTZE. J. prakt. Chem. (2)-**4**-58-1871. — (1082) WOLFFENSTEIN et GROLL. Ber. Chem. Gesell. **34**-2417-1901. — (1083) PILOTY et RUFF. Ber. Chem. Gesell. **30**-1656-1897. — (1084) DUNSTAN et GOULDING. J. Chem. Soc. **69**-859; Chem. N. **73**-196-1896. — (1085) MILLON. J. prakt. Chem. **34**-316-1845. — (1086) KÄMMERER. J. prakt.

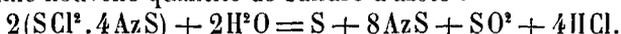
SULFURE D'AZOTE

Ce composé a été obtenu d'abord par Soubeiran⁽¹⁰⁸⁷⁾ en 1837, puis par Fordos et Gélis⁽¹⁰⁸⁸⁾ qui ont établi sa composition.

PRÉPARATION ET FORMATION. — Grégory⁽¹⁰⁸⁹⁾ avait mentionné un sulfure d'azote, mais les recherches de Fordos et Gélis⁽¹⁰⁸⁸⁾ ont montré que ce corps n'était que du soufre insoluble dans le sulfure de carbone. Soubeiran⁽¹⁰⁸⁷⁾ préparait le sulfure d'azote en faisant arriver du gaz ammoniac à travers une solution de chlorure de soufre dans 8 à 10 fois son volume de sulfure de carbone



le chlorure d'ammonium se sépare en flocons et la liqueur se fonce de plus en plus par suite de la production d'un corps rouge qui finit par se déposer avec le chlorure d'ammonium et qui constitue une combinaison de sulfure d'azote et de chlorure de soufre; elle disparaît sous l'influence d'un excès d'ammoniac et lorsque la liqueur est redevenue rouge orangé, on évapore le liquide filtré et le sulfure d'azote cristallise, étant moins soluble que le soufre dans le sulfure de carbone. On l'obtient encore par action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de thionyle SOCl^2 (Michaelis)⁽¹⁰⁹⁰⁾; la masse jaunâtre obtenue est épuisée par le sulfure de carbone. La masse restante renferme le corps $\text{SCP}^2.4\text{AzS}$, et, traitée par l'eau, redonne une nouvelle quantité de sulfure d'azote :



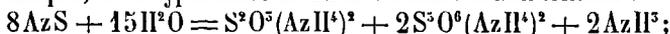
On prépare encore le sulfure d'azote par l'action de l'ammoniac sec sur une solution benzolique de sulfure de carbone.

PROPRIÉTÉS. — Beaux cristaux transparents jaune d'or, dont la forme se rattache au prisme rhomboïdal droit (Nicklès)⁽¹⁰⁹¹⁾; densité 2,1166 à 15° (Michaelis)⁽¹⁰⁹⁰⁾; 2,22 (Berthelot et Vieille)⁽¹⁰⁹²⁾. Chauffé à 120°, le sulfure d'azote se colore en rouge de sang; il commence à se sublimer à 137°, fond à 158° et fait explosion à 160°. Il détone aussi par le choc; placé sur un charbon ardent, il fuse sans détoner [Michaelis⁽¹⁰⁹⁰⁾, Fordos et Gélis⁽¹⁰⁸⁸⁾, Hoitsema⁽¹⁰⁹³⁾]; il déflagre à 207°. C'est un composé endothermique, dont la chaleur de formation est de — 52200^{cal} pour Az^2S^2 ; il donne par gramme 245^{cc} de gaz azote; les pressions développées par son explosion sont voisines de celles produites par le fulminate de mercure, mais la vitesse de décomposition étant beaucoup moindre, l'énergie des deux substances est bien différente (Berthelot et Vieille)⁽¹⁰⁹²⁾. Le sulfure d'azote est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et l'essence de térébenthine; 1000 p. de sulfure de carbone en dissolvent 15 p.; cette solution s'altère assez rapidement en donnant du soufre et du sulfure de cyanogène.

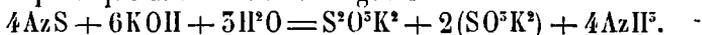
Chem. 83-65-1861. — ⁽¹⁰⁸⁷⁾ SOUBEIRAN. An. Ch. Ph. (2)-67-71-1858. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ FORDOS et GÉLIS. C. R. 34-702-1850; An. Ch. Ph. (5)-32-589-1851. — ⁽¹⁰⁸⁹⁾ GRÉGORY. J. Pharm. 24-315-1855; 22-501-1856. — ⁽¹⁰⁹⁰⁾ MICHAELIS. Z. f. Chem. (2)-6-460-1865. — ⁽¹⁰⁹¹⁾ NICKLÈS. An. Ch. Ph. (5)-32-420-1851. — ⁽¹⁰⁹²⁾ BERTHELOT et VIEILLE. B. Soc. Ch. (2)-37-588-1882; C. R. 92-1507-1881. — ⁽¹⁰⁹³⁾ HOITSEMA. Z. ph. Chem. 24-157-1896. — ⁽¹⁰⁹⁴⁾ SCHENCK. An.

[A. HÉBERT.]

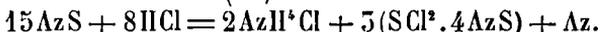
L'air humide ou l'eau décompose le sulfure d'azote en donnant de l'ammoniaque, de l'hyposulfite et du trithionate d'ammonium :



la potasse provoque une réaction analogue :

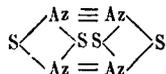


Le gaz chlorhydrique sec attaque vivement le sulfure d'azote à chaud en donnant un corps rouge sublimable qui doit être la combinaison $\text{S}^2\text{Cl}^2.4\text{AzS}$ de Fordos et Gélis⁽¹⁰⁸⁸⁾ :

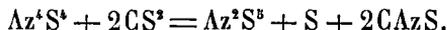


L'ammoniac sec est sans action; en solution éthérée, elle donne à chaud un composé blanc sublimé; l'acide nitrique décompose lentement le sulfure d'azote [Michaelis⁽¹⁰⁹⁰⁾, Fordos et Gélis⁽¹⁰⁸⁸⁾].

COMPOSITION. — Soubeiran⁽¹⁰⁸⁷⁾ avait admis, pour le sulfure d'azote, la formule S^2Az^2 ; mais Fordos et Gélis⁽¹⁰⁸⁸⁾ ont établi que ce corps a pour composition AzS . Cette formule a été d'abord doublée, puis quadruplée à la suite des travaux de Schenck⁽¹⁰⁹⁴⁾, Clever et Muthman⁽¹⁰⁹⁵⁾ et Andreocci⁽¹⁰⁹⁶⁾; il posséderait la constitution suivante .

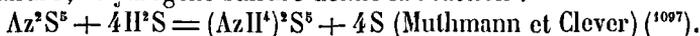


Pentasulfure d'azote Az^2S^5 . — Il se forme en chauffant pendant deux heures à 100° dans un tube scellé, 2 grammes de sulfure d'azote Az^4S^4 et 50 grammes de sulfure de carbone, ou 30 grammes de sulfure d'azote Az^4S^4 et 500 grammes de sulfure de carbone à 5 atmosphères; il se fait



On l'obtient encore en traitant le sulfure d'azote Az^4S^4 et le tétrachlorure de carbone à 125° , ou le corps $\text{Az}^5\text{S}^4\text{Cl}$ en suspension dans l'alcool méthylique par la poudre de zinc, et en général dans toutes les décompositions lentes du sulfure d'azote Az^4S^4 .

C'est un liquide rouge sang, de densité 1,901 à 18° , se prenant par le froid en une masse semblable à l'iode, fondant à $10 - 11^\circ$, se décomposant partiellement, d'odeur d'iode intense, de goût ardent, insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques et ces solutions, stables à la lumière, présentant une bande d'absorption depuis la raie D jusqu'au bleu. Dans les conditions habituelles, le pentasulfure d'azote se décompose bientôt en Az^4S^4 et S; l'eau et la potasse donnent de l'ammoniaque et du soufre; la potasse alcoolique produit une coloration rouge violacé; les sulfures alcalins forment de l'ammoniaque et un polysulfure; l'hydrogène sulfuré donne la réaction :



Sulfammonium. — Moissan^(438 c) a étudié quelle était l'action de

Chem. Pharm. Lieb. **290**-171-1886. — ⁽¹⁰⁹⁶⁾ CLEVER et MUTHMANN. Ber. Chem. Gesell. **29**-540-1896. — ⁽¹⁰⁹⁶⁾ ANDREOCCI. Z. anorg. Chem. **14**-246-1897. — ⁽¹⁰⁹⁷⁾ MUTHMANN et CLEVER. Z.

l'ammoniac liquéfié bien sec sur les différentes variétés de soufre, et il a remarqué que, en tube scellé, le soufre insoluble réagissait à -58° , le soufre prismatique à -15° et le soufre octaédrique à $-11^{\circ},5$ pour donner une solution pourpre. Il a démontré tout d'abord que l'on se trouvait bien en présence d'une combinaison, et il a pu obtenir le sulfammonium cristallisé à -40° et sous une pression de 40 atmosphères.

Ce composé se combine facilement à un excès d'ammoniac et entre 0° et -20° toujours en tubes scellés, il donne $(\text{AzII}^{\text{S}})^2\text{S}$, 2AzII^{S} , tandis qu'à -25° on obtient $(\text{AzII}^{\text{S}})^2\text{S}$. AzII^{S} . Ce sulfammonium se décompose à la pression ordinaire en soufre et en ammoniac.

Le sulfammonium se solidifie à -85° , il possède la propriété de sulfurer, à froid, un grand nombre de corps simples ou composés. L'iode, en solution dans l'ammoniac liquéfié, donne une combinaison ammoniacale d'iodure de soufre, le calcium ammonium produit un persulfure de calcium, le mercure du sulfure noir, et l'oxyde de calcium des cristaux rouges. Dans toutes ses expériences, Moissan a employé l'ammoniac liquéfié comme solvant.

L'intensité de la coloration du sulfammonium est telle que l'on peut utiliser l'ammoniac liquéfié pour reconnaître une trace de soufre libre.

Chlorosulfures d'azote. — Le sulfure d'azote forme différentes combinaisons avec le perchlorure de soufre; on les obtient par l'action de l'ammoniac sur le chlorure de soufre ou en mélangeant les solutions de ces deux corps dans le sulfure de carbone (Fordos et Gélis) ⁽¹⁰⁹⁸⁾. On a obtenu :

— $\text{Az}^2\text{S}^2.\text{SCI}^2$. — Ce composé se produit en présence d'un excès de chlorure de soufre. Préparé aussi par Demarçay ⁽¹⁰⁹⁹⁾ par union du chlorure de soufre avec le chlorure de thiotriéthiazyle (voir plus loin) il se dépose en cristaux jaunes, altérables à l'air en perdant une partie de leur chlorure de soufre et se colorant en rouge noirâtre tout en se transformant dans le corps suivant dont on peut le séparer par sublimation dans un tube fermé. L'acide sulfurique concentré dégage de l'acide chlorhydrique et donne une solution rouge.

— $2\text{Az}^2\text{S}^2.\text{SCI}^2$. — Cette substance prend naissance par l'altération du corps précédent et pendant la préparation du sulfure d'azote. Composé rouge cochenille, altérable à l'air, se transformant à 100° dans le corps suivant :

— $5\text{Az}^2\text{S}^2.\text{SCI}^2$. — Ce corps se forme en chauffant le corps précédent ou en ajoutant un excès de sulfure d'azote au chlorure de soufre. Poudre jaune, peu soluble dans le sulfure de carbone, décomposable par l'eau en un corps d'un très beau bleu; l'alcool potassé produit une couleur améthyste passagère.

Le protochlorure de soufre S^2Cl^2 donne des combinaisons analogues.

anorg. Chem. 13-200-1896. — ⁽¹⁰⁹⁸⁾ FORDOS et GÉLIS. An. Ch. Ph. (3)-32-403-1851. — ⁽¹⁰⁹⁹⁾ DEMARÇAY. C. R. 91-854-1066-1880; 92-726-1881. — ⁽¹¹⁰⁰⁾ ANDREOCCI. Z. anorg. Chem.

Chlorure de thiazyle (chlorosulfure d'azote) $Az^1S^1Cl^4$. — Il est obtenu par l'action du chlore sur une solution chloroformique de sulfure d'azote; le liquide se colore en orangé, vert, puis brun et dépose par refroidissement des prismes d'un jaune de soufre (Demarçay) ⁽¹⁰⁹⁹⁾.

Se forme aussi par addition de chlore au sulfure d'azote Az^4S^4 , mis en suspension dans le tétrachlorure de carbone. Cristaux jaunes, altérables à l'air humide, transformables par la chaleur en chlorure rouge et en composés analogues, décomposables par l'eau en donnant :



L'ammoniac agissant à froid donne du sulfure d'azote; les alcools méthylique, éthylique et le phénol le décomposent également (Andreocci) ⁽¹¹⁰⁰⁾. Le corps se décompose aussi peu à peu en azote et chlorure de soufre, mais ce dernier s'unit à une partie de chlorure pour donner le composé Az^2S^5Cl , chlorure de trithiazyle.

Chlorure de trithiazyle Az^2S^3Cl ou $Az^4S^6Cl^2$. — Ce corps, formé dans la préparation du corps précédent, se présente en aiguilles cuivrées, stables, peu solubles dans le chloroforme, détonant par la chaleur (Demarçay) ⁽¹⁰⁹⁹⁾.

Chlorure de thiotrithiazyle Az^5S^4Cl . — Il est obtenu en ajoutant du sulfure d'azote à du chlorure de soufre dissous dans son volume de chloroforme et en faisant bouillir le mélange. Poudre cristalline, jaune, insoluble dans la plupart des solvants, un peu soluble dans le chlorure de thionyle d'où le composé cristallise en aiguilles brumâtres, altérables à l'air humide, décomposables par l'eau en donnant un composé noir soluble dans l'ammoniac. Le chlorure de thiotrithiazyle est soluble dans l'acide nitrique concentré en donnant un azotate $S^1Az^5.AzO^5$ (Demarçay) ⁽¹⁰⁹⁹⁾.

Chlorure de dithiotétrathiazyle $S^6Az^1Cl^2$ ou $S^2Cl^2 + Az^4S^4$. — On le prépare en traitant le sulfure d'azote solide par le chlorure de soufre; le liquide brun résultant dépose une poudre noire, à reflets métalliques verts, laissant sur le papier une trace rouge cramoisi. Ce corps est oxydable par l'acide nitrique, décomposable par l'eau; la chaleur le dédouble en chlorure de soufre et chlorure de thiotrithiazyle (Demarçay) ⁽¹⁰⁹⁹⁾ : $5S^6Az^1Cl^2 = S^2Cl^2 + 4S^4Az^5Cl$.

— $(Az^2S^2)^2Cl^2$. — Il s'obtient par l'action du sulfure d'azote sur une solution chloroformique de chlorosulfure d'azote (chlorure de thiazyle). Aiguilles rouge cuivré, peu solubles dans le chloroforme (Demarçay) ⁽¹⁰⁹⁹⁾.

Bromosulfure d'azote $Az^4S^4Br^4$. — Ce corps se forme par l'action du brome sur le sulfure d'azote en solution sulfocarbonique. Prismes bronzés, insolubles dans presque tous les solvants, décomposables par

14-246-1897. — ⁽¹¹⁰¹⁾ CLEVER et MUTHMANN. Ber. Chem. Gesell. 29-340-1896. — ⁽¹¹⁰²⁾ MUTHMANN et SEITER. Ber. Chem. Gesell. 30-627-1897. — ⁽¹¹⁰⁵⁾ CLEVER et MUTHMANN. Ber. Chem.

l'eau, violemment oxydés par l'acide nitrique ; se dédoublant à l'air en bromure de soufre et en corps $Az^4S^5Br^2$.

— $Az^4S^5Br^2$. — Voir ci-dessus pour la formation de ce corps. Corps jaune amorphe.

— $Az^4S^5Br^5$. — Ce composé se forme par le sulfure d'azote et les vapeurs de brome en refroidissant. Cristaux rouge grenat se décomposant à l'air en redonnant le corps précédent (Clever et Muthmann) ⁽¹¹⁰¹⁾.

Bromure de thiotriéthiazyle Az^3S^4Br . — On le prépare par le sulfure d'azote et le bromure de soufre ou par action du brome sur le dérivé chloré correspondant. Cristaux jaune d'or ; détone par la chaleur et se décompose en eau, soufre, acide sulfureux et bromure d'ammonium ; la potasse étendue le dédouble en ammoniacque, bromure et hyposulfite de potassium.

L'iodure et la rhodanide sont analogues (Muthmann et Seiter) ⁽¹¹⁰²⁾.

— $AzSO^4$. — Ce composé se fait par action du peroxyde d'azote AzO^2 sur le sulfure d'azote en solution dans le sulfure de carbone. Écailles blanches, facilement décomposables ; dédoublables par l'eau en bioxyde d'azote et acide sulfurique $AzSO^4 + H^2O = AzO + SO^4H^2$.

— $AzSO$ (ou $Az^5S^6O^4$). — On le prépare par l'action du peroxyde d'azote AzO^2 sur le bromosulfure d'azote $Az^4S^4Br^4$. Composé jaune serin, assez stable à l'air, mais se décomposant déjà à la chaleur de la main et sous l'action de la lumière.

— $Az^4S^5O^6$. — Il s'obtient par l'action du peroxyde d'azote AzO^2 sur le corps $Az^4S^5Br^2$. Aiguilles jaunes, décomposables à la température du bain-marie (Clever et Muthmann) ⁽¹¹⁰³⁾.

Nitrate de thiotriéthiazyle $Az^3S^4.AzO^5$. — Ce corps se forme par l'action de l'acide nitrique concentré sur le chlorure de thiotriéthiazyle et évaporation dans le vide. Grands cristaux lamelleux ou prismes jaunes, très explosifs, se décomposant en solution aqueuse, insolubles dans les autres solvants [Demarçay ⁽¹¹⁰⁴⁾, Muthmann et Seiter ⁽¹¹⁰⁵⁾].

Sulfate acide de thiotriéthiazyle $S^4Az^3.SO^4H$. — Par dissolution du chlorure de thiotriéthiazyle dans l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide chlorhydrique et par addition d'acide acétique à la solution, le sulfate se dépose en aiguilles jaune pâle (Demarçay) ⁽¹¹⁰⁴⁾.

Acides sulfazotés. — Sous ce nom général, on a placé un assez grand nombre de composés obtenus d'abord par Frémy ⁽¹¹⁰⁶⁾ par l'action de l'acide azoteux sur l'acide sulfureux, qui ont été étudiés par Claus

Gesell. 29-340-1896. — ⁽¹¹⁰⁴⁾ DEMARÇAY. C. R. 91-854-1066-1880 ; 92-726-1881. — ⁽¹¹⁰⁵⁾ MUTHMANN et SEITER. Ber. Chem. Gesell. 30-627-1897. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-15-408-1845. — ⁽¹¹⁰⁷⁾ CLAUDS et KOCH. Z. Chem. Ph. Math. (2)-4-684-1861 ; Ber. Chem. Gesell. 4-186-221-504-1871. — ⁽¹¹⁰⁸⁾ RASCHIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 241-166-1887. — ⁽¹¹⁰⁹⁾ SCHUB

et Koch ⁽¹¹⁰⁷⁾ et classés par Raschig ⁽¹¹⁰⁸⁾ qui les a considérés comme des sels sulfoniques et sulfoniques de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine ou de leurs dérivés et qui peuvent constituer des acides nitroso et nitrosulfoniques ou des dérivés de ces acides.

— AzH^2SO^2 et $(AzH^2)^2SO^2$ se forment par l'action de l'acide sulfureux sur l'ammoniaque. Le premier corps est jaune; le second, rouge. Le premier de ces corps se décompose par la chaleur en présence de sulfure de carbone en ammoniac et en $(AzH^2)^4SO^2$ ³.

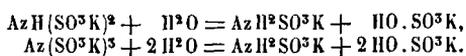
— $(AzH^2)^4(SO^2)^2$. — Il se fait par décomposition du corps précédent. Corps cristallin, rouge foncé, très hygroscopique [Schumann, Divers ⁽¹¹⁰⁹⁻¹¹¹⁰⁾]. Voir plus loin.

Acide amidosulfonique (Sulfitammon) $AzH^2.SO^2.H$. — L'action de l'ammoniac sec sur l'acide sulfureux sec produit, par condensation, un corps brun se transformant par l'eau en une masse blanche (Döbereiner). On obtient encore le composé cherché par l'union directe de volumes égaux des deux gaz (H. Rose) ⁽¹¹¹²⁾.

La masse jaune rouge sale déposait par le repos des aiguilles, étoilées, régulières, brillantes, volatiles, devenant blanches à l'air, un peu solubles dans l'eau. La solution, d'abord jaunâtre, devient blanche et possède une réaction acide; elle dépose du soufre par un long séjour en vase fermé et donne par évaporation dans le vide du sulfate et du trithionate d'ammonium $(AzH^2)^2SO^4$ et $(AzH^2)^2S^3O^6$.

La diamide de l'acide sulfureux est inconnue; l'action de l'ammoniac sur le chlorure $SOCl^2$ donne naissance à du sulfure d'azote, à du chlorure, du sulfite et du trithionate d'ammonium [Voir Millon ⁽¹¹¹³⁾, Forchhammer, Michaelis ⁽¹¹¹³⁾].

Acide amidosulfonique (Acide sulfaminique, acide pyrosulfaminique) $AzH^2SO^2.H$. — Il est préparé par l'action de l'anhydride sulfurique SO^3 sur l'ammoniac sec (H. Rose) ⁽¹¹¹²⁾; ou en précipitant l'imidosulfonate d'ammonium par l'acétate de plomb et décomposant le précipité de plomb formé par l'hydrogène sulfuré; ou en décomposant par l'eau à chaud l'imidosulfonate ou le nitrosulfonate de potassium (Raschig) ⁽¹¹⁰⁸⁾.



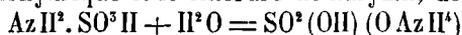
Le sulfate formé est précipité par le carbonate de chaux et le liquide filtré est évaporé et soumis à la cristallisation fractionnée (Voir aussi Berglund) ⁽¹¹¹⁶⁾.

On peut encore sulfoner le nitrite de sodium, hydrolyser le produit, neutraliser la solution qui dépose du sulfate de soude et précipiter

MANN. Z. anorg. Chem. 23-43-1900. — ⁽¹¹¹⁰⁾ DIVERS. Proc. Ch. Soc. 16-104-1900. — ⁽¹¹¹²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 33-235-1854; 42-415-1857; 61-597-1844. — ⁽¹¹¹³⁾ MILLON. An. Ch. Ph. (2)-69-89-1858. — ⁽¹¹¹⁶⁾ MICHAELIS. Järesb. Techn. (2)-6-460. —

l'acide amidosulfonique par l'acide sulfonique concentré (Divers et Haga) ⁽¹¹¹⁷⁾.

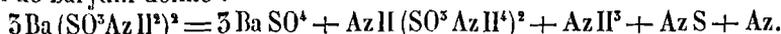
L'acide libre peut s'obtenir en partant du sel de baryum ou d'argent; il est bien cristallisé, stable, plus difficilement soluble dans l'eau que le sel de potassium, peu décomposable par l'eau et les acides, facilement par les alcalis; il ne précipite par les sels de baryum. Le chauffage, avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum, donne la réaction :



et précipitation de sulfate de baryum; à 160-170°, on produit la décomposition : $2 \text{Az II}^2 \cdot \text{SO}^2 \text{ K} = \text{Az II} (\text{SO}^2 \text{ K})^2 + \text{Az II}^3$.

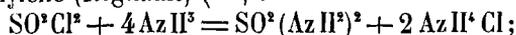
L'acide fond à 205°, se prend par le froid en une masse transparente, formée, vraisemblablement, de pyrosulfate et de pyroimidosulfonate d'ammonium avec 7 à 10 pour 100 d'acide vrai (Divers et Haga) ⁽¹¹¹⁷⁾. C'est un acide fort, monobasique (Sakurai) ⁽¹¹¹⁸⁾ qui forme avec l'oxyde ou le nitrate de mercure un composé insoluble dans l'acide nitrique étendu et qui répond probablement à la formule $\text{Hg}^3 \text{Az}^2 (\text{SO}^2 \text{ II})^2 (\text{OH})^2 \cdot 2 \text{II}^2 \text{O}$.

Une précipitation analogue se fait par l'oxyde d'argent en présence de potasse. Les sels anhydres se dédoublent par la chaleur partie en imidosulfonate et ammoniacque, partie en sulfate et produits gazeux; ainsi le sel de baryum donne :



(Divers et Haga) ⁽¹¹¹⁷⁾. Voir aussi Lœw ⁽¹¹¹⁹⁾ sur l'action physiologique de l'acide.

Sulfamide $\text{SO}^2 (\text{Az II}^2)^2$. — Ce corps est obtenu par action de l'ammoniac sec sur une solution de chlorure de sulfuryle $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ dans le chlorure d'éthylène (Regnault) ⁽¹¹²⁰⁾ :



Ou mieux en saturant par l'ammoniac une solution de $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ dans 15 à 20 fois son volume de chloroforme, agitant avec l'eau et séparant le chlore par l'oxyde de plomb ou d'argent. L'évaporation de la solution aqueuse donne un sirop incristallisable [Traube, Mente ⁽¹¹²²⁻¹¹²⁵⁾]. Cet auteur a aussi obtenu la sulfamide par décomposition de son composé argentique $\text{SO}^2 (\text{Az II} \text{ Ag})^2$ par la quantité théorique d'acide chlorhydrique. On peut la préparer à l'état pur après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant (Hantzsch et Holl) ⁽¹¹²⁴⁾.

Gros cristaux blancs, très peu solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool aqueux, insolubles dans l'alcool absolu et les autres solvants organiques; ce composé se ramollit vers 75° et fond à 81° quand il n'est pas purifié; à 91°,5 quand il est pur; réaction neutre, insipide. Non

⁽¹¹¹⁶⁾ BERGLUND. Ber. Chem. Gesell. 9-1896-1876. — ⁽¹¹¹⁷⁾ DIVERS et HAGA. Chem. N. 74-277-1896. — ⁽¹¹¹⁸⁾ SAKURAI. Chem. N. 74-277-1896. — ⁽¹¹¹⁹⁾ LÖEW. Chem. N. 74-277-1896. — ⁽¹¹²⁰⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. 69-170-1858. — ⁽¹¹²²⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 25-2472-1892; 26-607-1893. — ⁽¹¹²⁵⁾ MENTE. An. Chem. Pharm. Lieb. 248-262-1888. — ⁽¹¹²⁴⁾ HANTZSCH et HOLL. Ber. Chem. Gesell. 34-3430-1901. — ⁽¹¹²³⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph.

hygroscopique ; peu soluble à froid, plus soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, très peu conducteur quand il est à l'état pur. La sulfamide perd déjà de l'ammoniaque à 100° et se décompose complètement à 250° ; les solutions aqueuses sont hydrolysées à chaud par les acides et donnent, avec les alcalis, de l'acide sulfaminique. Les solutions acides sont décomposées à froid par les nitrites avec dégagement d'azote et formation d'acide sulfurique ; la sulfamide ne se combine pas aux acides [Traube ⁽¹¹²²⁾, Hantzsch et Ioll ⁽¹¹²⁴⁾, Mente ⁽¹¹²³⁾].

Imidosulfurylamide $\text{Az II}^{\cdot} \cdot \text{SO}^{\cdot} \cdot \text{Az II} \cdot \text{SO}^{\cdot} \cdot \text{Az II}^{\cdot}$. — Prend naissance à côté du chlorure d'ammonium dans l'action du chlorure de pyrosulfuryle sur le carbamate d'ammonium ; on enlève le chlorure d'ammonium après dessiccation par de l'alcool ammoniacal saturé. Belles lamelles brillantes ; donnant, par hydrolyse, une petite quantité d'imidosulfonate d'ammonium (Mente) ⁽¹¹²³⁾.

Acide imidosulfonique (Sulfatammon) $\text{Az II}(\text{SO}^{\cdot} \text{II})^{\cdot}$. — Il s'obtient par mélange d'acide sulfurique anhydre volatilisé avec un excès d'ammoniac et fusion du corps obtenu dans du gaz ammoniac [H. Rose ⁽¹¹¹²⁾, Jacquelin ⁽¹¹²⁵⁾, Woronin ⁽¹¹²⁶⁾].



ou, par action du corps $\text{SO}^{\cdot}(\text{OH})\text{Cl}$ sur l'ammoniac (Berglund) ⁽¹¹²⁷⁾ :



ou, en chauffant avec l'eau le sel de potassium de l'acide nitrilosulfonique (Claus) ⁽¹¹²⁸⁾ :



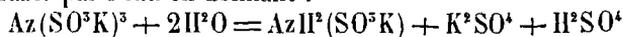
Il est identique avec le corps de Claus ⁽¹¹²⁸⁾, Raschig ⁽¹¹²⁹⁾ et l'acide sulfamidinique de Frémy ⁽¹¹³⁰⁾.

Le sel de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide libre (Berglund) ⁽¹¹²⁷⁾ ; les sels peuvent être neutres $\text{Az II}(\text{SO}^{\cdot} \text{R})^{\cdot}$ ou basiques $\text{Az R}(\text{SO}^{\cdot} \text{R})^{\cdot}$. Les premiers sont peu solubles dans l'eau ; les seconds sont stables, plus solubles dans l'eau que les précédents ; les sels alcalins sont cristallisés [H. Rose ⁽¹¹¹²⁾, Jacquelin ⁽¹¹²⁵⁾, Raschig ⁽¹¹²⁹⁾, Berglund ⁽¹¹²⁷⁾, Woronin ⁽¹¹²⁶⁾]. L'acide imidosulfonique se décompose par l'acide chlorhydrique aqueux en acides amidosulfonique et sulfurique (Wagner) ⁽¹¹³¹⁾.

Acide nitrilosulfonique (acide sulfammonique) $\text{Az}(\text{SO}^{\cdot} \text{II})^{\cdot}$. — On le prépare, à l'état de sel de potassium, par action du sulfite de potassium sur le nitrite de sodium [Frémy ⁽¹¹³⁰⁾, Claus ⁽¹¹²⁸⁾]. Sa formule, d'abord très discutée par Frémy ⁽¹¹³⁰⁾, Claus ⁽¹¹²⁸⁾, Raschig ⁽¹¹²⁹⁾, a été établie par Berglund ⁽¹¹¹⁶⁻¹¹²⁷⁾ ; il se dépose par un long contact entre 4 parties de sulfite de potassium et 1 partie de nitrite de potassium en solution

(5)-8-205-1843. — ⁽¹¹²⁶⁾ WORONIN. Jahresb. Techn. 3-275. — ⁽¹¹²⁷⁾ BERGLUND. Ber. Chem. Gesell. 9-252-1876. — ⁽¹¹²⁸⁾ CLAUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 152-355-551-1860 ; 158-55-194-1871. — ⁽¹¹²⁹⁾ RASCHIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 241-166-205-1887. — ⁽¹¹³⁰⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-15-408-1845. — ⁽¹¹³¹⁾ WAGNER. Z. ph. Chem. 19-668-1806. — ⁽¹¹³²⁾ CLAUS.

aqueuse; on peut l'obtenir en cristaux rhombiques (Claus) ⁽¹¹²⁸⁾. Il est décomposable par l'eau en donnant :

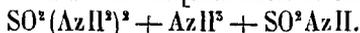


[Raschig ⁽¹¹²⁹⁾, Wagner ⁽¹¹³¹⁾].

Sulfimide $(\text{SO}^2.\text{AzH})^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Le sel d'ammonium de ce corps se forme en petite quantité dans la préparation de la sulfamide par le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 et l'ammoniac [Traube ⁽¹¹²²⁾, Hantzsch et Holl ⁽¹¹²⁴⁾] :



La sulfamide sèche, chauffée longtemps au-dessus de son point de fusion à 200°-210°, donne de la sulfimide [Hantzsch et Holl ⁽¹¹²⁴⁾, Traube ⁽¹¹²²⁾].



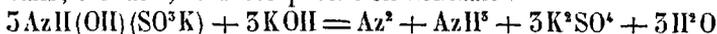
On la purifie en la transformant en dérivé argentique qu'on fait cristalliser et qu'on décompose par la quantité voulue d'acide chlorhydrique ou par l'hydrogène sulfuré sec à froid; on fait ensuite cristalliser dans l'alcool méthylique ou l'éther acétique.

Aiguilles fusibles à 165°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, peu solubles dans l'éther. Les solutions aqueuses sont stables et ne précipitent pas par le chlorure de baryum. L'acide chlorhydrique dédouble la sulfimide en ammoniac et acide sulfurique, lentement à froid, plus rapidement à 150°. C'est un acide fort qui forme des sels et des éthers. Sa formule, qu'on avait d'abord donnée comme étant $\text{SO}^2.\text{AzH}$, doit être triplée, d'après les déterminations de Hantzsch et Holl ⁽¹¹²¹⁾.

Acide hydroxylaminesulfonique (acide sulfazidinique) $\text{AzH}(\text{OH})(\text{SO}^3\text{H})$ ou $\text{HAzO}.\text{SO}(\text{OH})^2$. — Ce composé a été obtenu à l'état de sel de potassium en chauffant l'hydroxylaminedisulfonate de potassium avec l'eau (Frémy) ⁽¹¹⁵⁰⁾ :

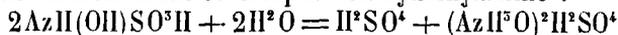


L'acide libre est plus stable que les autres acides sulfoazotés, et se conserve longtemps en solution aqueuse; on ne l'a pas obtenu cristallisé. Les alcalis, à chaud, le décomposent en donnant :



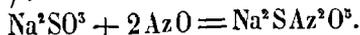
ou : $4\text{AzH}(\text{OH})(\text{SO}^3\text{K}) + 4\text{KOH} = \text{Az}^2\text{O} + 2\text{AzH}^3 + 4\text{K}^2\text{SO}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Les acides transforment ce composé en hydroxylamine :



[Claus ⁽¹¹³²⁾, Raschig ⁽¹¹²⁹⁾, Divers et Ilaga ⁽¹¹³⁵⁾]. Sur la constitution, voy. Angeli ⁽¹¹³⁴⁾.

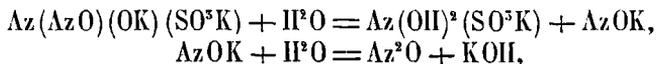
Acide nitrosohydroxylaminesulfonique $\text{Az}(\text{AzO})(\text{OH})(\text{SO}^3\text{H})$ ou $\text{HO}^2\text{Az}^2.\text{SO}^3\text{H}$. — Ce composé est préparé à l'état de sel de sodium, par l'action de l'oxyde azotique AzO sur une solution sodique de sulfite de sodium (Davy) ⁽¹¹³⁵⁾ :



AN. CHEM. PHARM. LICH. 158-85-1871. — ⁽¹¹³⁵⁾ DIVERS ET ILAGA. Chem. N. 56-21-1887. — ⁽¹¹³⁴⁾ ANGELI. Atti Acad. Lincei 510-II-158. — ⁽¹¹³³⁾ DAVY. Elemente 1-249. — ⁽¹¹³⁶⁾ RAS-

[A. HÉBERT.]

On a préparé les sels alcalins qui sont blancs et cristallins : les acides, même l'acide carbonique, les décomposent en protoxyde d'azote et sulfate. Leurs solutions ne décolorent pas les sels de sesquioxyde de manganèse, ni l'indigo ; elles donnent, avec le chlorure de baryum, un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique. Avec les alcalis, elles subissent la décomposition :



(Raschig) ⁽¹¹³⁶⁾. Au sujet de la constitution, voy. Divers et Haga ⁽¹¹³⁷⁾, Hantzsch ⁽¹¹³⁸⁾.

Acide hydroxylaminedisulfonique (acide sulfazotinique) $\text{Az}(\text{OH})(\text{SO}^{\circ}\text{H})^2$. — Il a été obtenu par le passage d'un courant rapide d'acide sulfureux dans une solution fortement alcaline d'azotite de potassium [Frémy ⁽¹¹³⁰⁾, Claus ⁽¹¹³⁹⁾], et par épuisement par l'eau de la bouillie cristalline qui se dépose. Le sel de potassium, ainsi préparé, cristallise avec 2 molécules d'eau en octaèdres allongés, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. A 60°, la solution se décompose avec formation de bisulfate de potassium et de sel $\text{AzH}(\text{OH})(\text{SO}^{\circ}\text{K})$; dans le vide, ou à 80°-90°, les cristaux subissent la même transformation. La présence de la potasse donne de la stabilité à ce corps, tandis que les acides en provoquent la décomposition même à froid. Chauffé avec une base, il perd le tiers de son azote à l'état d'ammoniaque [Frémy ⁽¹¹³⁰⁾, Claus ⁽¹¹³⁹⁾, Raschig ⁽¹¹³⁶⁾].

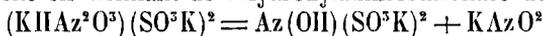
Acide dihydroxylaminesulfonique (acide sulfazinique) $\text{Az}(\text{OH})^2(\text{SO}^{\circ}\text{H})$. — Obtenu par Frémy ⁽¹¹³⁰⁾ à l'état de sel basique $\text{Az}(\text{OH})(\text{OK})(\text{SO}^{\circ}\text{K})$ comme premier produit de l'action de l'acide sulfureux sur une solution fortement basique d'azotite de potassium. Préparé aussi par Raschig ⁽¹¹³⁶⁾ en assez grande quantité par le procédé indiqué par Claus ⁽¹¹³⁹⁾ pour la préparation du corps $\text{Az}(\text{OH})(\text{SO}^{\circ}\text{H})^2$. On obtient le sel de potassium à l'état de croûte cristalline blanche, facilement soluble, mais on n'a pu le préparer à l'état pur. Le sel se décompose, à haute température, avec dégagement de vapeurs rouges ; sa solution possède une réaction alcaline, donne, avec le chlorure de baryum, un précipité soluble dans les acides, et dégage du protoxyde d'azote avec l'acide sulfurique. Le sel $\text{Az}(\text{OK})^2(\text{SO}^{\circ}\text{K})$ n'est pas plus connu que l'acide.

Acide sulfazinique $\text{O} \begin{matrix} \diagup \text{Az}(\text{OH})(\text{SO}^{\circ}\text{H}) \\ \diagdown \text{Az}(\text{OH})(\text{SO}^{\circ}\text{H}) \end{matrix}$. — Frémy ⁽¹¹³⁰⁾ décrit comme sel de potassium d'un acide sulfazinique un composé qui, d'après Raschig ⁽¹¹³⁶⁾, serait le sel d'un mélange de deux molécules d'acide $\text{Az}(\text{OH})^2(\text{SO}^{\circ}\text{H})$ avec élimination d'une molécule d'eau. Ce composé prendrait naissance par le passage d'un courant d'acide sulfureux dans une

CHIM. An. Chem. Pharm. Lieb. 241-250-1887. — ⁽¹¹³⁷⁾ DIVERS et HAGA. Chem. N. 72-266 ; Ber. Chem. Gesell. 28-996-1895. — ⁽¹¹³⁸⁾ HANTZSCH. Ber. Chem. Gesell. 27-3264-1894. —

solution alcaline concentrée d'azotite de potassium jusqu'à prise en masse. Ni Claus (¹¹³⁹), ni Raschig (¹¹³⁶) n'ont pu obtenir le corps signalé, mais ils ont préparé le corps répondant à la formule écrite plus haut. La chaleur décompose le sel avec explosion et formation de vapeurs rouges.

Les sels de potassium des acides métasulfazinique et métasulfazotinique de Frémy paraissent être des sels de l'acide sulfazinique impur. Ces sels purs, en solution aqueuse, dégagent du protoxyde d'azote avec l'acide sulfurique; les solutions abandonnées, pendant quelques heures, se décomposent en donnant de l'hydroxylaminesulfonate de potassium :



qui, par décomposition, dégage de l'oxyde azotique.

Acide sulfazotinique $H^6Az^2S^4O^{14}$. — Il se prépare comme le corps précédent, mais en dissolvant la bouillie cristalline dans deux ou trois fois son poids d'eau bouillante, en prolongeant l'ébullition pendant quelques minutes et en laissant refroidir après filtration [Frémy (¹¹³⁹), Claus (¹¹³⁹)]. Le sel de potassium obtenu se sépare en belles tables rhomboïdales, incolores, transparentes, sans eau de cristallisation, stables même à 120°, solubles dans l'eau bouillante avec réaction alcaline. Quelque temps après, les cristaux deviennent opaques et acides; à 150° ou par l'action des acides concentrés, on obtient de l'oxyde azotique; distillé avec de la chaux sodée, ce corps dégage le tiers de son azote à l'état d'ammoniac. Les acides étendus le décomposent en donnant de l'acide sulfurique. La solution de ce sel, traitée par du peroxyde de plomb ou de l'oxyde d'argent vers 50°, se colore en bleu foncé en donnant naissance à la réaction : $K^2Az^2HS^4O^{14} + O = KOH + K^4Az^2S^4O^{14}$.

Acide oxysulfazotinique (acide sulfazilinique) $H^4Az^2S^4O^{14}$. — On vient de voir, ci-dessus, la préparation de son sel de potassium; la solution bleue de ce sel l'abandonne à l'état anhydre en cristaux d'un jaune vif; il est extrêmement instable. La solution bleue se décolore par addition d'une goutte d'acide, par l'action de la poussière, etc.; les cristaux jaunes s'altèrent avec la même facilité, sans cause apparente. Chauffés avec la chaux sodée, ils fournissent, en ammoniac, le sixième de leur azote total. Dans toutes les décompositions de ce sel, il se produit un nouveau composé sulfazoté d'après l'équation suivante :

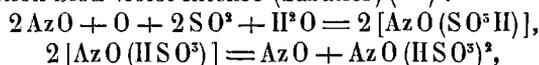


[Frémy (¹¹³⁹), Claus (¹¹³⁹), Raschig (¹¹³⁶)].

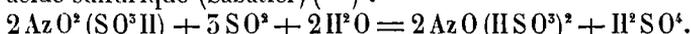
Acide trisulfoxyazoïque (acide métasulfazilinique) $AzO(SO^2H)^3 + H^2O$. — Le sel de potassium prend naissance dans la décomposition du sel précédent. Il cristallise en tables rhomboïdales, régulières, brillantes, incolores et transparentes, perdant facilement leur eau à 100°; c'est un corps assez stable, inaltérable par l'eau bouillante et qui, chauffé avec de la potasse solide, fournit le tiers de son azote à l'état d'ammoniac [Frémy (¹¹³⁹), Claus (¹¹³⁹), Raschig (¹¹³⁶)].

(¹¹³⁹) CLAUD. An. Chem. Pharm. Lieb. 158-52-75-194-205-1871; Ber. Chem. Gesell. 4-186-

Acide nitrosodisulfonique $\text{AzO}(\text{SO}^2\text{II})^2$. — Ce corps n'est connu qu'en solution et est préparé par le passage de volumes égaux de bioxyde d'azote et d'air dans une solution saturée d'acide sulfureux, dans l'acide sulfurique, étendu du quart de son volume d'eau et refroidie à 0° ; il se fait une solution bleu violet intense (Sabatier) ⁽¹¹⁴¹⁾ :



ou par le passage d'acide sulfureux dans une solution de nitrite de sodium dans l'acide sulfurique (Sabatier) ⁽¹¹⁴¹⁾ :



La solution se décompose successivement en acide sulfurique, acide sulfureux et bioxyde d'azote; agitée à l'air, elle se décompose promptement par oxydation en dégageant des vapeurs nitreuses et formant de l'acide nitrosulfurique.

Une oxydation analogue est produite par l'eau oxygénée, le chlorate de potassium, le chlore, le brome. L'iode, l'acide sulfureux sont sans action. L'acide agit sur certains oxydes métalliques et sur certains sels (Sabatier) ⁽¹¹⁴¹⁾. Cet acide correspond à l'acide oxysulfazotinique de Claus ⁽¹¹⁵⁰⁾.

ACIDE NITROSULFONIQUE $\text{AzO}^2\text{SO}^2\text{OII}$ ou $\text{AzO}^2\text{SO}^2\text{II}$

(sulfate acide de nitrosyle)

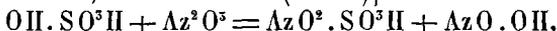
Ce composé a été observé d'abord par Clément et Desormes ⁽¹¹⁴²⁾ dans la préparation de l'acide sulfurique et dans les cristaux des chambres de plomb; il a été préparé pur par Davy. La formule en a été établie par Weber ⁽¹¹⁴³⁾ et la constitution par Michaelis et Schumann ⁽¹¹⁴⁴⁾.

PRÉPARATION. — Pour le préparer, on fait passer un courant d'acide sulfureux dans des vapeurs d'acide nitrique, en refroidissant jusqu'à formation d'une bouillie de cristaux qu'on sépare et qu'on sèche sur l'acide sulfurique (Weber) ⁽¹¹⁴³⁾; ou on mélange de l'acide sulfurique avec un excès de peroxyde d'azote Az^2O^4 , on lave la masse cristalline obtenue avec du peroxyde d'azote et l'on sèche dans le vide ou dans un courant d'air à 20° ou 30° [Gaultier ⁽¹¹⁴⁵⁾, Müller ⁽¹¹⁴⁶⁾]. Cette réaction est réversible (Lunge et Weintraub) ⁽¹¹⁴⁷⁾.

Ce corps se forme aussi par action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique concentré ou mieux en vapeur; par action de l'acide sulfureux sur l'oxyde azotique ou le peroxyde d'azote en l'absence d'eau (Davy); par l'acide sulfureux liquide et le peroxyde d'azote par addition d'un peu d'eau et de bioxyde d'azote (Gaultier de Claubry) ⁽¹¹⁴⁵⁾; par l'acide sulfureux sec et le peroxyde d'azote en présence d'acide sulfurique (We-

221-446-1871. — ⁽¹¹⁴¹⁾ P. SABATIER. C. R. **122**-1479-1537; **123**-255-1896. — ⁽¹¹⁴²⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ch. Ph. **59**-320-1806. — ⁽¹¹⁴³⁾ WEBER. J. prakt. Chem. **85**-423-1862; **100**-37-1867. — ⁽¹¹⁴⁴⁾ MICHAELIS et SCHUMANN. Ber. Chem. Gesell. **7**-1075-1874. — ⁽¹¹⁴⁵⁾ GAULTIER. An. Ch. Ph. **45**-234-1850. — ⁽¹¹⁴⁶⁾ MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **122**-1-1862. — ⁽¹¹⁴⁷⁾ LUNGE et WEINTRAUB. Z. angew. Chem. **7**-101-1894. — ⁽¹¹⁴⁸⁾ SESTINI. B. Soc. Ch. (2)-**10**-

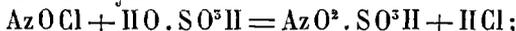
ber) ⁽¹¹⁴⁵⁾; par l'acide sulfureux liquide et l'acide nitrique (Sestini) ⁽¹¹⁴⁸⁾; par l'acide sulfureux humide et le peroxyde d'azote liquide (Gaultier) ⁽¹¹⁴⁵⁾; par l'acide sulfurique et le bioxyde d'azote (Bussy) ou l'acide azoteux [Winkler, Weltzien, Girard et Pabst ⁽¹¹⁴⁹⁻¹¹⁵¹⁾]:



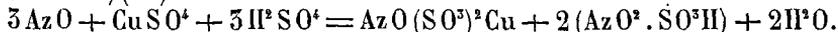
ou le peroxyde d'azote Az^2O^4 [Gay-Lussac ⁽¹¹⁵²⁾, A. Rose ⁽¹¹⁵³⁾, Müller ⁽¹¹⁴⁶⁾; Weber ⁽¹¹⁵⁴⁾]:



ou le chlorure de nitrosyle:



par l'anhydride sulfurique et l'acide nitrique [Doberciner ⁽¹¹⁵⁵⁾, Gaultier ⁽¹¹⁴⁵⁾, Kuhlmann]; par combustion d'une partie de soufre avec 2,5 à 3 parties de salpêtre en présence d'air humide (Reinsch) ⁽¹¹⁵⁷⁾. Il se forme enfin à côté du composé précédent par action du bioxyde d'azote, sur une solution de sulfate de cuivre dans l'acide sulfurique concentré (Sabatier) ⁽¹¹⁵⁸⁾:



PROPRIÉTÉS. — Cet acide se présente en prismes quadratiques ou rhombiques [Gay-Lussac ⁽¹¹⁵²⁾, Müller ⁽¹¹⁴⁶⁾], en forme de plumes ou de feuillets ou masse cristalline grenue, blanche, transparente; fond à 75° en donnant des vapeurs rouges (Weltzien) ⁽¹¹⁵⁰⁾; se décompose en S^2O^5 (AzO^2)² + II^2O . Voir aussi Provostaye ⁽¹¹⁵⁹⁾. La dissolution dans l'eau produit un dégagement de chaleur et une décomposition en bioxyde d'azote et acide sulfurique; le dégagement du premier gaz s'accroît encore en chauffant (Frémy) ⁽¹¹⁶⁰⁾. La solution froide renferme de l'acide azoteux seul [A. Rose ⁽¹¹⁵³⁾, Thomson], ou un mélange d'acides azoteux et azotique (Gaultier) ⁽¹¹⁴⁵⁾. Soluble dans l'acide sulfurique surtout concentré sans changement (Müller) ⁽¹¹⁴⁶⁾, la solution peut être distillée (Weber) ⁽¹¹⁵⁴⁾; le passage d'acide sulfureux sec provoque une décomposition partielle; l'addition d'eau dégage des vapeurs rouges; l'action de l'acide sulfureux décompose le corps avec dégagement de protoxyde d'azote Az^2O (Frémy) ⁽¹¹⁶⁰⁾. Le perchlorure de phosphore donne la réaction (Michaelis et Schumann) ⁽¹¹⁴⁴⁾:



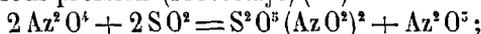
Les chlorure et bromure de sodium donnent des chlorure et bromure de nitrosyle AzOCl et AzOBr . Ces dernières réactions sont intéressantes au point de vue de la constitution de l'acide nitrosulfonique.

La réduction du nitrosulfate de potassium par l'amalgame de sodium donne naissance à de l'hypoazotite, à du protoxyde d'azote Az^2O , à de

226-1868. — ⁽¹¹⁴⁹⁾ WINKLER. Jahrb. Techn. 715-1869. — ⁽¹¹⁵⁰⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-213-1860. — ⁽¹¹⁵¹⁾ GIRARD et PABST. B. Soc. Ch. (2)-30-531-1878. — ⁽¹¹⁵²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 1-394-1816. — ⁽¹¹⁵³⁾ A. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 50-161-1840. — ⁽¹¹⁵⁴⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 123-341-1864; 127-543-1866; 130-277-1867. — ⁽¹¹⁵⁵⁾ DOBERCINER. J. Chem. Ph. Schweig. 8-259-1815. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ REINSCH. Jahrb. pr. Pharm. 23-147-1851. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ SABATIER. C. R. 123-255-1896. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ PROVOSTAYE. An. Ch. Ph. 73-362-1840. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ FRÉMY. C. R. 70-61-1870. — ⁽¹¹⁶¹⁾ DIVERS et HAGA. Chem. N. 74-

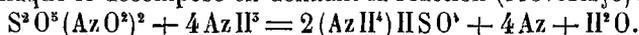
l'hydrazine, de l'ammoniac, de l'azote, du sulfite, du sulfate et de l'amidosulfate (Divers et Haga) ⁽¹¹⁶¹⁾.

Anhydride nitrosulfonique $S^2O^5(AzO^2)^2$. — Ce composé se prépare par action du bioxyde d'azote sec sur l'anhydride sulfurique [H. Rose ⁽¹¹⁶²⁾, Kuhlmann, Brüning ⁽¹¹⁶⁴⁾] : $2AzO + 5SO^2 = Az^2O^5 \cdot 2SO^5 + SO^2$; il se forme aussi par action du peroxyde d'azote sur l'acide sulfureux liquide sous pression (Provostaye) ⁽¹¹⁸⁰⁾ :



par passage de ces deux mêmes gaz dans un tube chauffé au rouge; par chauffage de l'anhydride oxynitrosulfonique (Weber); par passage d'un courant d'induction à travers un mélange d'azote, d'oxygène et d'acide sulfureux secs, ce dernier pouvant être remplacé par l'anhydride sulfurique (Morren) ⁽¹¹⁶⁶⁾; ou à travers un mélange de vapeurs de soufre et de protoxyde ou de bioxyde d'azote (Chevrier).

Masse cristalline blanche, dure; prismes quadratiques droits, densité 2,14 (Provostaye) ⁽¹¹⁵⁹⁾; ce corps fond à 217° (Brüning) ⁽¹¹⁶⁴⁾, n'est complètement fondu qu'à 230° (Provostaye) ⁽¹¹⁵⁹⁾ en fonçant de couleur et en devenant jaune rougeâtre; distille à 360° sans décomposition. Décomposable par l'eau avec dégagement de bioxyde d'azote et formation d'acides nitrique et sulfurique [Brüning ⁽¹¹⁶⁴⁾, Weber]; soluble dans l'acide sulfurique à chaud, d'après Provostaye ⁽¹¹⁵⁹⁾, et même à froid, d'après Rose ⁽¹¹⁶²⁾; la solution dépose le corps $AzO^2 \cdot SO^2$ II. La baryte sèche n'agit qu'à chaud en donnant du sulfate de baryum et un dégagement de vapeurs rutilantes; l'ammoniac le décompose en donnant la réaction (Provostaye) ⁽¹¹⁵⁹⁾ :



Acide nitrosulfurique $Az^2O^5 \cdot 4SO^2 \cdot 3H^2O$. — Il se fait par l'action prolongée de vapeurs d'anhydride sulfurique sur l'acide nitrique concentré. On purifie le corps obtenu par redissolution à chaud dans l'acide nitrique étendu et cristallisation sur l'acide sulfurique. Cristaux blancs, très brillants, qui, par la chaleur, donnent des vapeurs brunes et un sublimé d'acide nitrosulfurique $AzO^2 \cdot SO^2$ II; soluble dans l'eau avec formation d'acides nitrique et sulfurique (Weber) ⁽¹¹⁶⁷⁾.

Acide hyponitrosulfurique $Az^2O^4 \cdot 2SO^2$. — Par l'action de vapeurs d'acide hypoazotique sur l'anhydride sulfurique à chaud, on obtient une masse blanche, cristalline, fusible, qui se décompose par la chaleur en oxygène et anhydride nitrosulfonique $S^2O^5(AzO^2)^2$ (Weber).

Sulfate neutre d'hydroxylamine $AzH^2(OH)^2 \cdot SO^4$. — Il s'obtient par évaporation du chlorhydrate d'hydroxylamine avec la quantité calculée d'acide sulfurique [Preibisch ⁽¹¹⁶⁸⁾, Graham Otto ⁽¹¹⁶⁹⁾], ou en trai-

269-1896. — ⁽¹¹⁶²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 47-605-1839. — ⁽¹¹⁶⁴⁾ BRÜNING. An. Chem. Pharm. Lieb. 98-377-1856. — ⁽¹¹⁶⁶⁾ MORREN. An. Ch. Ph. (4)-4-295-1865. — ⁽¹¹⁶⁷⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 142-602-1871. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ PREIBISCH. J. prakt. Chem. (2)-7-480-1873;

tant l'azotite de sodium par le bisulfite de soude à une température inférieure à 0°; il se forme un sel de sodium de l'acide hydroxylamine disulfonique qu'on chauffe pendant 2 jours à 90°-95° et qui se décompose en sulfate d'hydroxylamine et acide sulfurique; on filtre le sulfate de sodium formé après neutralisation et la solution cristallise (Divers et Haga)⁽¹¹⁷⁰⁾; Gros prismes monocliniques (Lang)⁽¹¹⁷¹⁾ ou tricliniques (Dathe); fondant en se décomposant à 170° (Lossen), à 140° (Preibisch)⁽¹¹⁶⁸⁾; ce corps est précipitable par l'alcool de ses solutions aqueuses. Il forme des aluns avec les sulfates d'aluminium, de fer, de chrome, un sel double $MgSO^4[AzH^5(OH)]^2SO^4 + 6H^2O$ avec le sulfate de magnésium.

Chaleur de formation	$Az^2 + H^8 + S + O^6$	=	+ 280 200 cal.
— neutralisation	$AzH^2(OH) + 1/2 SO^4H^2$	=	+ 10 790 cal.
— dissolution			- 500 000 cal.

(Berthelot, Thomsen.)

Sulfate acide d'hydroxylamine $AzH^5O.H^2SO^4$. — Il prend naissance en chauffant le chlorhydrate avec la quantité calculée d'acide sulfurique. Cristaux prismatiques (Divers)⁽¹¹⁷²⁾.

Amidosulfonate d'hydroxylamine $AzH^5O.AzH^2SO^4H$. — Il s'obtient par décomposition de l'amidosulfonate de baryum par le sulfate d'hydroxylamine. Isomère avec l'oxyamidosulfonate d'ammonium $AzH(OH)SO^4AzH^4$ et avec le sulfate d'hydrazine $Az^2H^4.H^2SO^4$ (Sabanejew)⁽¹¹⁷³⁾.

Dithionate d'hydroxylamine $(AzH^5O)^2.H^2S^2O^6$. — Il se prépare par le dithionate de baryum et le sulfate d'hydroxylamine. Masse cristalline ou gros cristaux; la solution se décompose par la chaleur. A 120°, il se dégage de l'acide sulfureux et il se fait du sulfate d'hydroxylamine. Isomère avec le persulfate d'ammonium $(AzH^5)^2H^2S^2O^8$ (Sabanejew)⁽¹¹⁷³⁾.

Sulfite d'hydrazine $(Az^2H^4)^2H^2SO^5$. — Il se forme par neutralisation de la solution aqueuse de pyrosulfite avec l'hydrate d'hydrazine et concentration sur l'acide sulfurique. Aiguilles soyeuses.

Pyrosulfite d'hydrazine $(Az^2H^4)^2H^2S^2O^5$. — Ce corps prend naissance par le passage d'acide sulfureux dans une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine et peut être isolé par cristallisation dans le vide, ou par concentration dans une atmosphère d'acide sulfureux, ou enfin par précipitation au moyen de l'alcool [Speransky, Sabanejew⁽¹¹⁷⁴⁾].

Sulfate d'hydrazine $Az^2H^4.H^2SO^4$. — Les préparations ont été données à l'article hydrazine.

Il cristallise anhydre en tables épaisses, vitreuses, à deux axes optiques ou en longs prismes déliés du système rhombique. Densité : 1,578; ce corps est peu soluble dans l'eau froide (100 p. d'eau à 22° en dissol-

8-316-1874. — ⁽¹¹⁶⁹⁾ GRAHAM OTTO. II-125-1881. — ⁽¹¹⁷⁰⁾ DIVERS et HAGA. Chem. N. 74-269-1896. — ⁽¹¹⁷¹⁾ LANG. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 6-226. — ⁽¹¹⁷²⁾ DIVERS. J. Chem. Soc. 67-226-1895. — ⁽¹¹⁷³⁾ SABANEJEV. Z. anorg. Chem. 17-480-1898. — ⁽¹¹⁷⁴⁾ SABANEJEV.

vent 3 p. 055), facilement soluble dans l'eau chaude. Fond à 254° avec dégagement gazeux; chauffé rapidement, il fond, puis se décompose avec explosion; par un chauffage ménagé et prolongé, il donne du sulfite d'ammonium, de l'hydrogène sulfuré et beaucoup de soufre. C'est sous cette forme qu'on précipite habituellement l'hydrazine, à cause de la faible solubilité de ce sel. [Curtius et Jay⁽¹¹⁷⁵⁾, Curtius et Schulz⁽¹¹⁷⁶⁾].

Chaleur de formation à partir des éléments $+ 221\ 100$ cal.
 — dissolution pour $Az^2 II^2. II SO^2 + aq.$ $= - 8\ 527$ cal.
 [Bach⁽¹¹⁷⁷⁾, Berthelot et Matignon⁽¹¹⁷⁸⁾].

Semi-sulfate d'hydrazine $(Az^2 II^2)^2. SO^2 II^2$. — Ce composé est obtenu en évaporant de l'acide sulfurique neutralisé par l'hydrazine et en concentrant dans le vide (Curtius)⁽¹¹⁷⁹⁾.

Grandes tables plates anisotropes, anhydres, à éclat vitreux, fusibles à 85°, à réaction neutre, extrêmement déliquescentes à l'air, presque insolubles dans l'alcool qui précipite ce corps sous forme huileuse de ses solutions aqueuses, cette huile cristallisant par amorçage ou par frictions.

Dithionate d'hydrazine primaire $Az^2 II^4. II^2 S^2 O^6$. — Ce corps se prépare par double décomposition entre le sulfate d'hydrazine et le dithionate de baryum. Prismes peu solubles dans l'eau, se décomposant avec dégagement d'acide sulfuroux; il est stable au contraire en solution aqueuse. C'est un polymère de l'acide amidosulfonique.

Dithionate d'hydrazine secondaire $(Az^2 II^4)^2. II^2 S^2 O^6$. — On l'obtient par double décomposition entre le sulfate (obtenu par neutralisation de l'hydrate d'hydrazine) et le sel de baryum. Gros cristaux stables, caractéristiques (Sabanejew)⁽¹¹⁷⁴⁾.

Amidosulfonate d'hydrazine neutre $Az II^2. S O^2 II. Az^3 II^4$. — Il a été préparé par double décomposition entre le sulfate neutre et l'amidosulfonate de baryum. Corps cristallin, peu soluble dans l'eau. Le sel acide n'a pas été isolé (Sabanejew)⁽¹¹⁷⁴⁾.

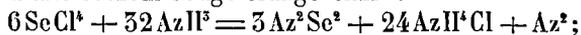
Chlorure nitrosulfonique $Az O^2. SO^2. Cl$. — On l'obtient par l'action du chlorure de nitrosyle $Az O Cl$ sur l'anhydride sulfurique en refroidissant pour modérer la réaction, puis en chauffant ensuite à fusion (Weber)⁽¹¹⁸⁰⁾.

Masse cristalline, blanche, feuilletée, ressemblant à de l'acide stéarique; fond en se décomposant partiellement en ses éléments qui se recombinaient par refroidissement; décomposable à l'air humide en acides sulfurique, chlorhydrique et azoteux; soluble dans l'acide sulfurique fumant sans décomposition et dans l'acide sulfurique monohydraté avec formation du corps $II O. SO^2. Cl$ (Weber).

Z. anorg. Chem. 20-21-1899. — ⁽¹¹⁷⁵⁾ CURTIUS et JAY. Ber. Chem. Gesell. 23-740-1890; J. prakt. Chem. (2)-39-27-1889. — ⁽¹¹⁷⁶⁾ CURTIUS et SCHULZ. J. prakt. Chem. (2)-42-532-1890. — ⁽¹¹⁷⁷⁾ BACH. Z. ph. Chem. 9-241-1892. — ⁽¹¹⁷⁸⁾ BERTHELOT et C. MATIGNON. C. R. 113-672-1891. — ⁽¹¹⁷⁹⁾ CURTIUS. J. prakt. Chem. (2)-44-101-1891. — ⁽¹¹⁸¹⁾ ESPENSCHIED. An. Chem.

Sélénium d'azote. Az^2Se^2 . — Ce composé a été obtenu par Wöhler en 1859 et par Espenschied ⁽¹¹⁸¹⁾; son étude détaillée a été reprise par Verneuil ⁽¹¹⁸²⁾.

Il a été préparé en saturant, par le gaz ammoniac, du perchlore de sélénium fortement refroidi (Wöhler, Espenschied); ou mieux, en dirigeant du gaz ammoniac sec dans une solution sulfocarbonique à 1 pour 100 de perchlore de sélénium (Verneuil) jusqu'à ce que la liqueur dépose des flocons d'une couleur rouge orangé clair :



on filtre, on presse, on dessèche dans un courant d'air. On lave à l'eau pour enlever le chlorure d'ammonium et l'on purifie le sélénium par le sulfure de carbone bouillant.

Ce corps constitue une poudre amorphe, rouge orangé, insoluble et inaltérable dans l'eau, l'alcool, l'éther, un peu soluble dans le sulfure de carbone, le benzène et l'acide acétique cristallisable. Verneuil l'a obtenu sous forme de cristaux de couleur jaune par transparence et rouge foncé par réflexion. A l'état sec, un léger choc suffit pour le faire détoner violemment avec formation d'un nuage de sélénium rouge; par la chaleur, il détone à 200° (Espenschied), à 250° (Verneuil); il déflagre aussi dans le chlore ou l'acide chlorhydrique secs. Il est décomposable par la potasse en donnant du sélénite de potassium, de l'ammoniaque et du sélénium libre; et par l'acide chlorhydrique en subissant une décomposition analogue (Verneuil). Sa chaleur de formation est de — 42300^{cal} (Berthelot et Vieille) ⁽¹¹⁸³⁾.

ALEXANDRE HÉBERT,

Chef adjoint des Travaux chimiques à l'École Centrale.

Pharm. Lieb. 113-101-1860. — ⁽¹¹⁸²⁾ VERNEUIL. B. Soc. Ch. (2)-38-548-1882 et An. Ch. Ph. (6)-9-289-1886. — ⁽¹¹⁸³⁾ BERTHELOT et VIEILLE. C. R. 96-213-1883.

[A. HÉBERT.]

AIR ATMOSPHÉRIQUE

État naturel. — L'air atmosphérique constitue l'enveloppe gazeuse qui entoure notre planète et à laquelle les physiciens et les astronomes ont assigné des épaisseurs très différentes, d'ailleurs encore discutées, mais qui ne sont, en tous cas, que de faibles fractions du rayon de notre globe. Cet air existe naturellement à un état modifié plus ou moins profondément par les phénomènes physiques (chaleur, diffusion, électricité, solubilité) ou chimiques (oxydation, combustion, respiration, production de gaz étrangers) dans tous les milieux minéraux, végétaux ou animaux dans lesquels cet air peut pénétrer.

Historique. — L'air, qui constituait un des quatre éléments des anciens, était considéré par eux comme impondérable. Sa nature physique a été établie au milieu du xvii^e siècle par les travaux de Galilée, de Torricelli, de Pascal qui montrèrent que l'air est pesant. Sa nature chimique a été entrevue vers la même époque par Jean Rey, Van Helmont, puis par Mayow (1674). Le premier constata l'augmentation de poids des métaux par la calcination à l'air; le second montra qu'une partie de l'air intervient pendant la combustion. Mayow perfectionna cette manière de voir et l'étendit même à la respiration. Priestley différencia ces deux parties atmosphériques sous les noms d'air déphlogistiqué (oxygène) et phlogistiqué (azote) et Lavoisier leur donna les noms actuellement adoptés. C'est ce savant qui, en 1775, fit voir par l'analyse et par une synthèse, en chauffant du mercure dans un volume déterminé d'air, que ce dernier était formé de deux gaz. Presque à la même époque, Scheele faisait aussi l'analyse de l'air en isolant la partie irrespirable par l'absorption de l'oxygène au moyen du sulfure de potassium; Priestley et Cavendish, en absorbant l'oxygène par le bioxyde d'azote, déterminèrent également la composition grossière de l'atmosphère. Enfin Davy, Berthollet, de Marty, de Beddoez, de Humboldt et Gay-Lussac effectuèrent cette analyse dans différentes conditions.

Depuis, divers éléments ou composés ont été trouvés dans l'air : vapeur d'eau (Lavoisier, Regnault); acide carbonique (de Saussure, Thénard, Boussingault, Boussingault et Lœwy); hydrogène et carbures d'hydrogène, oxyde de carbone (Boussingault, Verver, A. Gautier, Dewar); ammoniac (Schœnbein); ozone (Schœnbein, Marignac, Frémy et Edin. Becquerel); composés oxygénés de l'azote (Liebig, Schœnbein); iode (Chatin, Péligot, Bouis, A. Gautier); particules salines diverses (Gernez); substances organiques ou organisées diverses (Pasteur, Miquel); alcool (Müntz); hydrogène sulfuré et acide sulfureux, etc. (Voir plus loin.)

Enfin, en dehors de ces corps, on a dans ces dernières années découvert, dans l'atmosphère, la présence de nouveaux éléments existant d'une façon normale et que leur inactivité avait empêché jusqu'alors de caractériser; ce sont l'hélium, l'argon, le krypton, le xénon, le néon (Voir p. 686) (Rayleigh et Ramsay, Ramsay, Dewar).

Propriétés physiques. — **Air gazeux.** — L'air est un gaz transparent, invisible, inodore, insipide, pesant, compressible et parfaitement élastique. La présence des substances étrangères signalées modifie naturellement la plupart des propriétés physiques de l'air; mais, à l'état normal, il présente les caractères suivants :

1 litre d'air pur et sec pèse à 0° et sous 760 millimètres de pression : 1^{er}, 2995 (Dumas et Boussingault); 1^{er}, 299075 (Biot et Arago); 1^{er}, 2932 (Regnault); 1^{er}, 2936548 (Lasch) ⁽¹⁾; 1^{er}, 293606 (Kohlrausch) ⁽²⁾; 1^{er}, 293425 (Kohlrausch); 1^{er}, 29515 à Paris (Leduc) ⁽³⁾. Voir aussi Broch ⁽⁴⁾. Sa densité par rapport à l'hydrogène est de 14,458; par rapport à l'eau à 4° de 1/773; par rapport au mercure à 0° de 1/10515,5 pour Paris.

Les physiciens rapportent, le plus souvent, à la densité de l'air, prise pour unité, la densité des différents gaz.

La compressibilité et l'élasticité ont été déterminées dans un grand nombre de conditions diverses. Sous de faibles pressions, Amagat a trouvé que l'air suivait encore la loi de Mariotte ⁽⁵⁾, même à des températures élevées depuis 100 jusqu'à 500° entre 1 et 8 atmosphères ⁽⁶⁾. Mendeleef et Kirpitschew arrivent à des conclusions contraires ⁽⁷⁾. L'air, à l'état de gaz raréfié, suit également la loi de Mariotte (Amagat) ⁽⁸⁾. La détermination de la compressibilité de l'air à haute pression a donné les résultats suivants : la valeur PV a présenté les valeurs ci-dessous : A 60 atmosphères 1,0131; à 80 atmosphères 1,0118; à 200 atmosphères 0,9990; à 705 atmosphères 0,6660, en présentant un maximum vers 80 atmosphères, la loi de Mariotte ne se vérifiant pas à des pressions un peu élevées (Cailletet) ⁽⁹⁾. A de très fortes pressions, la compressibilité est devenue de l'ordre de grandeur de celle des liquides. Un volume d'air égal à l'unité est devenu

à 750 atmosphères. . .	0,002200	à 2000 atmosphères. . .	0,001566
1000 — . . .	0,001974	3000 — . . .	0,001401

Cette compressibilité augmente avec la température (Amagat) ⁽¹⁰⁾. Voir à ce sujet Natterer ⁽¹¹⁾, Hemilian Mendeleef et Bogusky ⁽¹²⁾.

Coefficient de dilatation : $\alpha = 0,00367$ sous pression normale (Amagat)

⁽¹⁾ LASCH. Chem. Centr. Bl. 148-1852. — ⁽²⁾ KOHLRAUSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 98-178-1836. — ⁽³⁾ LEDUC. C. R. 117-1072-1893. — ⁽⁴⁾ BROCH. An. Ph. Chem. Pogg. B. (2)-5-553-1881. — ⁽⁵⁾ AMAGAT. C. R. 82-914-1876. — ⁽⁶⁾ AMAGAT. C. R. 75-479-1872; 93-306-1881. — ⁽⁷⁾ MENDELEEF et KIRPITSCHEW. Ber. Chem. Gesell. 7-486-1874. — ⁽⁸⁾ AMAGAT. C. R. 95-281-1882. — ⁽⁹⁾ CAILLETET. C. R. 70-1151-1870. — ⁽¹⁰⁾ AMAGAT. C. R. 107-522-1888. — ⁽¹¹⁾ NATTERER. Jahrschb. 59-1851; 87-1854. — ⁽¹²⁾ HEMILIAN MENDELEEF et BOGUSKY. Ber. Chem.

gat) ⁽⁴³⁾; $\alpha = 0,0056677$ sous pression normale (Jolly) ⁽⁴⁴⁾; $\alpha = 0,0056845$ sous pression normale (Mendeleef et Kajander) ⁽⁴⁵⁾.

Il est aussi grand entre 3 et 5 atmosphères qu'à une atmosphère (Cazin) ⁽⁴⁶⁾.

Le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant est $\frac{C^p}{C^v} = 1,41$ [Jamin et Richard ⁽⁴⁷⁾, Moon ⁽⁴⁸⁾]; 1,4053 (Röntgen) ⁽⁴⁹⁾; 1,407 à 1,401 (Cazin) ⁽²⁰⁾; 1,597 (Amagat) ⁽²¹⁾; 1,40526 à 0° et 1,40289 à 100° (Wüllner) ⁽²³⁾; 1,4062 (Müller) ⁽²⁵⁾.

Voir aussi Boltzmann ⁽²⁴⁾, Kohlrausch ⁽²⁵⁾, Kurz ⁽²⁶⁾, Witte ⁽²⁷⁾. L'air serait parfaitement diathermane selon Tyndall ⁽²⁸⁾, tandis qu'il absorberait une partie de la chaleur rayonnante d'après d'autres auteurs [Buff ⁽²⁹⁾, Max Gregor ⁽³⁰⁾].

Vu sous une grande épaisseur, l'atmosphère revêt une couleur bleue qu'on attribue à l'ozone qui y est contenu; l'examen du spectre ultraviolet de cette dernière substance montre une relation avec une partie du spectre solaire (Hartley); le spectre d'absorption de l'atmosphère semble dû en partie à l'ozone. Sur la polarisation et la fluorescence de l'atmosphère, voir Soret et Lallemand ⁽³¹⁾; sur le spectre d'absorption, voir Egoroff ⁽³²⁾, Becquerel ⁽³⁴⁾, Janssen ⁽³⁵⁾; sur le spectre de bandes, voir Wüllner ⁽³⁶⁾, Goldstein ⁽³⁷⁾.

Le coefficient de rupture à 0° et sous 760 millimètres pour les lignes A, D, F, H, de Fraunhofer prend les valeurs : 1,00029286; 1,00029470; 1,00029685; 1,00050026 (Ketterer) ⁽³⁸⁾. Voir aussi Lang ⁽³⁹⁾, Montigny ⁽⁴⁰⁾.

Sur la formule de dispersion, voir Mascart ⁽⁴¹⁾, $B = 0,0058$.

Constante diélectrique : 1,00075² (Ayrton et Perry) ⁽⁴²⁾; 1,000259² (Boltzmann) ⁽⁴³⁾; 1,000293² (Klemencie).

Polarisation rotatoire magnétique : Rotation magnétique pour la raie D = 6,48. Indice de réfraction : 1,0002936 (Becquerel) ⁽⁴⁵⁾. Voir aussi Kundt et Röntgen ⁽⁴⁶⁾.

Gesell. 9-1512-1876. — ⁽⁴³⁾ AMAGAT. C. R. 74-1299-1872. — ⁽⁴⁴⁾ JOLLY. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelb. 82-1874. — ⁽⁴⁵⁾ MENDELEEF et KAJANDER. C. R. 82-450-1876. — ⁽⁴⁶⁾ CAZIN. An. Ch. Ph. (4)-20-251-1870. — ⁽⁴⁷⁾ JAMIN et RICHARD. C. R. 71-356-1870. — ⁽⁴⁸⁾ MOON. Ph. Mag. (5)-18-372-1884. — ⁽⁴⁹⁾ RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 148-580-1875. — ⁽²⁰⁾ CAZIN. Jahresb. 56-1870. — ⁽²¹⁾ AMAGAT. C. R. 77-1325-1875. — ⁽²²⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-4-321-1878. — ⁽²³⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-18-309-1883. — ⁽²⁴⁾ BOLTZMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 140-254-1870. — ⁽²⁵⁾ KOHLRAUSCH. Jahresb. 88-1869. — ⁽²⁶⁾ KURZ. Jahresb. 91-1869. — ⁽²⁷⁾ WITTE. Jahresb. 91-1869. — ⁽²⁸⁾ TYNDALL. Proc. Roy. Soc. 30-10-1863. — ⁽²⁹⁾ BUFF. Jahresb. 79-1876. — ⁽³⁰⁾ MAX GREGOR. An. Ph. Chem. Pogg. B. (2)-8-504-1884. — ⁽³¹⁾ LALLEMAND. C. R. 75-707-1872. — ⁽³²⁾ EGOROFF. C. R. 93-788-1881; 95-447-1882. — ⁽³⁴⁾ BECQUEREL. C. R. 96-1215-1885. — ⁽³⁵⁾ JANSSEN. C. R. 101-649-1885. — ⁽³⁶⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 147-321-1872. — ⁽³⁷⁾ GOLDSTEIN. Sitz. Akad. Wien. (2)-84-693-1877. — ⁽³⁸⁾ KETTERER. An. Ph. Chem. Pogg. 124-390-1865. — ⁽³⁹⁾ LANG. Sitz. Akad. Wien. (2)-69-451-1874. — ⁽⁴⁰⁾ MONTIGNY. Jahresb. 122-1868. — ⁽⁴¹⁾ MASCART. C. R. 78-679-1874. — ⁽⁴²⁾ AYRTON et PERRY. Jahresb. 147-1878. — ⁽⁴³⁾ BOLTZMANN. Sitz. Akad. Wien. (2)-69-795-1874. — ⁽⁴⁵⁾ BECQUEREL. C. R. 90-1407-1880. — ⁽⁴⁶⁾ KUNDT et RÖNTGEN. An. Phys. Chem. Pogg. (2)-10-257-1880. — ⁽⁴⁷⁾ PETERSON et SONDEN. Ber. Chem. Gesell. 22-1439-1889. —

Solubilité dans 1 litre d'eau, d'après Petterson et Sonden⁽⁴⁷⁾.

	à 0°	+ 6°	6°,32	9°,18	13°,70	14°,10
Az.	19,53	16,34	16,60	15,58	14,16	14,16
O.	10,01	8,25	8,39	7,90	7,14	7,05
Rapport $\frac{O}{Az+O} \times 100 = 33,88$		33,60	33,55	33,60	33,51	33,24

L. W. Winkler⁽⁴⁸⁾ a trouvé des valeurs analogues.

Bunsen a trouvé à 0°

Az.	16,1
O.	8,6
$\frac{O}{Az+O} \times 100$	34,91

Voir aussi Humbolt et Gay-Lussac⁽⁴⁹⁾, Bischof⁽⁵⁰⁾, Lampadius⁽⁵¹⁾, Bous-singault, Schlagintweit⁽⁵²⁾.

Sur l'absorption par les corps solides et les charbons végétaux, voir Chappuis⁽⁵⁴⁾, Kayser⁽⁵⁵⁾, Joulin⁽⁵⁶⁾.

Air liquide et air solide. — En comprimant de l'air sec et privé d'acide carbonique à 255 atmosphères dans son appareil, le haut du tube étant refroidi par du protoxyde d'azote, Cailletet⁽⁵⁷⁾ a vu se produire des filets liquides; en poussant la pression à 310 atmosphères, le mercure du tube s'est recouvert de givre dû, sans doute, à l'air congelé. Voir aussi Dewar⁽⁵⁸⁾. L'oxygène et l'azote ne se liquéfient pas simultanément et l'air liquéfié présente une couche supérieure ne renfermant que 18 pour 100 d'oxygène (Wroblewski)⁽⁵⁹⁾.

Densité de l'air liquide à -146° : 0,6. Voir aussi Ladenburg et Krugel⁽⁶⁰⁾.

Point d'ébullition de l'air liquide : $-192^{\circ},2$ (Wroblewski)⁽⁵⁹⁾.

Voir aussi Olszewski⁽⁶¹⁾.

L'air liquide montre le spectre d'absorption de l'oxygène (Olszewski)⁽⁶²⁾, Liveing et Dewar⁽⁶³⁾.

Les appareils, graduellement perfectionnés par Cailletet, par Olszewski et par Dewar pour la liquéfaction de l'air, se composaient de trois machines à froid par évaporation employant des liquides de plus en plus volatils : acide carbonique, éthylène, oxygène. Linde⁽⁶⁴⁾, dans le même but, a repris le principe de la détente de Cailletet en accumulant les effets de cette détente continue et en ne laissant pas revenir l'air comprimé jusqu'à la pression atmosphérique; il a pu obtenir ainsi de grandes quantités d'air liquide. L'appareil de Hampson est fondé sur le même principe.

(48) L. W. WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 1888-2845; 1889-1764. — (49) HUMBOLT et GAY-LUSSAC. J. phys. 60-129. — (50) BISCHOF. J. Chem. Ph. Schweig. 37-133-1825. — (51) LAMPADIUS. J. prakt. Chem. 10-78-1837. — (52) SCHLAGINTWEIT. An. Ph. Chem. Pogg. 80-177-1850. — (54) CHAPPUIS. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-8-1672-1879. — (55) KAYSER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-12-526-1881. — (56) JOULIN. Jahresb. 66-1880. — (57) CAILLETET. C. R. 86-97-1878. — (58) DEWAR. Ph. Mag. (5)-18-210-1884. — (59) WROBLEWSKI. Monatsh. Chem. 6-621-1885; C. R. 98-982-1884. — (60) LADENBURG et KRUGEL. Ber. Chem. Gesell. 32-1415-1900. — (61) OLSZEWSKI. C. R. 99-184-1884; 101-258-1885. — (62) OLSZEWSKI. Monatsh. Chem. 8-73-1887. — (63) LIVEING et DEWAR. C. R. 121-162-1895. — (64) LINDE. Ber. Chem. Gesell. 32-925-1900.

La conservation de l'air liquéfié peut être assurée pendant un temps assez long, en le recueillant dans des vases à double enveloppe, dans laquelle on a fait le vide de Crookes [Dewar]⁽⁶⁶⁾, d'Arsonval⁽⁶⁷⁾].

On peut obtenir l'air à l'état solide par évaporation rapide à basse pression de l'air liquéfié (Dewar).

Propriétés chimiques et physiologiques. — L'air normal présente les mêmes propriétés chimiques que l'oxygène, mais à un bien moindre degré, ce corps étant dilué dans une grande quantité d'autres gaz. Nous ne reviendrons pas sur ces propriétés qui ont été décrites à l'article Oxygène.

On peut en dire autant au sujet des propriétés physiologiques de l'air. L'oxygène, qui y est contenu, sert à la respiration de tous les êtres vivants : animaux ou plantes, qui le transforment en acide carbonique. Le gaz carbonique, renfermé dans l'atmosphère, est utilisé par les végétaux chlorophylliens pour assimiler le carbone, tandis que l'oxygène est éliminé et rendu à la circulation générale.

Composition et analyse. — La première analyse de l'air a été faite par Lavoisier qui compléta magistralement son expérience par la synthèse⁽⁶⁸⁾. Nous n'insisterons pas sur cette expérience classique.

Les analyses de l'air ont été effectuées ensuite par voie eudiométrique [Regnault Leduc⁽⁶⁹⁾] ou par pesée [Dumas et Boussingault⁽⁷⁰⁾], Lewy, Stas, Marignac], et ont conduit aux résultats centésimaux suivants :

	EN VOLUME.		EN POIDS.	
	Oxygène.	Azote.	Oxygène.	Azote.
Regnault.	20,93	79,07	23,15	76,87
Dumas et Boussingault. . .	20,80	79,20	23,00	77,00
Lewy.	»	»	22,998	77,002
Stas.	»	»	23,100	76,900
Marignac.	»	»	22,990	77,010
Leduc.	21,00	79,00	23,20	76,80

Dans ces analyses, on a négligé volontairement les quantités très faibles de vapeur d'eau, d'acide carbonique et des autres corps que renferme l'air.

Dans le résidu non oxygéné, qui était jusqu'alors considéré comme azote, Rayleigh et Ramsay⁽⁷¹⁾, puis Ramsay et Travers⁽⁷²⁾ ont découvert la présence de nouveaux éléments normaux qui n'existent qu'en faible proportion et qui souillaient cet azote. C'est en se basant sur les différences de densités de l'azote pur obtenu par réaction chimique et de l'azote extrait de l'air atmosphérique que l'on a pu déceler ces éléments; nous renverrons, pour ce sujet spécial, à l'article Azote. L'existence de ces gaz avait du reste été déjà soupçonnée par Cavendish⁽⁷³⁾.

En partant de l'air purifié, débarrassé de toutes ses impuretés par

— (66) DEWAR. Chem. N. 69-29-1894; 71-192-1895. — (67) D'ARSONVAL. C. R. 126-1683-1898. — (68) LAVOISIER. Euvres. 1-56 de 1864. — (69) LEDUC. C. R. 123-805-1896. — (70) DUMAS et BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. 3-257-1841. — (71) RAYLEIGH et RAMSAY. Proc. Roy. Soc. 31 janvier 1895. — (72) RAMSAY et TRAVERS. Chem. N. 78-154-1898; C. R. 126-1762-

différents réactifs ou absorbants, on peut isoler les nouveaux corps par le procédé suivant : On absorbe l'oxygène, puis l'azote par des réactifs appropriés : passage de l'étincelle électrique en présence de soude caustique, ou pyrogallate de potassium s'emparant de l'oxygène et passage sur du magnésium chauffé au rouge qui retient l'azote. La plus grande partie du résidu est constituée par un gaz, de densité égale à 20 et de poids atomique égal à 40, dont le spectre est riche en radiations rouges dont deux sont particulièrement intenses; en intercalant une bouteille de Leyde dans le circuit, la décharge lumineuse passe du rouge au bleu. Ce nouveau corps a été nommé argon.

Si la découverte de l'argon a été en quelque sorte accidentelle, selon l'expression de Ramsay ⁽⁷⁴⁾, celle de ses « compagnons » a été systématique et a demandé une recherche longue et pénible, de plus de deux années. Voici d'après Ramsay le point de départ de ce travail :

A la suite de la découverte dans certains minéraux de l'hélium (voir t. I, p. 60) et dans l'air de l'argon, corps dont les poids atomiques sont respectivement 4 et 40, la table périodique de Mendeleef s'est transformée de la façon suivante :

H = 1	He = 4	Li = 7
F = 19	?	Na = 23
Cl = 35,5	Ar = 40	K = 39
Br = 80	?	Rb = 85
I = 127	?	Cs = 133

Les gaz déjà connus, argon et hélium, étant inactifs, les autres, appartenant au même groupe, devaient avoir le même caractère et se retrouver dans l'air atmosphérique. Un litre d'air liquide fut donc mis à évaporer, puis, après avoir purifié le litre de gaz fourni par l'évaporation de la dernière goutte de liquide, on a constaté, en examinant son spectre, la présence de deux lignes, l'une verte, l'autre jaune, très intenses; la densité de ce mélange était de 22,5. Il était donc formé d'argon, mélangé avec un autre gaz auquel on donna le nom de krypton.

D'autre part, liquéfiant une assez grande quantité d'argon brut en le faisant entrer dans une ampoule entourée d'air liquide bouillant sous pression réduite, Ramsay et Travers ont isolé les premières, puis les dernières fractions du gaz dans des réservoirs à mercure, tandis que les portions moyennes étaient recueillies dans un gazomètre à eau. Une détermination de la densité de ces différents échantillons montra que les parties du gaz, qui bouillaient à la plus basse température, devaient contenir un corps plus léger que l'argon; les dernières fractions cependant n'étaient guère plus lourdes que l'argon lui-même. On en a déduit que la teneur de l'argon brut, en gaz léger, devait être beaucoup plus considérable qu'en gaz lourd. Le gaz léger, examiné dans un tube de Plücker, a montré un spectre superbe, caractérisé par un grand nombre de lignes rouges et orangées. Il donnait une lumière intense couleur de feu et que

1898; Phil. Trans. 197. — ⁽⁷³⁾ CAVENDISH. Phil. Trans. 78-274-1788. — ⁽⁷⁴⁾ RAMSAY. Con-

les auteurs attribuèrent à un nouveau corps simple qu'ils appelèrent néon. Ce dernier devait se trouver entre l'hélium et l'argon dans le tableau périodique des éléments.

Enfin, ayant réussi à préparer une quantité assez grande de krypton et l'ayant évaporée, les mêmes auteurs ont trouvé comme résidu une substance blanche possédant une tension de vapeur plus faible que celle du krypton. Le spectre de ce gaz a montré les lignes jaune et verte du krypton très affaiblies et remplacées par un spectre moins brillant. Par l'interposition d'une bouteille de Leyde, la lumière émise possédait une couleur bleue de ciel, et le spectre montrait des lignes nombreuses, spécialement dans la région verte et bleue; ce spectre a été attribué à un élément auquel les auteurs ont donné le nom de xénon.

Enfin, en 1898, on observa la présence des lignes de l'hélium dans le spectre du néon (Kayser, Friedländer, Baly); on en conclut à l'existence de ce gaz dans l'air atmosphérique.

A la même époque, Ramsay et Travers pensèrent avoir obtenu un nouveau gaz dont le spectre différait de celui de l'argon, quoique les deux substances eussent à peu près la même densité; ce gaz reçut le nom de métargon. Mais les auteurs reconnurent que la présence du soi-disant métargon est due à ce fait qu'ils avaient employé, pour extraire l'oxygène du mélange des gaz, du phosphore contenant du carbone. Ce mélange, brûlé dans l'oxygène, donne un spectre presque identique à celui de l'oxyde de carbone, et en différait seulement en ce qu'il contient quelques lignes de cyanogène. Le métargon, dont le spectre n'est visible qu'à haute pression et ne se produit que lorsque du phosphore impur a servi à l'enlèvement de l'oxygène, doit être simplement un composé du carbone.

La proportion d'argon, dans l'air, a été déterminée théoriquement par les différences de densité de l'azote atmosphérique et de l'azote chimique, et, pratiquement, en mesurant le résidu restant après absorption de l'azote vrai contenu dans l'azote atmosphérique. Les deux quantités trouvées se correspondaient et égalaient environ 1 pour 100 de l'azote atmosphérique (Rayleigh et Ramsay) ⁽⁷¹⁾.

Le dosage exact, effectué par Schlœsing fils et par Leduc ^(69 à 75), a donné pour l'argon les proportions ci-après : en volume 0,94 pour 100 d'air, en poids 1,30. Moissan ⁽⁷⁶⁾ a trouvé de 0,93 à 0,94.

Quant aux autres gaz, Ramsay ⁽⁷⁷⁾ a pu fixer comme suit les quantités de krypton et de xénon :

	Krypton pour 100 d'air gazeux.	0,000014	en poids.
	Xénon —	0,000026	—
soit :		EN POIDS.	EN VOLUME.
	Krypton. 1 pour 7,000,000 d'air.		1 pour 20,000,000 d'air.
	Xénon. 1 pour 40,000,000 d'air.		1 pour 170,000,000 d'air.

férences de la Soc. Chim. 1903. — ⁽⁷⁵⁾ SCHLÖESING fils. C. R. 121-525-604-1895. — ⁽⁷⁶⁾ MOISSAN. C. R. 137-600-1903. — ⁽⁷⁷⁾ RAMSAY. Chem. N. 87-159-1903. — ⁽⁷⁸⁾ LIEBIG. C. R. 32-

Le néon a été évalué, par Ramsay, à la proportion de 1 : 40 000 dans l'air.

Nous indiquerons rapidement les divers procédés pouvant être employés pour le dosage de ces éléments de l'air atmosphérique.

Oxygène et azote. — La proportion d'oxygène de l'air peut se déterminer par les méthodes volumétriques ou par les méthodes pondérales.

Volumétriquement, on peut, dans un volume déterminé d'air, absorber l'oxygène et mesurer ensuite le résidu; l'absorption peut être effectuée par le phosphore à froid ou à chaud ou par le pyrogallate de potassium. La méthode par le phosphore à froid est lente et manque un peu d'exactitude, l'oxydation du phosphore donnant naissance dans ces conditions à une petite quantité d'azotite d'ammonium, ce qui rend un peu faible le résidu d'azote obtenu. Avec le phosphore à chaud, la détermination est plus rapide, mais les résultats ne sont pas non plus très exacts. Le procédé au pyrogallate de potassium (Liebig) ⁽⁷⁶⁾ n'est pas non plus exempt de critiques. L'emploi de l'eudiomètre [Bunsen ⁽⁷⁹⁾, Williamson et Russell ⁽⁸⁰⁾, Doyère ⁽⁸¹⁾, Frankland et Ward ⁽⁸²⁾] donne des résultats plus exacts, mais encore un peu critiquables (Leduc) ⁽⁸³⁾.

Pondéralement, on peut absorber l'oxygène de l'air purifié, par son passage sur du phosphore dont l'augmentation de poids fournit la teneur en oxygène de l'air mis en expérience (Brunner) ⁽⁸⁴⁾. Dumas et Boussingault l'absorbaient par la tournure de cuivre portée au rouge, l'azote échappant à cette réaction se rendant dans un grand ballon où on avait fait le vide. L'augmentation de poids du cuivre et du ballon indiquait le poids des deux gaz.

Argon et nouveaux gaz. — Un mode de dosage de l'argon a été indiqué par Th. Schlœsing fils ⁽⁷⁵⁾; ce procédé est basé sur l'élimination dans un volume d'air déterminé de l'oxygène et de l'acide carbonique et l'absorption de l'azote par le magnésium au rouge, le tout réalisé au moyen d'un appareil spécial.

Moissan dose directement le même corps par le calcium métallique qui absorbe à la fois l'oxygène et l'azote ⁽⁷⁶⁾.

L'appréciation des autres nouveaux éléments de l'air a été faite par Ramsay ⁽⁷⁷⁾ en reprenant son procédé de liquéfaction et de distillation fractionnée de l'air.

Enfin, la détermination des densités de l'argon brut (19,94) et de l'argon purifié (19,96) met en évidence une très légère différence, due sans doute à la présence du néon dont on a pu ainsi évaluer approximativement la proportion.

Étudions enfin les diverses proportions de ces éléments, trouvés dans l'air atmosphérique, et les variations qu'elles peuvent subir.

54-1851. — ⁽⁷⁹⁾ BUNSEN. *Méthodes gazométriques*. Paris 1858. — ⁽⁸⁰⁾ WILLIAMSON et RUSSELL. Proc. Roy. Soc. 9-218-1859. — ⁽⁸¹⁾ DOYÈRE. An. Ch. Ph. (5)-28-5-1850. — ⁽⁸²⁾ FRANKLAND et WARD. J. Chem. Soc. 6-197-1854. — ⁽⁸³⁾ LEDUC. C. R. 123-744-1896; 126-413-1898. — ⁽⁸⁴⁾ BRUNNER. An. Ch. Ph. (5)-3-305-1841. — ⁽⁸⁵⁾ LEDUC. C. R. 126-413-

L'air a été analysé par un grand nombre d'expérimentateurs sous des latitudes et à des altitudes très diverses. Malgré les nombreuses causes capables de modifier la composition de l'atmosphère, les chiffres ont toujours été trouvés identiques au millième près. Cette constance a été surtout mise en lumière par les expériences effectuées simultanément par de Marignac à Genève, Stas à Bruxelles et Lewy à Copenhague⁽⁷⁰⁾.

Ce dernier savant a cependant constaté que l'air de la mer du Nord contient en poids 22,6 d'oxygène, tandis que l'air, pris sur le continent, en renferme 23,0 pour 100; il attribue cette différence à ce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote et à ce que les animaux, qui peuplent les mers, absorbent une très grande quantité d'oxygène. La mer, une fois privée de ce gaz, en emprunte de nouvelles quantités à l'atmosphère.

Cette exception n'altère donc en rien le principe de la constance de la composition de l'air et Regnault, qui fit prélever dans tous les pays des échantillons d'air dont il exécuta l'analyse avec grand soin, trouva que les variations de l'oxygène et de l'azote ne dépassaient pas quelques dix-millièmes et par cela même étaient de l'ordre des erreurs d'expériences. C'est ce qui résulte également d'un travail de Leduc⁽⁸⁵⁾ qui, ayant analysé des échantillons d'air prélevés dans différents endroits et dans des conditions très diverses, a obtenu pour l'oxygène des nombres variant entre 23,11 et 23,23; ces variations sont bien de l'ordre énoncé plus haut et peuvent être dues à l'influence de la saison, de l'altitude, du voisinage de la mer et peut-être aussi de la latitude. Lord Rayleigh⁽⁸⁶⁾ a trouvé à Londres pour la même valeur le chiffre 23,10.

Voir aussi sur ce sujet Gay-Lussac, Regnault, Lewy, Dumas et Bous-singault, Deville et Grandeau, Bravais et Martin, Marignac, Jolly, Kreuzler, Hempel, Morley, Leduc, Ebermayer, Müntz et Aubin, J. Fischer, Leeds, Macagno, Wanklyn et Cooper, Pötterson et Höglan.^(87 à 105)

Quant à l'argon, voici quelques-uns des résultats obtenus par Schlörsing fils⁽⁷⁵⁾ :

	Argon dans 100 vol. d'air contenant 79,04 d'azote.
Moyenne de 5 analyses d'air normal prélevé dans Paris à une dizaine de mètres au-dessus du sol.	0,9350
Air pris en Normandie au sommet d'une colline à 305 mètres d'altitude.	0,9345
Air pris à 500 mètres d'altitude sur la tour Eiffel.	0,9328
Air pris dans une galerie d'une mine de fer. . . .	0,9354
Moyenne.	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 0,9340
Soit 1,182 pour 100 d'azote.	

L'auteur admet qu'on doit faire subir à ces nombres une correction

1898. — ⁽⁸⁶⁾ RAYLEIGH. *Nature*. Janvier 1898. — ⁽⁸⁷⁾ GAY-LUSSAC. *J. Phys.* **16**-375. — ⁽⁸⁸⁾ REGNAULT. *C. R.* **25**-928-1847; **26**-11-156-195-233-1848; **34**-863; *An. Ch. Ph.* (5)-**36**-385-1852. — ⁽⁸⁹⁾ LEWY. *C. R.* **17**-235-1885; **31**-725; **33**-345-1850; *An. Ch. Ph.* (5)-**34**-5-1852. — ⁽⁹⁰⁾ DUMAS et BOUSSINGAULT. *C. R.* **12**-1005-1841; MARIGNAC. *C. R.* **14**-570-1842. — ⁽⁹¹⁾ DEVILLE et GRANDEAU. *C. R.* **48**-1103-1859. — ⁽⁹²⁾ BRAVAIS et MARTIN. *An. Ch. Ph.* (5)-**3**-291-1841.

de 0,7 pour 100, résultant des pertes subies pendant les manipulations.

Sur des gaz recueillis en mer et aux Açores, notamment au sommet de Pico à 2275 mètres, le même savant⁽¹⁰⁰⁾ a trouvé 1,184 d'argon pour 100 d'azote, soit 1,192 après correction. Kellas⁽¹⁰⁷⁾, dans le laboratoire de Ramsay, a trouvé 1,186.

Moissan a repris cette détermination en fixant tous les gaz contenus dans l'air par le calcium métallique, chauffé au rouge sombre⁽⁷⁰⁾. Il a obtenu :

	Argon 0/0.		Argon 0/0.
Paris (Sorbonne)	0,9357	Berlin	0,9323
Vallée de Chamonix	0,9335	Vienne	0,9385
Sommet du mont Blanc	0,9552	Saint-Petersbourg	0,9329
Martinique (mont Pelé)	0,9366	Athènes	0,9349
Londres	0,9325	Venise	0,9357
Océan Atlantique	0,9318	Mer Ionienne	0,9356
—	0,9492	Golfe de Naples	0,9326

Les autres éléments : krypton, xénon, néon, hélium, ont été trop nouvellement découverts et sont en trop faible proportion pour qu'on puisse en apprécier les variations.

Autres éléments ou composés de l'air. — Nous avons déjà signalé, plus haut, les diverses autres substances qui se rencontrent encore dans l'air. Nous allons les reprendre successivement en indiquant les quantités habituellement contenues dans l'atmosphère, les causes susceptibles de les faire varier et les principaux procédés employés pour les doser.

Ozone. — Plusieurs circonstances, dans lesquelles l'ozone prend naissance, ont conduit à admettre que ce corps peut se rencontrer dans l'air, sinon d'une façon permanente, au moins d'une manière temporaire ou accidentelle; ainsi, sous l'influence de l'électricité atmosphérique, d'une foule d'actions oxydantes à la surface du globe, une petite quantité de l'oxygène atmosphérique passe à l'état d'ozone. La proportion d'ozone, existant dans l'air, est faible, car elle atteint au maximum 1/450 000; mais l'activité de ce corps et le rôle qu'on lui a attribué lui donnent une certaine importance. Schönbein a émis, le premier, l'opinion que l'ozone est un agent destructeur des ferments et bactéries de l'air, de sorte que la présence de l'ozone libre de l'atmosphère serait, jusqu'à un certain point, un gage de la salubrité de l'atmosphère, tandis que son absence coïnciderait avec l'existence d'une atmosphère souillée pouvant engendrer des épidémies. Cette opinion paraît mériter créance, car l'air des campagnes est bien plus riche en ozone que celui des villes [Houzeau⁽¹⁰⁸⁾, Albert Lévy⁽¹⁰⁹⁾].

— ⁽⁹⁵⁾ DUMAS. C. R. **14**-379-1842. — ⁽⁹⁴⁾ JOLLY. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**6**-520-1879. — ⁽⁹⁶⁾ KREUSLER. Ber. Chem. Gesell. 991-1887. — ⁽⁹⁶⁾ HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 267-1800-1885; 1864-1887. — ⁽⁹⁷⁾ MORLEY. Chem. N. **40**-184-199-1879; **45**-283-1882. — ⁽⁹⁸⁾ LEDUC. C. R. **111**-262-1890; **113**-129-1891. — ⁽¹⁰⁰⁾ MÜNTZ et AUDIN. C. R. **102**-421-1886. — ⁽¹⁰¹⁾ J. FISCHER. Polyt. J. Dingler **234**-36-1879. — ⁽¹⁰²⁾ LEEDS. Monit. Scientif. (3)-**9**-103-1879. — ⁽¹⁰⁴⁾ WANKLYN et COOPER. Chem. N. **62**-155-1890. — ⁽¹⁰⁵⁾ POTTERSON et HÖGLAND. Ber. Chem. Gesell. **22**-324-1889. — ⁽¹⁰⁶⁾ SCHLÖSING fils. C. R. **123**-696-1896. — ⁽¹⁰⁷⁾ KELLAS. Proc. Roy. Soc. **59**-66-1895. — ⁽¹⁰⁸⁾ HOUZEAU. C. R. **60**-788-1865; **62**-426-1866. — ⁽¹⁰⁹⁾ A. LÉVY. An.

Houzeau a constaté que, à Rouen et dans les environs, la quantité d'ozone, contenue dans l'air, varie avec les saisons : elle est très grande au printemps, forte en été, faible en automne et encore plus faible en hiver. Le maximum a lieu en mai et juin; le minimum en décembre et janvier. Dans l'air de Rouen, Houzeau n'a trouvé d'ozone que pendant 22 jours, de janvier à mars; 56 jours, d'avril à juin; 37 jours, de juillet à septembre; 19 jours, d'octobre à décembre; soit au total 134 jours dans l'année. Bérigny⁽¹¹⁰⁾, à Versailles, et Böckel⁽¹¹¹⁾, à Strasbourg, sont arrivés à des résultats analogues.

D'après ce dernier, il y a plus d'ozone dans l'air le matin que le soir pendant les mois d'octobre à juin; l'inverse a lieu pendant les autres mois. Les analyses de l'Observatoire de Montsouris⁽¹⁰⁹⁾ confirment ces conclusions d'une manière générale.

Le docteur Cook, qui a fait des observations ozonométriques suivies dans l'Inde sur les bords du Gange, croit à une relation entre la proportion croissante ou décroissante de l'ozone et le développement des maladies épidémiques : choléra, dysenterie, fièvres intermittentes.

On a proposé, pour doser l'ozone atmosphérique, diverses méthodes qui soulèvent presque toutes un certain nombre d'objections.

L'emploi du papier ioduré amidonné comme réactif de l'ozone a été très discuté. Cloëz met en doute sa valeur tandis que Bineau l'affirme. Houzeau a proposé de le remplacer par le papier de tournesol rouge vineux mi-ioduré qui, sous l'influence de l'ozone, prend une coloration bleue seulement dans la partie iodurée, tandis que l'autre partie permet de déceler la présence d'un acide ou d'un alcali. On a objecté que les vapeurs nitreuses et l'eau oxygénée donnaient la même réaction; mais Houzeau⁽¹¹²⁾ est parvenu à détruire l'effet de ces critiques. Il a aussi employé du papier imprégné d'oxyde thalleux qui brunit au contact de l'ozone alors qu'il n'est pas influencé par les vapeurs nitreuses. La colorimétrie permettait, jusqu'à un certain point, d'appliquer ces procédés au dosage de l'ozone; mais on préfère en général employer des méthodes plus directes.

Houzeau faisait barboter de l'air dans une solution d'iode de potassium; l'iode, mis en liberté, était chassé par l'ébullition et l'alcalinité de la liqueur donnait la proportion d'ozone renfermée dans le volume d'air examiné. A. et P. Thénard se servaient d'une solution arsénieuse dont l'excès pouvait être dosé au permanganate. Enfin A. Lévy⁽¹⁰⁹⁾ emploie une solution d'arsénite de potasse mélangée d'iode de potassium et très étendue dans laquelle circule un volume d'air déterminé et dont on titre ensuite l'excès au moyen d'une solution dosée d'iode.

Voir aussi M. Davy⁽¹¹³⁾, Fautrat⁽¹¹⁴⁾, Lévy⁽¹¹⁵⁾, P. Thénard⁽¹¹⁶⁾, Neumann⁽¹¹⁷⁾, Ebermayer⁽⁹⁹⁾. Consulter aussi l'article *Ozone*, t. I, p. 216.

nuaires de l'Observatoire de Montsouris. — ⁽¹¹⁰⁾ BÉRIGNY. C. R. 60-903-1865. — ⁽¹¹¹⁾ BÖCKEL. An. Ch. Ph. (3)-6-235-1842. — ⁽¹¹²⁾ HOUZEAU. An. Ch. Ph. (3)-67-1863; (4)-14-305-1868. — ⁽¹¹³⁾ M. DAVY. C. R. 82-900-1876. — ⁽¹¹⁴⁾ FAUTRAT. C. R. 83-752-1876. — ⁽¹¹⁵⁾ A. LÉVY. C. R.

Vapeur d'eau. — L'air atmosphérique renferme, en tous temps, en tous lieux, une certaine quantité de vapeur d'eau; cette vapeur peut prendre l'état vésiculaire et constituer les nuages et les brouillards et par condensation se résoudre sous forme de pluie ou de neige. La quantité de vapeur d'eau, contenue dans l'air, est variable suivant les saisons, la température, l'altitude, la situation géographique ou climatique. Dans les mêmes conditions de température et de pression, la quantité maximum de vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère, est invariable.

Des tables donnent cette quantité pour chaque température. L'état hygrométrique de l'air, pour une température déterminée, est le rapport entre la tension réelle de la vapeur d'eau à cette température et la tension maximum de la vapeur d'eau à cette température. Ce rapport peut être déterminé au moyen des hygromètres ou des psychromètres, instruments qui permettent d'amener artificiellement l'air à l'état de saturation par un abaissement convenable de température pour laquelle les tables donnent alors la force élastique maximum, ce qui permet de calculer, en poids, la quantité de vapeur aqueuse contenue dans l'unité de volume d'air.

Voir Regnault, August, Jelinek, Brunner^(118 à 121).

On peut aussi constater la présence de la vapeur d'eau dans l'air au moyen des mélanges réfrigérants. Porta⁽¹²²⁾ avait déjà indiqué cette méthode vers la fin du xvi^e siècle.

Enfin, on a cherché aussi à doser la vapeur d'eau dans l'air par absorption au moyen de certaines substances déliquescentes : chlorure de calcium, anhydride phosphorique, acide sulfurique (Pettenkoffer, Dibbits, Morley, Voit et Fodor, Voit, A. Gautier)^(123 à 128). Voir aussi Magnus, Schwackhöfer, Haldane et Pembrey, van Hasselt, Edelman, Mattern^(129 à 134).

Acide carbonique. — L'acide carbonique aérien a pour origine tous les processus de combustion et de respiration qui ont lieu à la surface du globe terrestre; il n'est contenu dans l'atmosphère que dans une petite proportion qui varie ordinairement entre 4 et 6 dix-millièmes en volume.

La quantité d'acide carbonique contenue dans l'atmosphère, toujours faible, malgré les sources nombreuses de la production de ce gaz, en raison de la diffusion, est essentiellement variable.

85-42-1877. — ⁽¹¹⁶⁾ P. THÉNARD. C. R. 82-157-1876. — ⁽¹¹⁷⁾ NEUMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 402-614-1857. — ⁽¹¹⁸⁾ REGNAULT. An. Ph. Chem. Pogg. 65-322-1845. — ⁽¹¹⁹⁾ AUGUST. An. Ph. Chem. Pogg. 5-80-1825. — ⁽¹²⁰⁾ JELINEK. Psychrometertafeln. Wien, 1876. — ⁽¹²¹⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. 20-274-1850. — ⁽¹²²⁾ PORTA. Magia naturalis; 1589. — ⁽¹²³⁾ PETTENKOFFER. An. Chém. Pharm. Lieb. Suppl. 2-29-1865. — ⁽¹²⁴⁾ DIBBITS. Z. anal. Chem. 15-145-1876. — ⁽¹²⁵⁾ MORLEY. Z. anal. Chem. 555-1885. — ⁽¹²⁶⁾ VOIT et FODOR. Z. Biolog. 11-461-1875. — ⁽¹²⁷⁾ VOIT. Z. anal. Chem. 15-452-1876. — ⁽¹²⁸⁾ A. GAUTIER. C. R. 126-1587-1898. — ⁽¹²⁹⁾ MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. 61-225-1844. — ⁽¹³⁰⁾ SCHWACKHÖFER. Sitz. Akad. Wien. (2)-76-927-1878. — ⁽¹³¹⁾ HALDANE et PEMBREY. Chem. N. 59-256-1889. — ⁽¹³²⁾ VAN HASSELT. Z. anal. Chem. 67-1880. — ⁽¹³³⁾ EDELMAN. Z. anal. Chem. 69-1880. — ⁽¹³⁴⁾ MATTERN. Polyt.

De Saussure, aux environs de Genève, en a trouvé en moyenne 4,9 pour 10 000 volumes d'air, avec un maximum de 6,2 et un minimum de 3,7, tandis qu'à Paris Boussingault trouvait plus tard des nombres variant entre 3,5 et 4,5. De Saussure a constaté aussi la variation de cette valeur dans le même lieu, sous des influences météorologiques diverses, et a montré que l'air, par un temps calme, renferme plus d'acide carbonique la nuit que le jour, fait confirmé par Boussingault.

De Saussure était arrivé aux conclusions suivantes : 1° l'air contient plus de gaz carbonique à la ville qu'à la campagne; 2° les chiffres trouvés sont plus élevés sur la montagne qu'en plaine; 3° sur la montagne, il ne se produit pas de variation pendant la nuit.

La seconde partie de ces conclusions est en contradiction avec les résultats obtenus par Truchot⁽¹⁵⁶⁾, en Auvergne, qui a trouvé que la quantité d'acide carbonique diminue à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère; mais cet auteur a constaté aussi que, pendant la nuit, la proportion d'acide carbonique est un peu plus forte que pendant le jour; il a vu, en outre, que, dans le voisinage des plantes vertes en végétation normale, la quantité d'acide carbonique, contenue dans l'air environnant, varie suivant que ces parties vertes sont dans l'ombre ou au soleil.

Les dosages ont permis également de constater que la proportion de gaz carbonique diminue après la pluie et qu'elle est moindre au-dessus des grands lacs et des mers que sur les continents.

Citons à ce sujet les mesures effectuées par Lewy⁽¹⁵⁷⁾ en 1847 sur l'Océan Atlantique et les années suivantes à la Nouvelle-Grenade et à Bogota. A Munich, Pettenkofer a trouvé une moyenne de 5,0; dans la banlieue de Manchester, Angus Smith⁽¹⁵⁸⁾ a obtenu, en 1864, des nombres variant entre 2,91 et 4,67.

L'acide carbonique doit être plus abondant au voisinage des événements volcaniques qui en déversent dans l'atmosphère d'énormes quantités; la proportion en est aussi plus considérable dans les grandes villes que dans les campagnes; Boussingault et Lewy⁽¹⁵⁹⁾ en opérant simultanément le dosage de l'acide carbonique dans l'air pris, d'une part à Paris, d'autre part à Andilly près de Montmorency, ont, en effet, trouvé, dans la première station, 3,190; dans la seconde, 2,989 seulement.

A. Lévy⁽¹⁶⁰⁾ a constaté que la proportion d'acide carbonique varie, non seulement avec la hauteur, comme l'a montré Truchot, mais encore d'un jour à l'autre dans le même lieu. Reiset⁽¹⁶¹⁾ a contesté ce fait et a vu que l'air renferme une proportion d'acide carbonique sensiblement constante de 2,942 pour 10 000 en volumes, les variations extrêmes ne dépassant jamais 0,5 pour 10 000. Müntz et Aubin⁽¹⁶²⁾, pour trancher la question,

J. Dingler 236-67-1880. — ⁽¹⁵⁶⁾ TRUCHOT. C. R. 77-675-1875. — ⁽¹⁵⁷⁾ LEWY. An. Ch. Ph. 34-5-1852. — ⁽¹⁵⁸⁾ ANGUS SMITH. Air and Rain. Londres 1872. — ⁽¹⁵⁹⁾ BOUSSINGAULT et LEWY. An. Ch. Ph. (5)-10-470-1844; 18-475-1844. — ⁽¹⁶⁰⁾ A. LÉVY. Annales de l'Observatoire de Montsouris. — ⁽¹⁶¹⁾ REISET. C. R. 88-1007-1879; 90-1144 et 1457-1880. — ⁽¹⁶²⁾ MÜNTZ

ont effectué de nombreuses mesures d'abord simultanément à Paris et au plateau de Gravelle, puis dans les Pyrénées; à Paris, les chiffres ont varié entre 2,08 et 4,22, tandis qu'à Gravelle, pour un nombre moyen de 2,85, on constate seulement une variation de 0,145 en plus ou en moins; dans les Pyrénées, la moyenne a été de 2,86, c'est-à-dire très voisin de celle obtenue au plateau de Gravelle.

Voir aussi sur la teneur de l'atmosphère en acide carbonique : Giorgio Roster⁽¹⁴⁵⁾, Risler⁽¹⁴⁴⁾, Thorpe⁽¹⁴³⁾, Müntz et Aubin⁽¹⁴⁰⁾, Springel Roland⁽¹⁴⁷⁾, Nuys⁽¹⁴⁸⁾, Marcet et Landriset⁽¹⁴⁹⁾, Feldt et Dragendorff⁽¹⁵⁰⁾, Marié Davy⁽¹⁵¹⁾, Schlœsing⁽¹⁵²⁾.

Le dosage de l'acide carbonique peut se faire, soit par voie pondérale, soit par voie volumétrique.

Le dosage pondéral s'effectue en faisant passer un volume déterminé d'air séché dans des tubes contenant de la potasse ou de la chaux ou de l'eau de baryte. L'augmentation de poids des tubes, dans les deux premiers cas, ou la pesée du carbonate de baryum obtenu dans le dernier cas, permet de calculer la quantité d'acide carbonique fixée (Boussingault⁽¹⁵³⁾, Saussure)⁽¹⁵⁴⁾.

Le dosage volumétrique peut s'effectuer de diverses manières : 1° absorption de l'acide carbonique et mesure du résidu, ce qui, par différence, donne le gaz carbonique; 2° absorption de l'acide carbonique par une base, décomposition du carbonate formé et mesure du gaz qui se dégage; 3° détermination volumétrique de l'excès d'alcali après absorption.

Dans le premier groupe, rentrent les procédés de Petterson et Leclerc, modifiés par Bonnier et Mangin. Petterson⁽¹⁵⁵⁾ mesure un certain volume d'air dans une pipette terminée par un long tube gradué; on absorbe successivement la vapeur d'eau par l'anhydride phosphorique, puis l'acide carbonique par la chaux sodée. Dans l'appareil de Leclerc, modifié par Bonnier et Mangin, on absorbe l'acide carbonique par la potasse; cet appareil permet d'opérer sur une quantité très faible de gaz en évitant les corrections de température et de pression.

Le second groupe comprend principalement les méthodes de Müntz et Aubin et celle de l'Observatoire de Montsouris. Müntz et Aubin⁽¹⁴⁰⁾, au moyen d'un aspirateur jaugé, font passer un certain volume d'air dans un tube rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de potasse; l'expérience terminée, le tube est fermé à la lampe à ses deux extrémités. Plus tard, au laboratoire, on décompose le carbonate formé en faisant

et AUBIN. C. R. 92-247-1229-1881. — ⁽¹⁴⁵⁾ GIOGIO ROSTER. L'acido carbonico dell' aria et del suolo di Firenze. Firenze 1880. — ⁽¹⁴⁴⁾ RISLER. C. R. 94-1590-1882. — ⁽¹⁴³⁾ THORPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-103-1868. — ⁽¹⁴⁰⁾ MÜNTZ et AUBIN. C. R. 96-1795-1885; 98-487-1884. — ⁽¹⁴⁷⁾ SPRINGEL ROLAND. Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air de Bruxelles, 185-1885. — ⁽¹⁴⁸⁾ NUYS. Am. Chem. J. 9-64-1887. — ⁽¹⁴⁹⁾ MARCET et LANDRISSET. Ar. Sc. ph. nat. (3)-16-544-1886. — ⁽¹⁵⁰⁾ FELDT et DRAGENDORFF. Naturf. Vers. Wiesbaden 60-1887. — ⁽¹⁵¹⁾ MARIÉ-DAVY. C. R. 90-52-1287-1880. — ⁽¹⁵²⁾ SCHLÖESING. C. R. 74-1552; 75-70-1872; 90-1410-1880. — ⁽¹⁵³⁾ BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (3)-10-456-1844. — ⁽¹⁵⁴⁾ SAUSSURE. An. Ph. Chem. Pogg. 14-590-1828; 19-595. — ⁽¹⁵⁵⁾ PETERSON. Z. anal. Chem. 25-407-1886. — ⁽¹⁴⁰⁾ MÜNTZ et AUBIN. C. R. 92-247-1229-1881; 93-797-1881.

pénétrer de l'acide sulfurique dilué par une des extrémités du tube, tandis que l'autre est reliée à une trompe à mercure qui permet de recueillir le gaz carbonique et de le mesurer, dans une cloche graduée, par absorption au moyen de potasse caustique.

A l'Observatoire de Montsouris⁽¹⁴⁰⁾, on faisait passer de l'air pendant 24 heures dans une solution de potasse au cinquième, le volume d'air, étant déterminé par son passage à travers un compteur; puis, l'expérience terminée, on décompose le carbonate de potasse formé par un excès d'acide chlorhydrique en recueillant et mesurant le gaz carbonique dégagé. Cette méthode a été vivement critiquée par Reiset⁽¹⁴¹⁾.

Le troisième groupe renferme notamment les procédés de Reiset, de Pettenkoffer et de Schultze et celui d'Henriet.

Dans le procédé de Reiset⁽¹⁴¹⁾, l'air desséché traverse un barboteur à eau de baryte titrée, à la suite duquel se trouve un tube en U rempli de ponce sulfurique retenant l'eau entraînée par le gaz et permettant d'en tenir compte. A la fin de l'expérience, on rince le barboteur avec un volume d'eau connu et, dans le mélange de la solution de baryte avec l'eau de lavage, on ajoute une quantité d'eau équivalente à celle entraînée dans le tube à ponce. On abandonne au repos, on prélève, de la liqueur claire, un volume déterminé dans lequel on dose la baryte au moyen de l'acide sulfurique.

Dans la méthode de Pettenkoffer⁽¹⁴⁷⁾, l'acide carbonique de l'air étant absorbé au moyen de la baryte, l'excès d'alcali est déterminé par une solution titrée d'acide oxalique avec le curcuma comme indicateur, en opérant sur une portion décantée du liquide. Schultze opérerait au sein même de la liqueur contenant le précipité de carbonate de baryum en employant, pour la neutralisation, une solution d'acide oxalique suffisamment étendue pour ne pas décomposer le carbonate barytique.

Le principe de la méthode d'Henriet⁽¹³⁸⁾ est le suivant. Quand on ajoute de l'acide sulfurique à une solution diluée de carbonate de potasse neutre colorée en rouge par une goutte de phénol phtaléine, la coloration disparaît au moment où la moitié de l'acide carbonique du carbonate s'est fixée sur le carbonate, non décomposé, en le transformant en bicarbonate. Cette décoloration est d'une grande netteté, sous condition d'ajouter l'acide sulfurique goutte à goutte vers la fin de l'opération. Si donc, on absorbe, dans un volume déterminé de potasse, le gaz carbonique contenu dans un volume d'air connu, il suffira, après le titrage de la liqueur ainsi mise en expérience, de titrer un volume égal de la solution potassique. De la différence entre les deux titres, on déduira la teneur en gaz carbonique de l'air sur lequel on a opéré, sans que l'altération inévitable de la liqueur titrée puisse intervenir. Ce procédé est maintenant employé à l'Observatoire de Montsouris.

Voir aussi Blochmann, Thorpe, Lewy, Frankland, Brünner, A. et H. Schlagintweit, Mène, Claesson, Illasiwetz, Boussingault et Lewy, Rogers, Illa-

— (147) PETTENKOFFER. *J. prakt. Chem.* **82**-52-1861. — (138) HENRIET. *C. R.* **123**-123-1896.

siwetz et Gilm, Reiset, Morgan et Tissandier, Petterson et Palmqvist, Sohnke, Fosseck, Lunge et Zeckendorf, Nicustadt et Ballo, Haldane, Heine, Schydrowsky, Kratschner et Wiener, Cohen et Appleyard, Letts et Blake, Symons et Stephens, A. Gautier, Lévy et Henriet, Walker, Carleton Williams (^{1859 à 1889}). Consulter aussi l'article : Anhydride carbonique (T. II).

Ammoniac et composés oxygénés de l'azote. — La présence de l'ammoniac, dans l'air, s'explique aisément par la décomposition des matières organiques azotées à la surface du sol. L'air, renfermant de l'acide carbonique, l'ammoniac s'y combinera en donnant du carbonate. De plus, lorsque des étincelles électriques éclatent dans l'air humide, il y a formation d'acides nitreux et nitrique et d'ammoniaque qui peuvent également s'unir en donnant du nitrite ou du nitrate d'ammoniaque (voir article : Azote). La quantité de cet ammoniac dans l'air ne paraît pas dépasser quelques millièmes en volumes; Scheele en a, le premier, constaté la présence. Une autre preuve de l'existence de l'ammoniac et des sels ammoniacaux, dans l'atmosphère, se trouve dans ce fait qu'on les retrouve dans les eaux météoriques en quantité assez notable ainsi que le constatèrent Brandes et Zimmermann, Liebig, Barral (¹⁸⁵⁹), Bence Jones, Bineau à Lyon, Thomas Way en Angleterre, Schönbein, Bous-singault (¹⁸⁰⁰).

Ce dernier auteur constata la proportion de 0^{gr},158 d'ammoniac par litre dans l'eau provenant d'un brouillard, recueillie à Paris le 23 janvier 1854; au Liebfrauenberg, il trouva :

0 ^{gr} ,2	à	4 ^{gr} ,05	d'ammoniac	par	litre	d'eau	de	pluie.
6 ^{gr} ,2	»	»	—	—	—	—	—	rosée.
2 ^{gr} ,56	à	7 ^{gr} ,21	—	—	—	—	—	brouillard.

L'ammoniac existe donc aussi dans l'air des campagnes. De plus, on trouve que la teneur de la pluie, en ammoniac, décroît à mesure que la pluie continue à tomber.

— (¹⁸⁰⁰) BLOCHMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **237-39-1887**. — (¹⁸⁰⁰) THORPE. An. Chem. Pharm. Lieb. **145-105-1868**. — (¹⁸¹¹) LEWY. An. Ch. Ph. (3-) **34-1-1852**. — (¹⁸⁶²) FRANKLAND. J. Chem. Soc. **13-222-1861**. — (¹⁸⁶³) BRÜNNER. An. Ph. Chem. Pogg. **24-569-1852**. — (¹⁸⁶⁴) A. et H. SCHLAGINTWEIT. An. Ph. Chem. Pogg. **76-446-1849**. — (¹⁸⁶⁵) MERIE. C. R. **53-93-1861**. — (¹⁸⁶⁶) CLAESSON. Ber. Chem. Gesell. **9-174-1876**. — (¹⁸⁶⁷) HLASIWETZ. Sitz. Akad. Wien. **20-189-1856**. — (¹⁸⁶⁸) BOUSSINGAULT et LEWY. An. Ch. Ph. (3-) **10-470-1844**. — (¹⁸⁶⁹) ROGERS. An. Chem. Pharm. Lieb. **85-267-1855**. — (¹⁸⁷⁰) HLASIWETZ et GILM. Sitz. Akad. Wien. **24-979-1857**. — (¹⁸⁷¹) REISET. An. Ch. Ph. (5-) **26-164-1882**. — (¹⁸⁷²) MANGON et TISSANDIER. C. R. **80-976-1875**. — (¹⁸⁷³) PETERSON et PALMQVIST. Ber. Chem. Gesell. **2129-1887**. — (¹⁸⁷⁴) SOHKE. Chem. Centr. Bl. **354-1885**. — (¹⁸⁷⁵) FOSSEK. Monatsch. Chem. **8-271-1887**. — (¹⁸⁷⁶) LUNGE et ZECKENDORF. Z. angew. Chem. **305-1888**. — (¹⁸⁷⁷) NIENSTÄDT et BALLO. Polyt. J. Diagl. **258-182-1885**. — (¹⁸⁷⁸) HALDANE. Chem. N. **59-256-1889**. — (¹⁸⁷⁹) HEINE. An. Ph. Chem. Pogg. (2-) **16-44-1882**. — (¹⁸⁸⁰) SCHYDROWSKY. Chem. Centr. Bl. **1-457-1889**. — (¹⁸⁸¹) KRATSCHEMER et WIENER. Monatsch. Chem. **15-429-1894**. — (¹⁸⁸²) COHEN et APPELYARD. Chem. N. **70-111-1894**. — (¹⁸⁸³) LETTS et BLAKE. Chem. N. **74-287-1896**. — (¹⁸⁸⁴) SYMONS et STEPHENS. J. Chem. Soc. **69-869**; Chem. N. **73-252-1896**. — (¹⁸⁸⁵) A. GAUTIER. C. R. **126-1387-1898**. — (¹⁸⁸⁶) LÉVY et HENRIET. C. R. **126-1651-1898**. — (¹⁸⁸⁷) WALKER. J. Chem. Soc. **77-1110-1900**. — (¹⁸⁸⁸) CARLETON WILLIAMS. Ber. Chem. Gesell. **30-1450-1897**. — (¹⁸⁸⁹) BARRAL. Leçon à la Société chimique de Paris, 1868; Jahresh. **750-1852**. — (¹⁸⁹⁰) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (5-) **39-257-1855**;

Schlœsing⁽¹⁰¹⁾ étudia comment se répartissait l'ammoniac entre l'air et l'eau, lorsque l'un ou l'autre de ces fluides, mis en présence, contenait une proportion connue de cet alcali et à une température déterminée. Les résultats obtenus ont montré que la proportion d'ammoniac, condensée par une même quantité d'eau, croît à mesure que la température s'abaisse; on en déduit que l'ammoniaque d'un nuage n'est pas entièrement entraînée dans la condensation de ce nuage. Les eaux météoriques ne renferment pas non plus la totalité de l'ammoniac atmosphérique; l'entraînement intégral n'a lieu que pour l'azotate d'ammoniaque. Aussi, est-ce dans l'air même qu'il faut se procurer les éléments de son dosage.

Dans ces conditions, Schlœsing⁽¹⁰¹⁾ a trouvé, pour 100 mètres cubes d'air pris à Paris, en 1865 :

Année entière.	Moyenne. 2,25
Pour le jour.	— 1,93
Pour la nuit.	— 2,57
Jours pluvieux.	— 1,73
— sans pluie.	— 1,93

La différence est minime, ce qui semble prouver que la pluie enlève peu d'ammoniac à l'atmosphère. Par les temps couverts, la proportion est un peu plus faible que par les temps découverts, et cela, le jour aussi bien que la nuit.

A Montsouris⁽¹⁰²⁾, la moyenne de 13 années a fourni le chiffre 2,0: au centre de Paris, les nombres sont un peu plus élevés. Enfin Müntz et Aubin⁽¹⁰³⁾ ont trouvé, sur le pic du Midi, à 2880 mètres, un chiffre moyen de 1,55.

On a vu que l'air pouvait renfermer, combinés avec l'ammoniac, des acides azoteux et azotique (Liebig, Schönbein). Ces composés nitreux peuvent également exister dans l'atmosphère à l'état libre (Cloëz)⁽¹⁰⁴⁾; on peut le constater en faisant barboter de l'air dans une solution de potasse ou en le faisant circuler dans un long tube renfermant du carbonate de plomb; il y a formation du nitrate correspondant.

La détermination quotidienne des quantités d'acide nitrique, contenues dans l'air, a montré que la proportion de cet acide subit, d'un jour à l'autre, de très grandes variations qui peuvent aller de 0 à 12 milligrammes par litre, à la suite d'orages.

Il existe un certain nombre de modes opératoires pour le dosage de l'ammoniac dans l'air. Schlœsing aspire l'air dans une cloche renfermant de l'eau acidulée sulfurique par l'intermédiaire d'une plaque de platine percée de 500 trous; on titre ensuite, après distillation, en présence de magnésie. A. Lévy⁽¹⁰⁵⁾, au moyen d'une trompe, fait passer l'air à travers un barboteur à acide sulfurique titré; le volume d'air passé est indiqué par un compteur; la liqueur sulfurique est titrée par alcalimétrie, après distillation, ou au moyen du réactif de Nessler, par

40-129-1854. — ⁽¹⁰¹⁾ SCHLÆSING. C. R. 80-175-265; 81-1252-1875; 82-747-960-1876. — ⁽¹⁰²⁾ Annaires de l'Observatoire de Montsouris. — ⁽¹⁰³⁾ MÜNTZ et AUBIN. C. R. 95-919-1882; 97-240-1883. — ⁽¹⁰⁴⁾ CLOËZ. C. R. 52-527-1861. — ⁽¹⁰⁵⁾ A. LÉVY. Annaires de l'Observatoire

voie colorimétrique. (Voir *Ammoniac*). Quant aux composés nitriques, ils sont dosés à Montsouris⁽¹⁹¹⁾ par la méthode de Pelouze (voir *Acide azotique*, p. 616).

Voir aussi sur ce sujet : Smee, Mohr, Gröger, Fresenius, Horsford, Ville, Pierre, Schöyén, Truchot, A. Smith, Brown, Lévy, Bineau, Lawes et Gilbert, Bechi, Goppelsröder, Grandval et Lajoux, Ilosva de Ilosva^(196 à 214).

Iode. — La présence de l'iode, dans l'air, a été très discutée. Annoncée par Chatin⁽²¹³⁾, confirmée par Thénard, Bussy, Bouis, Marchand, contestée par Cloëz, de Luca, Mène, elle a fait l'objet d'un important mémoire de A. Gautier⁽²¹⁶⁾.

L'iode ne paraît pas exister, dans l'air, en quantité sensible, à l'état de vapeur provenant de la décomposition, expérimentalement établie, des iodures alcalins par l'oxygène, en présence de l'acide carbonique (Berthelot) ou de l'ozone atmosphérique. L'air de Paris contient, en effet, moins de 1/500 de milligramme d'iode libre ou à l'état de gaz iodés dans 4000 litres d'air. L'air de Paris, des bois, de la montagne et de la mer elle-même n'en fournit pas davantage, soit à l'état organique, soit à l'état d'acide iodhydrique, soit sous celui d'iodures alcalins ou terreux, issus de la mer ou du sol.

L'iode de l'air se trouve accumulé dans les parties les moins denses des poussières; il ne devient sensible qu'après fusion à la potasse; il est surtout abondant dans l'air de la pleine mer, où ne se rencontrent pas de poussières minérales insolubles, mais où sont emportées les spores, algues et débris du plankton. La majeure partie de l'iode de l'air paraît surtout originaire d'algues microscopiques ou de spores iodées d'origine marine, sans que rien démontre, toutefois, que les végétaux terrestres inférieurs ne puissent fournir aussi une partie de ce métalloïde.

Pour ce dosage, A. Gautier, après mise en liberté de l'iode et dissolution de ce corps dans le sulfure de carbone, le titrait colorimétriquement.

Oxyde de carbone. — Ce composé n'existe, dans l'air, qu'accidentellement, mais sa présence peut, à cause de sa grande toxicité, produire des accidents mortels. Il est répandu, dans l'atmosphère des endroits habités, par les nombreuses combustions incomplètes qui se forment, ou par le gaz d'éclairage qui en renferme une dose assez considérable.

On peut en reconnaître qualitativement l'existence par divers réactifs :

de Montsouris 505-1897. — ⁽¹⁹⁶⁾ SMEE. Z. anal. Chem. 578-1881. — ⁽¹⁹⁷⁾ MOHR. Z. anal. Chem. 12-571-1875. — ⁽¹⁹⁹⁾ FRESenius. J. prakt. Chem. 46-100-1849. — ⁽²⁰⁰⁾ HORSFORD. An. Chem. Pharm. Lieb. 74-245-1850. — ⁽²⁰¹⁾ VILLE. C. R. 35-464-1852. — ⁽²⁰²⁾ PIERRE. C. R. 34-878-1852. — ⁽²⁰³⁾ SCHÖGEN. Z. anal. Chem. 2-554-1865. — ⁽²⁰⁴⁾ TRUCHOT. C. R. 77-1159-1875. — ⁽²⁰⁵⁾ A. SMITH. Air and rain. Londres 1872. — ⁽²⁰⁶⁾ BROWN. Chem. N. 21-158-1870. — ⁽²⁰⁷⁾ SMITH. Chem. N. 26-555-1872. — ⁽²⁰⁸⁾ LÉVY. C. R. 84-275-1877. — ⁽²⁰⁹⁾ BINEAU. C. R. 34-557-1852. — ⁽²¹⁰⁾ LAWES et GILBERT. J. chem. Soc. 758-1854. — ⁽²¹¹⁾ BECHI. Ber. Chem. Gesell. 1205-1875. — ⁽²¹²⁾ GOPPELSRÖDER. J. prakt. Chem. (2)-4-159-585-1871; Z. anal. Chem. 10-259-1871. — ⁽²¹³⁾ GRANDVAL et LAJOUX. C. R. 101-62-1885. — ⁽²¹⁴⁾ ILOSVA de ILOSVA. B. Soc. Ch. (5)-2-788-1889. — ⁽²¹⁵⁾ CHATIN. C. R. 50-420-1860. — ⁽²¹⁶⁾ A. GAUTIER. C. R. 128-

permanganate de potassium en présence de sels d'argent (Mermet)⁽²¹⁷⁾, chlorure de palladium (Potain et Drouin)⁽²¹⁸⁾, nitrate d'argent ammoniacal (Berthelot), acide chromique, acide iodique, oxyde d'argent, chlorure d'or (A. Gautier)⁽²²⁰⁾. La méthode de Vogel⁽²²¹⁾, d'ordre physiologique, consiste à agiter, avec une goutte de sang diluée dans l'eau, le gaz incriminé, à y ajouter quelques gouttes de sulfure d'ammonium et à rechercher au spectroscope les bandes d'absorption qui ne doivent pas se réunir; on peut ainsi déceler 2,5 à 4 millièmes d'oxyde de carbone dans l'air.

Le dosage de l'oxyde de carbone, dans l'atmosphère, peut se faire par voie physiologique ou chimique. Les premières méthodes (de Saint-Martin, Gréchant)⁽²²²⁻²²³⁾ consistent à faire respirer un animal dans l'atmosphère suspecte et à extraire, à la trompe, les gaz de son sang et à les analyser. Parmi les méthodes chimiques, citons celle de Ditte⁽²²⁴⁾, réduction de l'acide iodique, complétée et modifiée par de la Harpe et Reverdin⁽²²⁵⁾, A. Gautier⁽²²⁶⁾, Rabourdin⁽²²⁷⁾, Nicloux⁽²²⁸⁾ qui procèdent au dosage de l'iode mis en liberté. Ces méthodes permettent de déceler une proportion d'oxyde de carbone variant de 1/1000 à 1/50 000.

Carbures d'hydrogène et hydrogène. — L'existence de ces composés dans l'atmosphère fut annoncée par de Saussure et confirmée par Boussingault. Dans une grande ville, à Lyon, ce principe hydrocarboné atteignait au maximum 1 pour 10 000 parties d'air en volume; dans les contrées marécageuses, à Groningue, on en trouve une plus forte proportion (Verver). On admet que ce corps est du formène qui prend naissance par la décomposition des matières végétales, et qui s'échappe en abondance du sol d'un grand nombre de localités, en Italie, en Sicile, en Asie Mineure, en Perse, en Chine, dans l'Inde.

A. Gautier⁽²²⁹⁾ a constaté que l'air des hautes montagnes et surtout celui de la pleine mer ne contient qu'une trace de composés carbonés combustibles; mais, en même temps, il a signalé la présence dans l'air d'une petite quantité d'hydrogène⁽²²⁹⁾, fait qui a été confirmé par Liveing et Dewar⁽²³²⁾ qui ont retrouvé ce gaz après les distillations fractionnées d'air liquide. L'hydrogène existe toujours dans l'air en proportion sensiblement constante de 11 à 18 centimètres cubes pour 100 litres d'air calculé sec à 0° et sous 760 millimètres, soit à peu près 1,5 : 10 000 en volume. L'hydrogène libre fait donc partie, en réalité, des éléments de l'atmosphère; son volume est à peu près égal à la moitié de celui de l'acide carbonique de l'air correspondant.

Gautier a pu évaluer ces quantités par diverses considérations sur les quantités relatives d'eau et d'acide carbonique obtenues en faisant passer

645-1899. — (217) MERMET. B. Soc. Ch. (5)-17-467-1897. — (218) POTAIN et DROUIN. C. R. 126-958-1898. — (220) A. GAUTIER. C. R. 126-871-1898. — (221) VOGEL. Ber. Chem. Gesell. 792-1877. — (222) DE SAINT-MARTIN. C. R. 126-1056-1898. — (223) GRÉCHANT. Les Gaz du Sang-Masson. Paris. — (224) DITTE. B. Soc. Ch. (2)-13-518-1870. — (225) DE LA HARPE et REVERDIN. B. Soc. Ch. (5)-1-165-1889. — (226) A. GAUTIER. C. R. 126-795-871-951-1299-1898. — (227) RABOURDIN. C. R. 31-784-1850. — (228) NICLOUX. C. R. 126-746-1898. — (229) A. GAUTIER. C. R. 127-695-1898; 130-628-1677; 131-15-86-555-1900; B. Soc. Ch. (3)-23-141-

l'air, dépouillé de vapeur d'eau et de gaz carbonique, sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge.

Les carbures d'hydrogène et l'hydrogène aérien peuvent provenir de toutes les fermentations putréfactives réductrices qui se poursuivent continuellement à la surface du sol; l'hydrogène est surtout versé, en quantités énormes, dans l'atmosphère à travers les fissures de certains terrains, par les fumerolles (Bunsen) ⁽²⁵¹⁾, les suffioni (Charles Deville), les volcans (Fouqué) ⁽²⁵²⁾ (Moissan). Ces gaz auraient, comme origine, l'action de l'eau sur les roches ignées au sein du massif terrestre. Voir A. Gautier ⁽²²⁹⁾.

Composés sulfurés. — Parmi les composés du soufre, existant dans l'air, se trouvent l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

L'acide sulfhydrique provient surtout des fosses d'aisances où il prend naissance en même temps que le sulfhydrate d'ammonium; on peut constater sa présence par le papier à l'acétate de plomb qui noircit.

L'acide sulfureux existe dans le voisinage des volcans; on peut le doser, par absorption, avec le bioxyde de plomb ou par sa transformation en acide sulfurique.

L'acide sulfurique de l'air peut provenir de l'oxydation directe de l'acide sulfureux; il se sépare de l'air en même temps que la vapeur d'eau. Voir l'article Soufre.

Alcool. — Müntz ⁽²⁵³⁾ a constaté dans les eaux météoriques la présence d'une petite quantité d'un corps neutre susceptible de fournir de l'iodeforme en présence de l'iode. Cette substance serait de l'alcool éthylique qui, d'après Berthelot, peut prendre naissance dans la décomposition d'un grand nombre de substances organiques.

Matières organiques. — On a signalé, dans l'air, la présence de matières organiques non définies; Henriet ⁽²⁵⁴⁾ a pu recueillir, par condensation de vapeur d'eau, dans l'air filtré, une substance paraissant répondre aux caractères d'une formiamide et plus récemment il a constaté la présence d'aldéhyde formique dans l'atmosphère ⁽²⁵⁴⁾.

Odeurs. — Sans pouvoir préciser la nature des odeurs de l'air, on a cherché à les doser. Gérardin ⁽²⁵⁵⁾ indique la précipitation, au moyen de la vapeur d'eau, et dosage ultérieur au permanganate. Ce procédé, simplement comparatif, a l'inconvénient de comprendre, dans le dosage, des matières organiques pouvant être inodores.

Toxines. — L'air confiné, dans lequel respirent un grand nombre d'individus, devient dangereux, non pas tant par la diminution d'oxygène et l'augmentation de l'acide carbonique, que par la présence de certains produits de sécrétion biologique dont la toxicité est très élevée. De nombreuses expériences ont été faites sur cette question et ont mené à

884-1900; 25-231-1901. — ⁽²⁵⁰⁾ LIVEING et DEWAR. An. Ch. Ph. (7)-22-482-1901. — ⁽²⁵¹⁾ BUNSEN. An. Ch. Ph. (5)-38-264-1855. — ⁽²⁵²⁾ FOUQUÉ. Santorin et ses éruptions. Paris 226-1879. — ⁽²⁵³⁾ MÜNTZ. C. R. 92-499-1881. — ⁽²⁵⁴⁾ HENRIET. C. R. 135-101-1902; 138-203-1904. — ⁽²⁵⁵⁾ GÉRARDIN. Concours des arts insalubres, 1895. — ⁽²⁵⁷⁾ Annaires de l'Obs-

des résultats contradictoires (Gavarret, Brown-Séguard et d'Arsonval, Dastre et Loye, Offmann, Wellenhof, Rousseau Giliberti et Alessi) et cette viciation de l'air, quoique absolument certaine, n'a pas encore de causes bien connues⁽²⁵⁶⁾.

Poussières. — L'air renferme, en outre des corps ci-dessus, des poussières minérales et organiques, dont la nature varie suivant les localités. On y constate la présence de noir de fumée, de phosphates, carbonates, de silice, d'oxyde de fer; dans les appartements, on trouve des fibres textiles qu'on rencontre rarement dans l'air des campagnes. En plein air et loin des villes, il y a, pour un même volume d'air, une quantité moins grande de poussières, formées le plus souvent de débris d'origine végétale. Les grains d'amidon se trouvent partout, à la ville comme à la campagne. Enfin, citons encore le duvet échappé aux corps des oiseaux, les écailles de papillons, les dépouilles d'insectes, les êtres organisés microscopiques auxquels sont dus, d'après Pasteur, les phénomènes de fermentation et de putréfaction, et (parfois, mais rarement, les diatomées et les infusoires⁽²⁵⁶⁾).

Corps organisés, ferments et bactéries. — Parmi les corpuscules vivants de l'atmosphère, on trouve des pollens de végétaux, des spores cryptogamiques, des algues vertes, des levures, des diatomées, des desmuidées, etc.

A Paris, le chiffre des pollens peut, en été, atteindre 5000 à 10 000 par mètre cube d'air. Les moyennes générales mensuelles des spores, par mètre cube d'air, de 1878 à 1882 inclusivement, déterminées à l'Observatoire de Montsouris, varient, suivant les mois, de 5000 à 55 000 avec minimum en mars et maximum en juin.

La moyenne mensuelle des bactéries, récoltées par mètre cube d'air, varie, à Paris, entre 2,510 et 5,950; à Montsouris, entre 170 et 676.

Le tableau suivant montre les variations correspondant aux diverses saisons.

	Montsouris.	Centre de Paris.
Hiver.	218	2,960
Printemps.	395	5,120
Été.	591	5,450
Automne.	255	5,640
Moyenne annuelle. . . .	364	4,290

Le nombre des bactéries diminue avec l'humidité, augmente avec la sécheresse. Il est presque nul au sommet des montagnes élevées ou en pleine mer; dans les habitations, les hôpitaux, les égouts, ce nombre devient considérable et peut atteindre 100 000 par mètre cube d'air. Quant à la nature de ces bactéries, Miquel annonce 8 à 900 espèces appartenant aux microcoques, aux bacilles, aux bactéries et aux vibrions. L'air est, de tous les éléments qui nous entourent, le moins chargé d'espèces virulentes (Miquel)⁽²⁵⁶⁻²⁵⁷⁾.

vatoire de Montsouris. — (258) PASTEUR, C. R. 54-549-1860. — (259) DONNER, Conférence de l'Asso-

Le dosage des spores cryptogamiques se fait au moyen d'un aéroscopé, appareil dans lequel on peut diriger un jet d'air sur une lamelle enduite d'un liquide visqueux. On examine ensuite, au microscope, la lamelle et on en déduit la richesse de l'air en spores. On peut employer aussi le dosage, par cultures, dans des milieux nutritifs. Les bactéries atmosphériques se dosent en les dirigeant dans de l'eau stérilisée qu'on ensemence ensuite, par fractions, dans des milieux nutritifs (Pasteur) ⁽²⁵⁸⁾. On emploie aussi les procédés aux filtres solubles, notamment celui au sulfate de soude ou au sel marin. Voir Miquel ⁽²⁵⁷⁾, et les traités spéciaux.

Applications. — L'air liquide est employé, comme nous l'avons dit, pour la séparation et la préparation des divers gaz de la nature de l'argon. Il est aussi usité pour obtenir de basses températures, pouvant permettre de préparer d'autres gaz liquéfiés.

Nous renvoyons aux traités spéciaux pour la préparation de l'air liquide ⁽²⁵⁹⁾.

L'air altéré peut être régénéré chimiquement par l'emploi de certains réactifs. C'est ainsi que Desgrez et Balthazard ⁽²⁶⁰⁾, par l'emploi du bioxyde de sodium, réalisent la régénération de l'oxygène et l'absorption de l'acide carbonique produit dans une enceinte fermée.

Remarques. — L'atmosphère est très probablement limitée dans son étendue; le calcul et l'expérience lui assignent une épaisseur de 75 kilomètres environ; au delà de cette limite, la force de la pesanteur qui diminue serait détruite par la force centrifuge qui, au contraire, s'accroît. La température de l'atmosphère décroît également avec la hauteur; cette diminution est de 1° pour 150 à 180 mètres; la limite des neiges éternelles, dans nos climats, est à 2500 mètres environ; sous l'équateur, elle est à 4500 mètres.

La constance relative, qu'on avait d'abord trouvée dans la composition de l'air des différentes régions terrestres, avait primitivement conduit à l'opinion que l'air est une combinaison de 4 volumes d'azote avec 1 volume d'oxygène. Dalton avait pensé que l'oxygène, plus dense que l'azote, devait être plus abondant dans les couches inférieures de l'atmosphère que dans les couches élevées. Ce fait n'existe pas, par suite de la diffusion des gaz qui se poursuit jusqu'à homogénéité parfaite, homogénéité qui est encore accélérée par le brassage violent que font subir à l'air les vents et les courants atmosphériques. Mais depuis, les méthodes analytiques s'étant perfectionnées, on a pu établir les proportions exactes d'oxygène et d'azote existant dans l'air et montrer qu'elles ne constituent pas un rapport simple ainsi qu'il se produit quand deux gaz se combinent. En outre, l'azote et l'oxygène devraient s'unir avec contraction, alors qu'il n'en est rien et que l'air occupe le même volume que la somme des volumes d'oxygène et d'azote qu'il contient. Un mélange d'azote et

ciation française pour l'avancement des sciences, 16 février 1899. — ⁽²⁶⁰⁾ DESGREZ et BALTHAZARD.

d'oxygène se comporte exactement comme l'air et l'on enlève aussi facilement l'oxygène à celui-ci qu'à un mélange d'autres gaz.

Enfin, lorsque l'air se dissout dans l'eau, il se conduit comme un mélange et non comme une combinaison; car sa composition change et chacun des gaz qu'il renferme se dissout avec son coefficient de solubilité propre et en raison de la tension qu'il possède dans le mélange; de telle sorte que l'air dégagé de l'eau renferme en moyenne :

Azote..	63,59
Oxygène.	34,24
Acide carbonique..	2,17

Ces divers points établissent nettement que l'air est un mélange et non une combinaison. Mais ce mélange, possédant néanmoins une composition sensiblement constante malgré les nombreuses causes qui tendent à en rompre l'équilibre, il doit exister d'autres causes agissant en sens inverse qui tendent à en assurer la constance.

En effet, si les nouveaux gaz de la nature de l'argon semblent mis par leur inertie à l'abri des changements possibles, il n'en est pas de même des autres corps constituants : oxygène, acide carbonique, hydrogène.

L'oxygène tend à être consommé par tous les phénomènes de respiration et de combustion, lente ou vive, dont notre globe est le théâtre, et amené, au moins dans le plus grand nombre des cas, à l'état d'acide carbonique. Cet élément serait condamné à disparaître si la fonction chlorophyllienne des végétaux ne venait, par son absorption d'acide carbonique et son dégagement d'oxygène, rétablir l'équilibre.

Phipson⁽²⁴¹⁾ pense que l'oxygène n'a pas toujours fait partie de l'atmosphère, mais qu'il y a été introduit peu à peu par suite des phénomènes dont les végétaux primitifs ont dû être le siège. Ce gaz augmenterait sans cesse, mais très lentement, et la vie terrestre, dans des milliers de siècles, se trouverait modifiée.

En ce qui concerne l'acide carbonique, sa proportion dans l'air se trouve régularisée aussi en outre, par les dégagements volcaniques d'une part; et d'autre part par sa solubilité dans l'eau et la propriété qu'il possède de s'unir au carbonate de calcium pour former un bicarbonate, l'Océan jouant ainsi vis-à-vis de l'atmosphère le rôle de régulateur de la proportion de gaz carbonique.

D'après Moissan, le carbone de l'acide carbonique de l'air et celui de tous les composés organiques naturels ont dû se trouver originellement combinés aux métaux sous forme de carbures métalliques. Ce sont ces composés qui peuvent subsister dans les astres à température élevée^(241 a).

L'azote est aussi un des grands facteurs de la vie organique; tandis qu'il est fixé plus ou moins directement par les bactéries nitrifiantes, les

C. R. 128-561-1899. — ⁽²⁴¹⁾ Phipson. C. R. 117-1895; 121-719-1895. — ^(241 a) H. Moissan. Le four électrique. 575-1897. — ⁽²⁴²⁾ A. Gautier. Conférences du Congrès de chimie pure, 1900.

algues, les bactéries radicales, etc., il retourne à l'état d'azote libre, grâce au fonctionnement inverse des animaux et surtout des microbes anaérobies.

L'hydrogène, au contraire, semblerait devoir sans cesse augmenter dans notre atmosphère. Ce gaz, incessamment formé en dehors des actions vitales, par l'action de l'eau sur les matériaux terrestres des roches profondes, depuis des milliers de siècles, ne semble pourtant pas exister dans une proportion comparable à cette production énorme. On peut supposer, ou bien qu'il va s'accumuler dans les parties supérieures de l'atmosphère et qu'il s'élance dans l'espace libre grâce à sa grande vitesse moléculaire, ou bien qu'il disparaît en reformant de l'eau en vertu des différences de potentiel électrique qui le combineraient à l'oxygène (A. Gautier) ⁽²⁴²⁾.

Voir aussi les articles *Oxygène, Azote, Acide carbonique, Hydrogène.*

ALEXANDRE HÉBERT,
Chef adjoint des travaux chimiques
à l'École Centrale.

GAZ DE L'AIR

État naturel. — Ces gaz, en raison de leur inertie chimique, existent principalement dans l'atmosphère terrestre où ils se sont accumulés, ainsi que dans tous les milieux où peut pénétrer cette atmosphère.

L'argon, qui est celui de ces gaz qui se trouve en plus grande quantité, se dégage aussi de certaines sources d'eaux minérales : Wildbad (Kayser)⁽¹⁾, Cauterets (Bouchard)⁽²⁾, Maizières, dans la Côte-d'Or (Moureu)⁽³⁾, Bath (Rayleigh)⁽⁴⁾, Luchon (Moissan)⁽⁵⁾. Ce dernier auteur a aussi rencontré l'argon dans les gaz des fumerolles de la montagne Pelée⁽⁶⁾ au moment de la terrible éruption de la Martinique en 1902. Moissan l'a encore caractérisé dans le mélange de gaz et de vapeur d'eau des fumerolles de la Guadeloupe^(6a).

L'argon a été extrait de certains minéraux tels que la cécrite (Runge et Paschen^(6b), Brauner)⁽⁷⁾, du grisou et du gaz de Rochebelle (Schlœsing fils)^(7a).

Les autres gaz de l'air n'ont pu y être caractérisés, soit qu'ils n'y existent réellement pas, soit qu'ils s'y trouvent en quantités trop faibles.

Enfin tous ces corps n'ont pu être décelés en quantités notables, ni dans le règne animal, ni dans le règne végétal (Mac Donald et Kellas). Cependant, si Zaleski^(8a) n'a pu trouver d'argon dans la matière colorante du sang, Regnard et Schlœsing fils⁽⁹⁾ ont isolé 0^{cc},4 d'argon dans les 20^{cc},4 extraits d'un litre de sang et Schlœsing fils et Richard⁽¹⁰⁾ ont constaté la présence de ce gaz dans la vessie natatoire des murènes, physalies et synapho-branchus, ce dernier capté à 1585 mètres de profondeur.

Voir aussi Troost et Ouvrard⁽¹¹⁾, Bedson et Shaw⁽¹²⁾, Bamberger⁽¹³⁾, Bamberger et Landsiedl⁽¹⁴⁾, Tolomei⁽¹⁵⁾, Zaleski⁽¹⁶⁾, Schlœsing fils⁽¹⁷⁾, Rayleigh et Ramsay⁽¹⁸⁾, Bouchard⁽²⁰⁾. Voir l'article *Air* pour l'histoire.

(1) KAYSER. Chem. N. 72-89-1895. — (2) TROOST et BOUCHARD. C. R. 121-592-1895. — (3) MOUREU. C. R. 121-819-1895. — (4) RAYLEIGH. Chem. N. 73-75-247-1896. — (5) MOISSAN. C. R. 135-1278-1902. — (6) MOISSAN. C. R. 135-1085-1902. — (6a) MOISSAN. C. R. 138-956-1904. — (6b) RUNGE et PASCHEN. Nature. 53-245-1895. — (7) BRAUNER. Chem. N. 71-271-1895. — (7a) SCHLÖSING fils. C. R. 123-233-502-1896. — (8a) ZALESKI. Ar. des Sc. biol. 6-51. — (9) REGNARD et SCHLÖSING fils. C. R. 124-502-1897. — (10) SCHLÖSING fils et RICHARD. C. R. 122-615-1896. — (11) TROOST et OUVRARD. C. R. 121-798-1895. — (12) BEDSON et SHAW. Chem. N. 72-48-1895. — (13) BAMBERGER. Monatsch. Chem. 606-1896. — (14) BAMBERGER et LANDSIEDL. Monatsch. Chem. 19-114-1898. — (15) TOLOMEI. Giorn. Farm. Chim. 46-145-1868. — (16) ZALESKI. Ber. Chem. Gesell. 30-965-1897. — (17) SCHLÖSING fils. C. R. 121-525-604-1895; 123-233-502-1896. — (18) RAYLEIGH et RAMSAY. Chem. N. 70-87-1894. — (20) RAMSAY. Conférence de la

Préparation. — Tous ces gaz peuvent être extraits de l'air liquide par distillation fractionnée⁽²¹⁾. L'air est liquéfié, au moyen d'une machine spéciale, et reçu dans des flacons à double paroi. L'azote et les gaz les plus légers, néon et hélium, conservent l'état gazeux, mais sont ensuite liquéfiés par refroidissement au moyen de l'air liquide bouillant, sous pression réduite, dans un appareil disposé à cet usage. On fait bouillir ces derniers gaz en abaissant la pression; il se fait une espèce de fractionnement permettant de recueillir d'abord de l'azote en quantité prépondérante, de l'oxygène et des gaz encore plus légers. L'oxygène et l'azote ont été éliminés par le cuivre au rouge et par un mélange de magnésium et de chaux (Maquenne)⁽²²⁾; il reste de l'argon, mélangé de néon et d'hélium, dont on peut le séparer par fractionnement méthodique. On a séparé le néon et l'hélium en solidifiant le premier au moyen de l'hydrogène liquide, tandis que l'hélium reste gazeux.

Le fractionnement de la partie la plus dense des gaz inactifs est assez délicat; mais, à la température de l'air liquide, l'argon reste gazeux tandis que le krypton et le xénon se congèlent. Le krypton possède une tension de vapeur de plusieurs millimètres, même à -185° et, quoique solide, il se vaporise plus facilement que le xénon; mais une séparation complète demande plusieurs répétitions du fractionnement.

ARGON A = 59,9.

PRÉPARATION. — On peut obtenir un gaz très riche en argon en absorbant, dans l'air purifié, l'oxygène et l'azote par un des procédés indiqués aux articles *Oxygène*, *Azote*, *Air et Gaz de l'air*.

Becker^(22a) a étudié l'action de l'étincelle d'induction sur l'oxygène et l'azote atmosphériques en vue de la préparation de l'argon. Récemment aussi, Moissan et Rigaut^(22b) ont obtenu l'argon par l'action successive de l'air sur le cuivre, le mélange de chaux et de magnésium, enfin sur le calcium pur.

Voir aussi Ramsay⁽²³⁾, Güntz⁽²⁴⁾, Limb⁽²⁵⁾, Warren⁽²⁶⁾, Deslandres⁽²⁷⁾, Rayleigh⁽²⁸⁾, Crookes⁽²⁹⁾, Ramsay⁽³⁰⁾, Dewar⁽³¹⁾, Brauner⁽³²⁾.

PROPRIÉTÉS. — Gaz incolore, inodore, insipide.

Densité : Argon préparé par la méthode de l'étincelle : 19,7 par rapport à l'hydrogène; argon préparé à l'acide du magnésium : 19,90; 19,94 (Rayleigh et Ramsay)⁽⁴⁻⁵⁰⁾; 19,96 (Ramsay et Travers)⁽⁵³⁾, (Leduc)⁽⁵⁴⁾.

Soc. chimique 1902. — ⁽²²⁾ MAQUENNE. C. R. 121-1147-1895. — ^(22 a) AUGUSTE BECKER. Z. Elektr. 9-600-1905. — ^(22 b) H. MOISSAN et A. RIGAUT. C. R. 137-773-1903 et Ann. Ch. Ph., 1904. — ⁽²³⁾ RAMSAY. Les gaz de l'air. Naud, éditeur, Paris, 1898. — ⁽²⁴⁾ GÜNTZ. C. R. 120-777-1895. — ⁽²⁵⁾ LIMB. C. R. 121-887-1895. — ⁽²⁶⁾ WARREN. Chem. N. 74-6-1896. — ⁽²⁷⁾ DESLANDRES. C. R. 121-886-1895. — ⁽²⁸⁾ RAYLEIGH. Nature 52-159; Ph. Mag. (5)-49-220-1900. — ⁽²⁹⁾ CROOKES. Chem. N. 65-501-1892. — ⁽³⁰⁾ RAMSAY et RAYLEIGH. Chem. N. 71-51-1895. — ⁽³¹⁾ DEWAR. Chem. N. 70-87-1894. — ⁽³²⁾ BRAUNER. Chem. N. 71-116-1895. — ⁽³³⁾ RAMSAY et TRAVERS. Proc. Roy. Soc. 64-185; 67-529. — ⁽³⁴⁾ LEDUC.

Diffusibilité : Vérifiée à propos de la démonstration de l'existence de l'argon (Ramsay et Collie)⁽³³⁾.

Solubilité, intermédiaire entre celle de l'oxygène et celle de l'azote. Les solubilités relatives de ces gaz sont, pour 100 volumes d'eau à la température ordinaire :

Azote.	1 vol. 5
Argon.	4 vol.
Oxygène.	4 vol. 5

Il y a également une légère différence, sous ce rapport, suivant le mode d'extraction de l'argon.

A 12° l'eau dissout 5^{vol},94 pour 100 d'argon préparé par l'étincelle et 4^{vol},05 d'argon obtenu au moyen du magnésium. Voir Ramsay et Rayleigh⁽³⁰⁾.

D'après Estreicher⁽³⁶⁾, 1 volume d'eau sous 760 millimètres absorbe

à 0°.	0,0578	d'argon.	à 50°.	0,05256	d'argon.
5°.	0,0508	—	40°.	0,02865	—
10°.	0,04525	—	50°.	0,02567	—
20°.	0,03790	—			

La solubilité, relativement grande de l'argon dans l'eau, explique sa présence dans un grand nombre d'eaux minérales.

Le spectre de l'argon donne, suivant l'intensité du courant, deux spectres de lignes. Dans un tube de Plucker, sous une pression de 5 millimètres, on obtient un spectre très brillant; la décharge est rouge orangé et la partie rouge du spectre contient deux lignes caractéristiques. Si on diminue la pression et si on intercale, dans le circuit, une bouteille de Leyde, la couleur de la décharge lumineuse est bleue et le spectre offre de nouvelles lignes presque totalement différentes; 26 lignes seulement sont communes; le spectre bleu renferme 119 raies et le spectre rouge 80.

Voir Crookes⁽³⁷⁾; Hartley, Baly⁽³⁸⁾, Eder et Valenta⁽⁴⁰⁾, Kayser⁽⁴¹⁾, Deslandres, Ramsay et Travers⁽⁴²⁾, Newall⁽⁴³⁾.

La réfractivité de l'argon par rapport à l'air est de 0,968 (Ramsay et Travers). Volume moléculaire : 52,92 (Ramsay et Travers)⁽³⁵⁻⁴²⁾.

L'argon suit la loi de dilatation des gaz parfaits, le rapport de ses chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant est de 1,66.

La compressibilité de l'argon, déterminée à 11°,2 et à 257°,5, a montré que, pour le produit PV, il y a d'abord diminution considérable, suivie aux hautes pressions d'un léger accroissement, sans que le produit atteigne la valeur théorique, même à 100 atmosphères (Ramsay et Travers)⁽⁴⁴⁾.

C. R. **123**-805-1896. — ⁽³³⁾ RAMSAY et COLLIE. C. R. **123**-214-542-1896. — ⁽³⁶⁾ ESTREICHER. Z. ph. Chem. **34**-176-1899. — ⁽³⁷⁾ CROOKES. Chem. N. **74**-58-1895. — ⁽³⁸⁾ BALY. Proc. Phys. Soc. **147**-1893. — ⁽⁴⁰⁾ EDER et VALENTA. Monath. Chem. **17**-50-1896. — ⁽⁴²⁾ RAMSAY et TRAVERS. Proc. Roy. Soc. **60**-442. — ⁽⁴³⁾ NEWALL. Chem. N. **74**-115-1895. — ⁽⁴⁴⁾ RAMSAY et

Olszewski a liquéfié l'argon à $-128^{\circ},6$ sous une pression de 38 atmosphères; il se présente alors comme un liquide incolore.

Pression critique : 50 atmosph. 6 (Olszewski)⁽⁴⁵⁾

40 mét. 2 (Ramsay et Travers)⁽³⁵⁾.

Température critique -121° (Olszewski)⁽⁴⁵⁾

155^o,6 (température absolue) (Ramsay et Travers)⁽³⁵⁾.

Poids de 1^{cc} d'argon liquide 1^{gr},212.

Point d'ébullition sous 760^{mm} : 86^o,9 (température absolue) (Ramsay et Travers)⁽³⁵⁾.

L'argon a pu être solidifié à $-189^{\circ},6$ en une masse ressemblant à de la glace et devenant, à une température plus basse, blanche et opaque (Olszewski)⁽⁴⁵⁾.

Au point de vue chimique, l'argon est caractérisé par une grande inertie. Berthelot⁽⁴⁶⁾ a tenté, sous l'influence de l'effluve électrique, de le combiner au benzène et au sulfure de carbone; il a obtenu des phénomènes de fluorescence dans lesquels il a cru reconnaître des radiations appartenant au spectre de l'aurore boréale; en même temps, il y a absorption d'une portion du mélange gazeux qui peut être ensuite régénéré. Troost et Ouvrard⁽⁴⁷⁾ ont combiné l'argon à la vapeur de magnésium en prolongeant l'action de l'effluve. Tous les autres réactifs se sont montrés impuissants (Rayleigh et Ramsay)⁽³⁰⁾. Moissan⁽⁴⁸⁾ a essayé, en vain, de combiner à l'argon le titane, le bore, le lithium, l'uranium et le fluor.

Cependant Villard⁽⁴⁹⁾, en comprimant l'argon à 150 atmosphères en présence d'eau à 0^o, a obtenu un hydrate dissociable et dont la tension qui, à 0^o, est de 105 atmosphères, croît avec la température. A 8^o, elle atteint déjà la valeur de 210 atmosphères. Voir aussi Ramsay, Crookes, Ramsay et Collie, Schloesing fils, Nasini et Anderlini, Braüner, Dorn et Erdmann^(50 à 56).

En raison de son inactivité, les propriétés physiologiques de l'argon paraissent être nulles. Pour l'analyse, voir l'article *Air*.

POIDS ATOMIQUE. — D'après son coefficient de dilatation et le rapport de ses chaleurs spécifiques à volume constant et à volume variable, les molécules d'argon ne semblent formées que d'un seul atome, ce qui donne pour poids moléculaire et atomique de l'argon la valeur 39,9 pour $\theta = 16$.

KRYPTON Kr = 81,8.

Pour l'état naturel et la préparation, voir *Gaz de l'air*. Voir aussi Ramsay et Travers⁽⁵⁷⁾, Ladenburg et Krugel⁽⁵⁸⁾, Liveing et Dewar⁽⁵⁹⁾.

TRAVERS. L'Argon et ses compagnons. Revue générale Sciences, 15 décembre 1900. — ⁽⁴⁵⁾ OLSZEWSKI. Phil. Trans. 186-I-253-1895. — ⁽⁴⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 120-255-345-521-581-660-662-1895; 129-71-1899; An. Ch. Ph. (7)-7-1-1896. — ⁽⁴⁷⁾ TROOST et OUVRARD. C. R. 121-594-1895. — ⁽⁴⁸⁾ MOISSAN. C. R. 120-966-1895; B. Soc. Ch. (5)-13-973-1895. — ⁽⁴⁹⁾ VILLARD. C. R. 123-377-1896. — ⁽⁵⁰⁾ RAMSAY. Chem. N. 72-51; Phil. Trans. 186-I-240-1895. — ⁽⁵¹⁾ CROOKES. Chem. N. 72-99-1895. — ⁽⁵²⁾ RAMSAY et COLLIE. Chem. N. 73-259-1896. — ⁽⁵³⁾ SCHLOESING fils. C. R. 121-525-604-1895. — ⁽⁵⁴⁾ NASINI et ANDERLINI. Atti Ac. Lincei (2)-4-269-1895. — ⁽⁵⁵⁾ BRAÜNER. Chem. N. 71-271-1895. — ⁽⁵⁶⁾ DORN et ERDMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 287-250-1895. — ⁽⁵⁷⁾ RAMSAY et TRAVERS. Chem. N. 78-154; C. R. 126-1610-1762-1898. — ⁽⁵⁸⁾ LADENBURG et KRUGEL. Sitz. Akad. Berlin 727-1900; 16-212-1889. — ⁽⁵⁹⁾ LIVEING et DEWAR. Proc. Roy. Soc. 68-589. — ⁽⁶⁰⁾ RAMSAY. Conférence à la Soc. Ch. 1902.

Le krypton est un gaz incolore et inodore. Densité 40,88 pour $0 = 16$ (Ramsay et Travers) ⁽⁵³⁾; 58,67 et 59,01 pour $0 = 32$ (Ladenburg et Krugel) ⁽⁵⁸⁾. Réfractivité : 1,449 par rapport à l'air (Ramsay et Travers) ⁽⁵³⁻⁴⁴⁾. Point d'ébullition sous 760^{mm} : $121^{\circ},33$ en température absolue. Température critique absolue $210^{\circ},5$; pression critique en mètres 41,24. — Poids de 1^{cc} de liquide $2^{\text{gr}},155$. Volume moléculaire 37,84 (Ramsay et Travers) ⁽⁵³⁻⁴⁴⁾.

Ramsay ⁽⁶⁰⁾ a trouvé pour les constantes physiques :

Point d'ébullition.	— $151^{\circ},7$
— de fusion.	— 169°
— critique.	— $62^{\circ},5$
Pression critique (en mètres de mercure)	41,24

Spectre violet pâle (voir *Gaz de l'air*). Voir aussi Ramsay et Travers ⁽⁵⁷⁾, Ladenburg et Krugel ⁽⁵⁸⁾, Living et Dewar ⁽⁵⁹⁾.

Le krypton est complètement inactif et n'a pu être combiné, jusqu'ici, à aucun corps; les propriétés physiologiques semblent aussi nulles.

XÉNON $X = 128$.

Nous avons déjà signalé cet élément dans les gaz de l'air. Voir aussi Ramsay et Travers ⁽⁵⁷⁾, Living et Dewar ⁽⁵⁹⁾.

Le xénon est un gaz incolore et inodore. Densité : 64,0 pour $0 = 16$. Réfractivité : 2,564 par rapport à l'air. Point d'ébullition $163^{\circ},9$ en température absolue (Ramsay et Travers); — $100^{\circ},1$ (Ramsay). Point de fusion — 140° (Ramsay). Température critique absolue : $287,7$ (Ramsay et Travers); point critique + $14,75$ (Ramsay). Pression critique en mètres de mercure : 45,5 (Ramsay et Travers). Densité à l'état liquide : 5,52. Volume moléculaire : 36,40 (Ramsay et Travers). Spectre bleu ciel (voir *Gaz de l'air*). Voir Ramsay et Travers ⁽⁵³⁻⁴⁴⁻⁵⁷⁾, Living et Dewar ⁽⁵⁹⁾, Ramsay ⁽⁶⁰⁾.

Pour les propriétés chimiques et physiologiques, mêmes observations que pour le krypton.

NÉON $Ne = 20$.

Pour l'état naturel et la préparation, voir : *Gaz de l'air*, Crookes ⁽⁶¹⁾, Schulze, Ramsay et Travers ⁽⁵⁷⁾.

Densité du néon : 9,97 pour $0 = 16$. Réfractivité : 0,2545 par rapport à l'air. Spectre rose orange très brillant. (Ramsay et Travers ⁽⁵³⁻⁴⁴⁻⁵⁷⁾, Ramsay) ⁽⁶⁰⁾.

ALEXANDRE HÉBERT,

Chef-adjoint des travaux chimiques
à l'École Centrale.

PHOSPHORE P = 51

État naturel. — La grande affinité du phosphore pour l'oxygène ne lui permet pas d'exister à l'état de liberté dans la nature. Mais il est très répandu, surtout dans le règne minéral, à l'état de phosphates⁽¹⁾, et, dans les règnes animal et végétal, à l'état de combinaisons organiques ou de sels.

Les phosphates minéraux sont très nombreux; nous citerons : l'Apatite, $5[(\text{PO}^4)^3\text{Ca}^2] + \text{Ca} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}^2 \\ \text{F}^2 \end{array} \right.$, qui est cristallisée en prismes hexagonaux (Saint-Gothard, Bohême, Norvège, Tyrol, Canada) et son isomorphe la Pyromorphite, $5[(\text{PO}^4)^3\text{Pb}^2] + \text{PbCl}^2$ (Bohême, Nassau, Cornouailles, Bretagne); la Struvite, $\text{PO}^4\text{MgAzII}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ (Côte d'Afrique); la Wagnérite, $(\text{PO}^4)^3\text{Mg}^2 + \text{MgF}^2$ (Salzbourg); les phosphates et fluophosphates d'Aluminium : Wavellite (Bavière, Saxe, Bohême, Creuse), Turquoise (Perse, Silésie, Saxe), Klaprothine (États-Unis, Styrie, Salzbourg), Amblygonite⁽²⁾ (Saxe, Creuse), Montebasite (Creuse); les phosphates des métaux rares : Monazite (Oural, États-Unis) et Xénotime (Suède, Saint-Gothard); l'Uranite, qui est un phosphate hydraté de calcium et d'uranium (Autun, Cornouailles); la Chalcolite, phosphate hydraté de cuivre et d'uranium (Cornouailles, Saxe); les phosphates de fer hydratés : Vivianite (Cornouailles, Bavière, Transylvanie, Crimée, Aveyron), Dufrenoyte (Saxe, États-Unis), Childrénite⁽³⁾ (Cornouailles, Devonshire); les phosphates et fluophosphates de manganèse et de fer : Triplite (Silésie, Limoges), Hétérosite (Limoges), Triphylite (Bavière, Finlande, Limoges); les phosphates de cuivre hydratés : Libéthénite (Hongrie, Oural), Lunnite (sur le Rhin, en Bavière, Hongrie, Sibérie).

On rencontre aussi, à la surface du globe, de très importants gisements de phosphates minéraux, généralement amorphes et ne présentant pas les caractères de composés définis; ils contiennent, surtout, du phosphate de calcium. On les désigne sous les noms généraux de phosphorites, guanos et coprolithes. Les *phosphorites*⁽⁴⁾ sont des phosphates impurs, d'origine minérale, dont la composition se rapproche de celle de l'apatite. Leurs gisements en sont fort nombreux. On les trouve : en Espagne (Estramadure); en France (Ardennes, Ain, Jura, Vosges, Meurthe-et-Moselle, Meuse, Marne, Nord, Pas-de-Calais, Somme, Calvados, Lot, Gard⁽⁵⁾, Hérault⁽⁶⁾, Ardèche, Drôme, Vaucluse); en Algérie⁽⁷⁾ (Tébessa, Souk-Arhas, Sétif); en Tunisie (Gafsa); en Angleterre (Surrey); en

(1) LASNE. C. R. du 2^e Congrès international de chimie appliquée 3-24-1897. — (2) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 64-265-1845. — (3) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 85-455-1852. — (4) DAUBRÉE. An. Min. (6)-13-67-1868. — (5) DEPÉRET. C. R. 120-119-1895. — (6) ARMAND GAUTIER. C. R. 116-928 et 1022-1895; B. Soc. Ch. (5)-9-884-1895. — (7) MALBOT.

Allemagne (Staffel); en Russie (Koursk, Voronège); dans l'Amérique du Nord (Caroline du Sud, Floride); aux Indes. Certains oiseaux de mer ont accumulé, en des points déterminés, leurs déjections, les débris de leurs cadavres et ceux de leurs proies; ces accumulations, souvent très considérables, sont ce que l'on appelle le *guano*; il contient beaucoup de phosphate de calcium, un peu de phosphate de magnésium et de petites quantités d'acide oxalique^(8 à 10) (au Pérou en grande quantité, au Vénézuëla, au Cap Vert, en Australie). On a pu caractériser, dans le guano d'Australie, quelques espèces minérales bien définies⁽¹¹⁾: la Struvite, la Newberyite, la Dittmarite et la Muellerite (Phosphates de magnésium et d'ammonium). Les *coprolithes* ont, également, une origine animale; ils sont formés par certains reptiles de la même manière que le guano est produit par des oiseaux; leur composition est analogue à celle du guano. Ces trois variétés de phosphates naturels sont exploitées pour les besoins de l'agriculture; les phosphorites servent aussi à la préparation du phosphore.

Le phosphore se rencontre encore dans presque tous les minerais de fer, à l'état de phosphate; ce métalloïde se retrouve dans les fers, fontes et aciers que l'on en retire; il y exerce une influence considérable sur leurs propriétés physiques et mécaniques. On l'en élimine par diverses méthodes; l'une des plus importantes est le procédé Thomas-Gilchrist, découvert en 1878, qui permet d'accumuler le phosphore, à l'état de phosphate de calcium, dans des scories (Scories Thomas) que l'on utilise comme engrais.

On trouve aussi du phosphore dans la houille^(12 à 14); Lechartier⁽¹⁵⁾ a signalé la présence de l'acide phosphorique dans les roches de Bretagne, Schlösing⁽¹⁶⁾ dans les eaux du sol, en très petite quantité.

La terre végétale contient des phosphates, qui sont absorbés par les plantes, d'où ils passent dans l'organisme des animaux. D'après Berthelot et André⁽¹⁷⁾, le phosphore se trouve, dans les plantes, à l'état de phosphates, phosphites, hypophosphites, phosphures, éthers de l'acide phosphorique et composés organiques.

Dans le règne animal, le phosphore est, également, très répandu. On l'y rencontre, à l'état de phosphate tribasique de calcium, dans les parties solides des animaux⁽¹⁸⁾ (os, dents, squelette des crustacés, bois des ruminants) et, en dissolution, dans des liquides tels que le sang et l'urine; à l'état de combinaison organique dans le cerveau, les nerfs, le foie, le lait⁽¹⁹⁾, dans la laitance⁽²⁰⁾ et les œufs des poissons, les œufs des oiseaux, les huîtres, les éponges.

AN. CH. PH. (7)-7-455-1896. — ⁽⁸⁾ FOURCROY et VAUQUELIN. AN. CH. PHYS. 56-258-1805. — ⁽⁹⁾ LIEBIG. REPERT. CH. APP. 65-1862. — ⁽¹⁰⁾ MALAGUTI. REPERT. CH. APP. 115-1862. — ⁽¹¹⁾ MAC-IVOR. CHEM. N. 85-181-1902. — ⁽¹²⁾ PERCY. TRAITÉ DE MÉTALLURGIE. PARIS, 1-1864. — ⁽¹³⁾ LE CHATELIER et J. DURAND-CLAYE. B. SOC. EDC. 1875. — ⁽¹⁴⁾ AD. CARNOT. C. R. 99-154-1884. — ⁽¹⁵⁾ LE-CHARTIER. C. R. 91-820-1880. — ⁽¹⁶⁾ TH. SCHLÖSING fils. C. R. 127-256-327 et 820-1898. — ⁽¹⁷⁾ BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 105-1217-1887. — ⁽¹⁸⁾ FRÉMY. AN. CH. PH. (5)-43-47-1855. — ⁽¹⁹⁾ ANDOUARD. C. R. 104-1298-1887. — ⁽²⁰⁾ FOURCROY et VAUQUELIN. AN. CH. PHYS. 64-

La production française annuelle du phosphore est de 250 tonnes environ, sur lesquelles 50 tonnes seulement sont utilisées en France; cette production est un peu plus élevée en Angleterre et atteint 1000 tonnes pour le monde entier⁽²¹⁾. La valeur commerciale du phosphore est, actuellement, de 4 à 5 francs le kilogramme.

Historique. — Le mot de *phosphore* est antérieur à sa découverte. Au commencement du dix-septième siècle, on désignait, sous le nom général de *phosphores*, toutes les matières phosphorescentes.

Le mystère, dont les alchimistes entouraient leurs découvertes, fut la cause pour laquelle plusieurs d'entre eux découvrirent successivement le phosphore, dans la seconde moitié du dix-septième siècle.

En 1669, un marchand de Hambourg, Brand, qui se livrait à l'alchimie, fit une première découverte du phosphore en évaporant de l'urine et soumettant le résidu à la distillation, en présence du sable. La nouvelle de cette découverte fut bientôt connue d'un alchimiste de profession, Kunckel⁽²²⁾, qui essaya vainement d'acheter à Brand son secret. Il était cependant parvenu à savoir que Brand avait travaillé sur l'urine et que c'était de là, probablement, qu'il avait retiré son phosphore.

Partant de cette donnée, Kunckel fit, à son tour, en 1679, la découverte du phosphore, par la méthode même de Brand; mais il fit connaître son procédé⁽²³⁻²⁴⁾ à plusieurs personnes, notamment à Homberg, qui le publia et décrivit les propriétés du nouveau corps⁽²⁵⁾. Pendant ce temps, Brand avait vendu son secret à un autre alchimiste, Krafft, qui était allé l'exploiter en Angleterre. Boyle⁽²⁷⁾ apprit ainsi l'existence de ce corps nouveau; il sut aussi, par Krafft, que la matière employée pour le préparer était *quelque chose appartenant au corps humain*. Il se mit aussitôt à l'œuvre et fit une troisième fois, et toujours par la même méthode, la découverte du phosphore, dont il fit connaître la préparation en 1680⁽²⁸⁾. Cette préparation fut répétée, à Paris, au milieu du dix-huitième siècle⁽³⁰⁾.

Ce n'est qu'à la fin de ce dix-huitième siècle, après la découverte, par Gahn, de l'acide phosphorique dans les os des animaux, que Scheele⁽³¹⁾ indiqua un moyen d'en extraire le phosphore en grande quantité. Toutefois, le phosphore resta, pendant longtemps, un produit de laboratoire; ce ne fut que vers 1858⁽³²⁾ qu'il commença à devenir réellement un produit industriel.

La méthode de Scheele a été l'objet d'un grand nombre de modifications ou de perfectionnements (Nicolas et Pelletier, Fourcroy et Vau-

5-1807. — ⁽²¹⁾ HALLER. Rapport du jury international de l'Exposition universelle de 1900, à Paris. — Groupe XIV. Industrie chimique 199. — ⁽²²⁾ HÆFFER. Histoire de la chimie. Paris 2-205-1843. — ⁽²³⁾ KUNCKEL. Laboratorium chymicum, 1716. — ⁽²⁴⁾ KUNCKEL. De phosphoro mirabili, 1678. — ⁽²⁵⁾ HÆFFER. Histoire de la chimie 2-509-1843. — ⁽²⁷⁾ HÆFFER. Histoire de la chimie 2-182-1845. — ⁽²⁸⁾ BOYLE. Ph. T. Roy. Soc. 13-196 et 428-1680. — ⁽³⁰⁾ FOURCROY. Encyclopédie méthodique 5-475-1808. — ⁽³¹⁾ SCHEELÉ. Gazette salulaire de Bouillon, 5 octobre 1775. — ⁽³²⁾ COIGNET. Histoire de la maison Coignet, Lyon 28-1900. — ⁽³⁴⁾ WENGLER.

quelin, Berzélius, Wæhler⁽³⁴⁾, Javal⁽³⁵⁾, Brisson, Cary-Montrand⁽³⁶⁾, Fleck), mais le principe n'a pas changé, et c'est ce même principe (réduction de l'acide phosphorique ou des phosphates par le charbon) qui est employé actuellement dans l'industrie.

Le phosphore a toujours été considéré, par les chimistes, comme un corps simple. Toutefois, en 1879, N. Lockyer⁽³⁷⁾ fit des expériences d'où il crut pouvoir conclure que le phosphore était un composé hydrogéné. Ses résultats n'ont été confirmés par aucun expérimentateur ; ils étaient dus, sans doute, à la présence de traces d'eau dans les appareils ou dans les produits.

Préparation. — Le phosphore ne se prépare que dans l'industrie, particulièrement en France, en Angleterre, en Russie, en Suisse et aux États-Unis. L'usine Coignet, de Lyon, est une des plus importantes ; quelques-uns des renseignements qui vont suivre nous ont été obligeamment fournis par M. Coignet.

Pendant longtemps, tout le phosphore préparé industriellement a été retiré des os, mais, depuis quelques années, l'emploi des phosphates minéraux a remplacé celui des phosphates d'os dans un grand nombre d'usines, sauf en Russie.

1° EXTRACTION DU PHOSPHORE DES OS. — (a) *Méthode du phosphate précipité.* — La composition moyenne des os est, d'après Fremy⁽³⁸⁾ :

Osséine.	25 à 50 %
Phosphate tribasique de calcium.	52 à 68 %
Carbonate de calcium.	2 à 10 %
Phosphate de magnésium.	0 à 2 %

On commence par traiter les os, préalablement dégraissés, par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout toute la matière minérale et laisse l'osséine que l'on transformera ultérieurement en gélatine. La liqueur acide obtenue contient du phosphate monocalcique et du chlorure de calcium. Pour séparer ces deux composés, on ajoute un lait de chaux étendu, en quantité suffisante pour transformer le phosphate monocalcique en phosphate bicalcique ; ce dernier, peu soluble, se dépose rapidement. On le lave et on le dessèche. Le phosphate bicalcique est ensuite traité par de l'acide sulfurique à 58° B, étendu de la moitié de son volume d'eau, et en quantité suffisante pour le transformer entièrement en acide phosphorique. On opère à chaud pour faciliter le dépôt de sulfate de calcium. La liqueur phosphorique surnageante est soutirée et concentrée, par évaporation, jusqu'à ce qu'elle marque 55° à 60° B ; elle contient alors environ 50 pour 100 de P²O⁵ et 2 pour 100 de SO⁵. On la mélange avec un excès de charbon finement concassé et on dessèche ce mélange. Pendant cette dessiccation, il se dégage un peu d'anhydride sulfureux provenant de la réduction, par le charbon, des 2 pour 100 de

An. Ph. Chem. Pogg. 17-178-1829. — ⁽³³⁾ JAVAL. An. Ch. Ph. (2)-14-207-1820. — ⁽³⁶⁾ CARY-MONTRAND. C. R. 38-864-1854. — ⁽³⁷⁾ N. LOCKYER. C. R. 89-514-1879. — ⁽³⁸⁾ FRÉMY. An.

SO⁵. Le mélange desséché est introduit dans les appareils de décomposition. Ce sont des cornues cylindriques, en poterie, analogues à celles que l'on emploie pour la distillation de la houille, et qui sont disposées, par séries de cinq, dans des fours à réverbère. Une extrémité de la cornue émerge du four et porte un tuyau métallique qui amène les vapeurs de phosphore dans un récipient en fonte, contenant de l'eau, où elles se condenseront. On chauffe, au rouge vif, pendant trois jours; la réduction de l'acide phosphorique par le charbon commence aussitôt; il se dégage, en même temps que les vapeurs de phosphore, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Il se produit aussi un peu d'hydrogène phosphoré par suite de l'action du phosphore sur l'eau de l'acide. Cet hydrogène phosphoré brûle à l'orifice de l'appareil de condensation pendant tout le temps que dure la préparation; la disparition de sa flamme indique la fin de l'opération. Le résidu, qui se trouve dans la cornue, est utilisé comme engrais phosphaté.

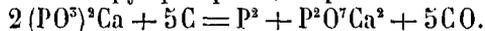
On modifie quelquefois cette méthode en traitant les os, non plus par l'acide chlorhydrique qui, même étendu, peut altérer l'osséine, mais par de l'eau, à 120°, sous pression⁽⁵⁰⁾. Dans ces conditions, l'osséine est presque entièrement dissoute. Les os dégelatinés, ainsi obtenus, contiennent encore 5 à 10 pour 100 de matière organique; on les calcine et on les traite par la méthode que nous allons indiquer.

(b) *Méthode de la cendre d'os.* — Cette méthode est employée dans les usines russes.

L'extraction de l'osséine n'est possible qu'avec des os frais et bien conservés. Quand ils ne remplissent pas ces conditions, on opère de la manière suivante: on les calcine au rouge vif, dans des fours à manche, pour détruire toute la matière organique. La cendre d'os, ainsi obtenue, est traitée par l'acide sulfurique, comme dans la méthode précédente, de manière à transformer le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique qui, dans ce cas, est seul en dissolution. Ce phosphate, mélangé avec du charbon, est transformé en métaphosphate sous l'action d'une chaleur modérée: $(\text{PO}^4)^2\text{CaH}^4 = (\text{PO}^3)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$.

En continuant à chauffer jusqu'au rouge blanc, le métaphosphate est réduit par le charbon, avec mise en liberté des deux tiers du phosphore qu'il contenait: $5(\text{PO}^3)^2\text{Ca} + 10\text{C} = \text{P}^4 + (\text{PO}^4)^2\text{Ca}^5 + 10\text{CO}$.

Il se produit aussi du pyrophosphate, d'après la réaction:



Le phosphate tricalcique et le pyrophosphate neutre, ainsi formés, sont repris dans la préparation, quoique la forte calcination qu'ils ont subie les rende difficilement attaquables.

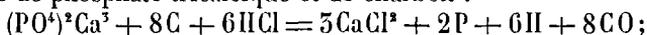
2° EXTRACTION DU PHOSPHORE DES PHOSPHATES MINÉRAUX. — Le prix de revient des phosphates minéraux est bien inférieur à celui des os. Ils n'avaient cependant pas été utilisés pour la préparation du phosphore, à cause des difficultés qu'on y avait rencontrées.

Ch. Ph. (5) 43-47-1855. — (50) COCNER. C. R. du 4^e Congrès international de chimie appli-

Toutefois, depuis quelques années, les industriels sont arrivés à vaincre ces difficultés et les phosphates minéraux sont aujourd'hui employés comme matière première dans un grand nombre d'usines, en Angleterre et à l'usine Coignet en particulier. Mais cette méthode présente encore des difficultés, et elle exige des précautions particulières pour obtenir le phosphore pur⁽³⁹⁾.

Les phosphates, finement pulvérisés, sont traités par l'acide sulfurique, de manière à obtenir un mélange de phosphate monocalcique et de sulfate de calcium. La dissolution obtenue est concentrée, mélangée à du charbon de bois pulvérisé, desséché et calcinée dans des cornues placées dans des fours à réverbère. On condense les vapeurs de phosphore dans un récipient rempli d'eau chaude⁽⁴⁰⁾.

Quelques modifications à ces méthodes ont été essayées, mais ne paraissent avoir eu qu'une application industrielle fort restreinte. Cary-Montrand⁽³⁶⁾ fait agir, au rouge blanc, du gaz chlorhydrique sur un mélange de phosphate tricalcique et de charbon :



d'autres ont tenté de réduire le phosphate d'aluminium par le charbon⁽⁴¹⁾, les métaphosphates de calcium et de sodium par l'aluminium^(42 à 44). Certains industriels ont repris le principe de la méthode de Wöhler⁽³⁴⁾ (calcination d'un mélange de cendre d'os, de sable et de charbon). Brisson⁽⁴⁵⁾ ajoute à ce mélange un fondant, tel que du carbonate de sodium, destiné à rendre le laitier plus fusible. Il opère dans une sorte de petit haut fourneau; les vapeurs de phosphore sortent, avec les gaz combustibles, par le gueulard, on les condense dans des réfrigérants appropriés. Readman⁽⁴⁶⁾ chauffe très fortement un mélange de phosphate de calcium, de sable et de charbon.

5° MÉTHODE DU FOUR ÉLECTRIQUE. — Dans ces méthodes de réduction directe des phosphates tricalciques, il est nécessaire d'opérer à une température très élevée, d'où l'emploi du four électrique comme moyen de chauffage. La méthode électrique, créée vers 1890, a pris rapidement beaucoup d'extension puisque déjà, en 1899, elle fournissait la moitié du phosphore produit dans le monde entier⁽²¹⁾. Elle est employée surtout en Allemagne, en Angleterre, en Suisse et aux États-Unis; aucune usine française ne l'a encore adoptée définitivement.

En général, on chauffe un mélange intime de phosphate, de sable et de charbon, réduits en poudre fine (procédé Readman-Parker)⁽⁴⁷⁾; il se forme une scorie, fusible à la haute température de l'arc, tandis que les vapeurs de phosphore se dégagent; on les condense dans des vases en cuivre contenant de l'eau. Le four travaille d'une manière continue. Une seule usine préparait journallement, dès 1893, par cette méthode,

quéc. Paris 1-561-1900. — ⁽⁴⁰⁾ READMAN. J. Soc. Chem. Ind. 163-1890. — ⁽⁴¹⁾ SHEARER et CLAP. J. Soc. chem. Ind. 14-456. — ⁽⁴²⁾ ROSSEL et FRANCK. Ber. Chem. Gesell. 27-52-1894. — ⁽⁴³⁾ ROSSEL. B. Soc. Ch. (3)-11-200-1894. — ⁽⁴⁴⁾ FRANCK. Chem. Zeit. 22-236-1898. — ⁽⁴⁵⁾ BRISSON. Polyt. Centr. Bl. 406-1870. — ⁽⁴⁶⁾ READMAN. J. Soc. chem. Ind. 475-1890. — ⁽⁴⁷⁾ READMAN. J. Soc. chem. Ind. 445-1891. — ⁽⁴⁸⁾ MACHALSKÉ. Electrochem. Zeit. 7-602-1901;

150 kilogrammes de phosphore⁽²¹⁾. Le four Machalske⁽⁴⁸⁾ permet de réduire, à 3500°, 150 kilogrammes de phosphate en 15 minutes.

Dans certaines usines on chauffe un mélange de métaphosphate de calcium et de charbon⁽⁴⁹⁾; il se forme du phosphore, qui distille, de l'oxyde de carbone et du phosphate tricalcique. Nous citerons enfin le procédé Dill⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾, qui consiste à chauffer un mélange d'acide phosphorique sirupeux et de charbon; il ne se forme que des produits volatils (phosphore, eau et oxyde de carbone) et l'opération est continue.

La méthode du four électrique est bien plus rapide que celle des fours à charbon. Toutefois, l'avantage que présente l'un ou l'autre de ces procédés dépend beaucoup des prix respectifs du charbon et de la force électrique et, par conséquent, de la situation des usines.

Purification. — Le phosphore blanc contient des impuretés, notamment du phosphore rouge. On le purifie au moyen de deux filtrations successives, l'une sur du noir animal, l'autre sur une peau de chamois. Ces opérations ont lieu au sein de l'eau tiède; le phosphore liquide est refoulé au travers de chacun de ces deux filtres au moyen de la pression exercée par une colonne d'eau.

Le phosphore est ensuite moulé en bâtons cylindriques ou triangulaires. Cette opération, que l'on effectuait autrefois par aspiration du phosphore liquide dans des tubes de verre, présentait les plus grands dangers pour les ouvriers. Coignet a remplacé l'aspiration par une méthode qui consiste à verser le phosphore liquide dans des moules horizontaux placés dans de l'eau tiède, que l'on remplace ensuite par de l'eau froide. Actuellement, on emploie, de préférence, le procédé du moulage à froid (procédé Martin)⁽⁵¹⁾, qui consiste à faire passer le phosphore solide à travers une filière, en exerçant sur lui une pression au moyen d'une presse hydraulique. A l'usine Coignet on fabrique, de cette manière, des bâtons à section carrée. Le phosphore est ensuite emballé dans des vases en fer-blanc remplis d'eau et soudés.

Le phosphore ordinaire contient souvent de l'arsenic. On l'en débarrasse en le distillant dans un courant de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique⁽⁵²⁾. Le phosphore, conservé quelque temps sous l'eau et plus ou moins altéré, peut être purifié en le chauffant au bain-marie sous une couche d'hypobromite de sodium et agitant; le phosphore vitreux n'est pas attaqué par ce réactif qui dissout le phosphore rouge et les autres impuretés, en particulier l'arsenic⁽⁵³⁾. Cet arsenic provient de l'attaque des matières premières par de l'acide sulfurique arsenical; aussi le phosphore, préparé par le four électrique, est-il généralement plus pur que celui que donnent les fours à charbon.

Propriétés physiques. — 1° *Phosphore solide.* — Le phos-

Éclairage élect. 28-235-1901. — ⁽⁴⁹⁾ HOSPITALIER et MONTPELLIER. L'électricité à l'Exposition de 1900, 2-58. — ⁽⁵⁰⁾ DILL. Chem. Centr. Bl. 2-1072-1899. — ⁽⁵¹⁾ COIGNET. Histoire de la maison Coignet. Lyon. 77-1900. — ⁽⁵²⁾ NÄLTING et FEUERSTEIN. Ber. Chem. Gesell. 33-2684-1900. — ⁽⁵³⁾ DENIGÈS. J. Pharm. Ch. (5)-25-237-1892. — ⁽⁵⁴⁾ MITSCHEHLICH. An. Ch. Ph.

phore solide est incolore et transparent. Il possède fréquemment une légère teinte ambrée, due à la présence de traces de phosphore rouge. Il est mou, flexible et sans apparence cristalline; mais, peu à peu, il se transforme, de l'extérieur à l'intérieur, en une masse blanche et opaque⁽⁵⁴⁾. Il cristallise^(55 à 60) en dodécaèdres rhomboïdaux ou en octaèdres réguliers, soit par évaporation lente de ses dissolutions, soit par sublimation. Les cristaux, obtenus par sublimation, sont brillants comme le diamant; mais, sous l'action de la lumière, ils se colorent en jaune ou en rouge rubis⁽⁶⁰⁾.

Le phosphore possède une odeur alliagée, qui paraît provenir de l'ozone que forme l'oxygène de l'air à son contact⁽⁶¹⁾.

Dureté : 0,5⁽⁶²⁾, $D = 1,826$ à $1,840$ (Schrœtter)⁽⁶³⁾; $D_{100} = 1,826$ (Kopp)⁽⁶⁴⁾; $D_0 = 1,857$, $D_{200} = 1,825$, $D_{410} = 1,807$ (Pisati et de Franchis)⁽⁶⁵⁾; $D_{550} = 1,825$ (Gladstone et Dale)⁽⁶⁶⁾. Coefficient de dilatation cubique : $\alpha = 0,000\,367$ ⁽⁶⁵⁾.

Chaleur spécifique : 0,1740 de -78° à $+10^\circ$ et 0,1887 de $+10^\circ$ à $+50^\circ$ (Regnault)⁽⁶⁷⁾; 0,2020 de $+13^\circ$ à $+50^\circ$ (Kopp)⁽⁶⁸⁾; 0,2005 de $+25^\circ$ à $+50^\circ$ (Desains)⁽⁶⁹⁾; 0,1788 de -20° à $+7^\circ$ (Person)⁽⁷⁰⁾.

Le phosphore solide possède une faible tension de vapeur, allant de 0^{mm},05 à $+5^\circ$, jusqu'à 0^{mm},50 à $+40^\circ$ (Joubert)⁽⁷¹⁾. Il ne conduit pas l'électricité (Faraday), cependant l'air qui a passé sur du phosphore deviendrait conducteur⁽⁷²⁾. Le phosphore est insoluble dans l'alcool⁽⁷³⁾; il est très peu soluble dans l'eau (0^{gr},2 par litre)⁽⁷⁴⁾, dans la glycérine (0,2 pour 100)⁽⁷⁵⁾, un peu plus dans l'acide acétique concentré (1 pour 100)⁽⁷⁶⁾. Son principal dissolvant est le sulfure de carbone; il se dissout aussi dans le benzène, le pétrole, l'éther, le chlorure de soufre, le trichlorure de phosphore et l'iode de méthylène⁽⁷⁷⁾. La courbe de solubilité du phosphore, dans le sulfure de carbone, présente un point anguleux à -1° , la dissolution contient alors 85 pour 100 de son poids de phosphore⁽⁷⁸⁾. La chaleur de dissolution de P dans le sulfure de carbone est égale à -460^{cal} (Ogier).

Le rapport des volumes du phosphore liquide et du phosphore solide, à 44° , est égal à 1,0545⁽⁷⁹⁾, à 1,55⁽⁸⁰⁾. Leduc⁽⁸⁰⁾ estime que le chan-

(5) 46-512-1856. — (55) LAWRIE SMITH. B. Soc. Ch. 20-550-1875. — (56) DOUGLAS HERMANN et STORY MUSKELINE. Ber. Chem. Gesell. 6-1415-1875. — (57) RETGERS. Z. anorg. Chem. 5-210-1895. — (58) ENGEL. B. Soc. Ch. 25-2-1876. — (59) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (2)-24-264-1825; Monatsb. preuss. Akad. 409-1855. — (60) BLONDIOT. C. R. 63-597-1866. — (61) SCHENBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 75-377-1848. — (62) RYDBERG. Z. ph. Chem. 33-553-1900. — (63) SCHRÖETTER. An. Ch. Ph. (3)-24-417-1848. — (64) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 93-169-1855. — (65) PISATI et DE FRANCHIS. Ber. Chem. Gesell. 8-70-1875. — (66) GLADSTONE et DALE. Ph. Mag. (4)-18-50-1859. — (67) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-73-55-1840; (3)-26-269-1849. — (68) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 3-290-1864. — (69) DESAINS. An. Ch. Ph. (3)-22-432-1848; C. R. 23-149-1846. — (70) PERSON. An. Ch. Ph. (5)-21-318-1847. — (71) JOUBERT. Thèse. Paris, 1874; C. R. 78-1855-1874; An. Sc. Ec. Norm. (2)-3-209-1874. — (72) BLOCH. C. R. 135-1524-1902. — (73) SCHACHT. Jahresh. 270-1880. — (74) BOKORNY. Chem. Zeit. 20-1022-1896. — (75) KLEVER. Chem. Centr. Bl. 454-1872. — (76) VELPIUS. Ar. der Pharm. (3)-13-58-1878. — (77) RETGERS. Z. anorg. Chem. 3-545-1892. — (78) GIRAN. J. phys. (4)-2-807-1905. — (79) KOPP. An. Ch. Ph. (5)-47-293-1856. — (80) LEDUC. C. R. 113-259-1891. — (81) PERSON. An. Ch. Ph. (3)-21-

gement de volume, au moment de la fusion, est absolument brusque.

2° *Phosphore liquide*. $PF = 44^{\circ},2$ (Desains ⁽⁶⁹⁾, Person) ⁽⁸¹⁾; $44^{\circ},0$ (Kopp) ⁽⁸²⁾; $44^{\circ},5$ (Davy); $44^{\circ},10$ (H=1 atm.) et $52^{\circ},80$ (H=500 atm.) (Hulett) ⁽⁸³⁾. Le phosphore présente facilement le phénomène de la surfusion ^(84 à 86). $D_{440} = 1,745$ (Kopp) ⁽⁸²⁾; D_{350} (surfondu) = $1,765$ (Gladstone et Dale) ⁽⁶⁶⁾; $D_{400} = 1,749$, $D_{1000} = 1,695$, $D_{2000} = 1,605$, $D_{2800} = 1,529$ (Pisati et de Franchis) ⁽⁶⁵⁾; D à la T. d'ébullition de P = $1,485$ (Ramsay et Orme Masson) ⁽⁸⁷⁾.

Coefficient de dilatation : $\alpha = 0,000518$ (Pisati et de Franchis) ⁽⁶⁵⁾.

Chaleur de fusion : -5050^{cal} (Person) ⁽⁸¹⁾; -5400^{cal} (Desains) ⁽⁶⁹⁾.

De Forcrand a donné une expression théorique de la chaleur de fusion et de la chaleur de vaporisation du phosphore ⁽⁸⁸⁾.

Chaleur spécifique : $0,2045$, de $+44^{\circ}$ à $+51^{\circ}$ (Person) ⁽⁸¹⁾; $0,2005$ de $+25^{\circ}$ à $+50^{\circ}$ (Desains) ⁽⁶⁹⁾.

La tension de vapeur du phosphore liquide a été mesurée par Schroetter, de 165° à 250° , et par Troost et Hautefeuille ⁽⁸⁹⁾, de 560° à 541° . Le phosphore liquide est mauvais conducteur de l'électricité; cependant, d'après Knox ⁽⁹⁰⁾, il serait légèrement conducteur pour les courants énergiques.

3° *Phosphore gazeux*. $PE = 288^{\circ}$ (Dalton); 260° (Mitscherlich); 250° (Heinrich). $DV = 4,42$ (Dumas) ⁽⁹¹⁾; $4,58$ (Mitscherlich); $DV_{5000} = 4,55$, $DV_{9520} = 4,50$ (H. S.-C. Deville et Troost) ⁽⁹²⁾; $DV_{14800} = 3,63$, $DV_{18700} = 3,25$, $DV_{17000} = 3,15$ (V. Meyer et Biltz) ⁽⁹³⁾. La densité de vapeur, jusque vers 1000° , correspond à la molécule P^4 , dont la densité théorique est $4,29$. Au delà de 1000° , il paraît y avoir un commencement de dissociation de la molécule. D'après Mensching et Meyer ⁽⁹⁴⁾, la densité de vapeur du phosphore, au rouge blanc, correspondrait à P^2 .

La tétratomicité de la molécule de phosphore, à des températures peu élevées, est encore démontrée par l'élévation de la température d'ébullition de sa dissolution dans le sulfure de carbone ⁽⁹⁵⁾, ainsi que par l'abaissement du point de congélation de la dissolution dans le benzène ⁽⁹⁶⁾; cependant, par cette dernière méthode, Paterno et Nasini ⁽⁹⁷⁾ trouvent un poids moléculaire voisin de P^3 . Enfin Schenk ⁽⁹⁸⁾ est arrivé, par des considérations théoriques, à ce résultat, que, vers 180° , la molécule du phosphore ordinaire est P^4 .

Indice de réfraction de la vapeur de phosphore : $n = 1,001564$ ⁽⁹⁹⁾.

295-1847. — ⁽⁸²⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. **93**-129-1835. — ⁽⁸³⁾ HULETT. Z. ph. Chem. **28**-666-1899. — ⁽⁸⁴⁾ FOURCROY et VAUQUELIN. An. Ch. Phys. (1)-**64**-5-1807. — ⁽⁸⁵⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-469-1854. — ⁽⁸⁶⁾ GERNEZ. C. R. **63**-217-1866. — ⁽⁸⁷⁾ RAMSAY et ORME MASSON. Ber. Chem. Gesell. **13**-2146-1880. — ⁽⁸⁸⁾ DE FORCRAND. C. R. **133**-513-1901. — ⁽⁸⁹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-**2**-153-1874. — ⁽⁹⁰⁾ KNOX. Ph. Mag. (3)-**16**-188-1840. — ⁽⁹¹⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-**49**-211; **50**-170-1852. — ⁽⁹²⁾ H. S.-C. DEVILLE et TROOST. An. Ch. Ph. (5)-**58**-294-1860; C. R. **56**-891-1865. — ⁽⁹³⁾ V. MEYER et BILTZ. Ber. Chem. Gesell. **22**-725-1889. — ⁽⁹⁴⁾ MENSCHING et MEYER. Ber. Chem. Gesell. **20**-1833-1887. — ⁽⁹⁵⁾ BECKMANN. Z. ph. Chem. **5**-76-1890. — ⁽⁹⁶⁾ HERTZ. Z. ph. Chem. **6**-558-1890. — ⁽⁹⁷⁾ PATERNO et NASINI. Ber. Chem. Gesell. **21**-2153-1888. — ⁽⁹⁸⁾ SCHENK. Ber. Chem. Gesell. **35**-551-1902. — ⁽⁹⁹⁾ LE ROUX. An. Ch. Ph. (5)-**64**-414-1861. — ⁽¹⁰⁰⁾ MÜLLER. J. prakt. Chem.

Spectre. — Le spectre (¹⁰⁰ à ¹⁰⁵) du phosphore se compose de raies placées surtout dans le vert et l'orangé. Sa vapeur, mélangée à de l'hydrogène, brûle avec une flamme verte, caractéristique du phosphore, et que l'on a essayé d'utiliser, comme réactif très sensible, pour déceler de très petites quantités de ce métalloïde.

Phosphorescence. — Le phosphore luit dans l'obscurité. La cause de ce phénomène fut d'abord attribuée à son oxydation (¹⁰⁰), puis, à sa vaporisation (¹⁰⁷ à ¹⁰⁹). Quelques chimistes (¹¹⁰ à ¹¹⁴) et, en particulier, Joubert (⁷¹), ont démontré que la présence de l'oxygène est indispensable à la production de la phosphorescence et que ce phénomène est corrélatif de l'oxydation du phosphore. Joubert a établi, par l'expérience, les points suivants : 1° Le phosphore ne luit pas dans le vide barométrique, ni dans un gaz quelconque complètement dépourvu d'oxygène.

2° A chaque température, il existe une pression de l'oxygène au-dessus de laquelle il ne se produit ni phosphorescence, ni oxydation.

3° Il existe aussi, pour l'oxygène, une limite inférieure de pression au-dessous de laquelle le phosphore cesse d'être phosphorescent; cette limite est trop faible pour pouvoir être déterminée.

4° On sait, depuis longtemps, que la phosphorescence est empêchée par la présence de très petites quantités de gaz ou de vapeurs, tels que : Cl, Br, I, H²S, SO², AzH³, PI³, Az²O, Az²O⁴, ClH⁴, C²H⁴, CS², l'essence de térébenthine, le pétrole, les alcools et les éthers (¹¹⁵). Joubert a étudié, plus spécialement, l'action de l'essence de térébenthine; il rattache son influence à sa propriété de dissoudre le phosphore.

La phosphorescence paraît être aussi corrélatrice de la formation d'ozone; les corps, qui l'empêchent, sont ceux qui détruisent ou absorbent ce polymère de l'oxygène (¹¹⁶).

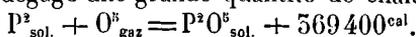
Propriétés chimiques. — Le phosphore ne se combine pas directement avec l'hydrogène.

Les réactions du phosphore avec beaucoup de métalloïdes sont violentes. Le fluor, le chlore et le brome agissent sur lui avec production de flammes ou violente détonation. L'iode agit moins énergiquement.

Avec l'oxygène, le phosphore peut donner naissance à plusieurs composés. Quand l'oxygène est sec, il se forme de l'anhydride phosphoreux, jusqu'à disparition complète de ce gaz, s'il est en petite quantité; si, au contraire, il est en excès, la chaleur, dégagée par l'oxydation lente du

94-114-1864. — (¹⁰¹) CHRISTOPLE et BEUSTEIN. C. R. 56-599-1865; An. Ch. Ph. (4)-3-280-1864. — (¹⁰²) SALET. C. R. 73-1056-1871; An. Ch. Ph. (4)-28-56-1875. — (¹⁰³) SEGUIN. C. R. 53-1272-1864. — (¹⁰⁴) CIAMICIAN. Sitz. Akad. Wien. 78-867-1878. — (¹⁰⁵) DE GRAMONT. B. Soc. Ch. (3)-49-57 et 58-1898. — (¹⁰⁶) BERTHOLLET. J. Ec. Polyt. 5^e Cahier 274-1795. — (¹⁰⁷) BERZÉLIUS. Traité de chimie (édit. franç.) 1-179-1845. — (¹⁰⁸) CORNE. J. Pharm. Ch. (5)-6-17-1882. — (¹⁰⁹) MARCHAND. J. prakt. Chem. 50-1-1850. — (¹¹¹) MÜLLER. Ber. Chem. Gesell. 3-84-1870; An. Ph. Chem. Pogg. 141-95-1870. — (¹¹²) MEISSNER. Jahresb. 51-1862. — (¹¹³) EWAN. Chem. N. 70-90-1894. — (¹¹⁴) CENTNERSZWER. Z. ph. Chem. 26-1-1898. — (¹¹⁵) VOGEL. An. Ph. Gilbert. 45-63-1813; 48-375-1814. — (¹¹⁶) J. CHAPUIS. B. Soc. Ch. 35-419-1881. — (¹¹⁷) EYDMAN JUN. Rec. Pays-Bas. 19-401-1900. — (¹¹⁸) GIRAN. Thèse. Paris

phosphore, finit par provoquer son inflammation, avec production d'anhydride phosphorique. Sa température d'inflammation est de 45°⁽¹¹⁷⁾. Cette combustion dégage une grande quantité de chaleur :



Si l'on place du phosphore dans l'air humide, la combustion lente, qui a lieu à froid, donne naissance à de l'acide phosphoreux, de l'acide phosphorique et de l'acide hypophosphorique. Les fumées blanches, qui se produisent dans ce cas, paraissent dues à la condensation de la vapeur d'eau par ces acides; elles contiennent aussi de l'ozone et de l'azotite d'ammonium (Schœnbein; Schmid)⁽¹¹⁹⁾. D'après Blondlot⁽¹²⁰⁾, la combustion lente du phosphore à l'air ne donne que de l'acide phosphorique et pas d'acide phosphoreux; il se produit, en même temps, de l'ozone. Il paraît aussi se former un peu d'eau oxygénée⁽¹²¹⁻¹²²⁾. Boussingault⁽¹²³⁾ a montré que les gaz combustibles (H, CO), mélangés à l'air, disparaissent pendant la combustion lente du phosphore.

Le phosphore se combine avec le soufre, lentement à basse température, avec de violentes explosions à chaud; avec le sélénium, la combinaison a lieu, à chaud, avec incandescence.

Le phosphore ne se combine directement, ni à l'azote, ni au carbone. Ses combinaisons, avec les autres métalloïdes, sont peu connues, sauf, cependant, avec le bore. On connaît deux phosphures de bore : PB (Moissan⁽¹²⁴⁾, Besson)⁽¹²⁵⁾ et P³B² (Moissan)⁽¹²⁴⁾, et deux phosphoïdures PBI et PBI² (Moissan)⁽¹²⁶⁾. La plupart des métaux se combinent avec le phosphore, à chaud, pour donner des phosphures; par exemple, le calcium brûle dans la vapeur de phosphore (Moissan)⁽¹²⁷⁾. Les phosphures métalliques, dont un certain nombre sont cristallisés, ont généralement pour formule P²M^{n/3}; ils ont été, pendant ces dernières années, l'objet de nombreux travaux^(128 à 133). Chauffé avec le platine, le phosphore le perce, par suite de la formation de phosphures fusibles.

L'argent et l'or absorbent la vapeur de phosphore à une température un peu inférieure à celle de leur fusion; ils la laissent dégager pendant le refroidissement, en produisant le phénomène du rochage⁽¹³⁴⁾.

L'acide chlorhydrique, chauffé en tube scellé avec du phosphore, vers 200°, donne de l'hydrogène phosphoré (Oppenheim). L'acide bromhydrique donne, vers 100°, du bromure de phosphonium. L'acide iodhydrique gazeux est absorbé par le phosphore ordinaire en donnant :

1905; An. Ch. Ph. (7)-30-203-1905; C. R. 136-550-1905. — ⁽¹¹⁹⁾ SCHMID. J. prakt. Chem. 98-414-1866. — ⁽¹²⁰⁾ BLONDLOT. C. R. 66-551-1868. — ⁽¹²¹⁾ LEEDS. Ber. Chem. Gesell. 13-1066-1880. — ⁽¹²²⁾ OSTWALD. Z. ph. Chem. 34-248-1900. — ⁽¹²³⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 58-777-1864. — ⁽¹²⁴⁾ MOISSAN. C. R. 113-726 et 787-1891. — ⁽¹²⁵⁾ BESSON. C. R. 113-78 et 772-1891. — ⁽¹²⁶⁾ MOISSAN. C. R. 113-624-1891. — ⁽¹²⁷⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-21-899-1899. — ⁽¹²⁸⁾ GRANGER. B. Soc. Ch. (3)-7-610 et 612-1892; C. R. 120-925-1895; C. R. 123-1284-1896; C. R. 124-490-498 et 896-1897; An. Ch. Ph. (7)-14-5-1898. — ⁽¹²⁹⁾ MOISSAN. C. R. 128-787-1899; B. Soc. Ch. (5)-21-925-1899, et Le four électrique, 1897. — ⁽¹³⁰⁾ HENRI GAUTIER. C. R. 128-1167-1899. — ⁽¹³¹⁾ JABOIS. C. R. 129-762-1899. — ⁽¹³²⁾ MARONNEAU. C. R. 128-956-1899. — ⁽¹³³⁾ PARTHEIL et VAN HAAREN. Ar. der Pharm. 238-28-1900. — ⁽¹³⁴⁾ HAUTEFEUILLE et PERRÉY. C. R. 98-1578-1884. — ⁽¹³⁵⁾ DAMOISEAU. C. R. 91-885-1880; B. Soc. Ch. 35-49-1881.

$5P + 8HI = 2PH^3I + 5PI^2$; en présence de l'eau et d'un excès de phosphore, il se produit : $2P + III + 5H^2O = PH^3I + PO^3H^5$ (Damoiseau)⁽¹³⁵⁾. — L'eau est décomposée par le phosphore, vers 250°, en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphoreux (Schrætter).

Le gaz ammoniac sec n'a pas d'action, mais l'ammoniac liquéfié dissout le phosphore en donnant un liquide brun⁽¹³⁶⁾. A la température ordinaire, l'ammoniaque, en dissolution, produit un corps noir qui, d'après Blondot⁽¹³⁷⁾, serait un état particulier du phosphore amorphe.

La vapeur de phosphore décompose, vers 500°, l'hydruure de calcium (Moissan)⁽¹³⁸⁾; le phosphore liquide, légèrement chauffé, décompose les hydruures de rubidium et de césium en donnant des phosphures⁽¹³⁹⁾.

Le phosphore agit, comme réducteur, sur un grand nombre d'oxydes de métalloïdes ou de métaux. L'acide sulfurique, chauffé avec du phosphore, est réduit à l'état d'acide sulfureux et même d'hydrogène sulfuré. SO^5 agit violemment avec formation de $5P^2O^4$, $2SO^5$ ⁽¹⁴⁰⁾. Le phosphore est oxydé par l'acide azotique, violemment s'il est concentré, lentement et seulement sous l'influence de la chaleur, s'il est étendu; il se forme de l'acide phosphorique. Il se produit aussi un peu d'ammoniaque⁽¹⁴¹⁻¹⁴³⁾. Le phosphore réduit, à 200°, l'acide phosphorique, avec formation d'acide hypophosphoreux (Oppenheim)⁽¹⁴⁵⁾.

Les oxydes anhydres, comme la chaux, donnent, au rouge, avec la vapeur de phosphore, un phosphure et un phosphate. Les alcalis en dissolution, et légèrement chauffés, attaquent le phosphore avec production d'hydrogène phosphoré, de phosphites, phosphates et, surtout hypophosphites. Les carbonates alcalins sont décomposés, au rouge, par le phosphore, avec mise en liberté de carbone.

Le phosphore, dissous dans le benzène, donne, avec les dissolutions alcalines de certains métaux, des précipités qui sont des mélanges de phosphores et de phosphates (Oppenheim)⁽¹⁴⁴⁾.

Le phosphore réduit les solutions de sulfate de cuivre, avec formation de sulfure de cuivre et de cuivre en beaux cristaux octaédriques, qui se déposent à la surface du métalloïde⁽¹⁴⁵⁾; il réduit aussi les solutions de chlorure d'or, de chlorure de platine et d'azotate d'argent (Böttger).

Récemment, Fittica⁽¹⁴⁶⁾ avait annoncé que le phosphore, chauffé avec de l'azotate d'ammonium, se transformait en arsenic. Winckler⁽¹⁴⁷⁾ a prouvé l'inexactitude de ce résultat, en montrant qu'il était dû à la présence d'impuretés, en particulier de l'arsenic contenu dans le phosphore employé.

Propriétés physiologiques. — Le phosphore peut agir sur le corps humain de deux manières différentes.

— ⁽¹³⁶⁾ HUGOT. An. Ch. Ph. (7)-21-5-1900. — ⁽¹³⁷⁾ BLONDLOT. J. Pharm. Ch. (4)-9-9-1869. — ⁽¹³⁸⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-21-878-1899. — ⁽¹³⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-29-446-1905. — ⁽¹⁴⁰⁾ AME. Chem. N. 63-102-1891; J. chem. Soc. 95-250-1891. — ⁽¹⁴¹⁾ P'ERSONNE. B. Soc. Ch. 1-163-1864. — ⁽¹⁴²⁾ MONTMARTINI. Gazzet. ch. ital. 28-1-597-1898. — ⁽¹⁴³⁾ OPPENHEIM. B. Soc. Ch. 1-163-1864. — ⁽¹⁴⁴⁾ OPPENHEIM. Ber. Chem. Gesell. 5-979-1872. — ⁽¹⁴⁵⁾ SIDOT. C. R. 84-1454-1877. — ⁽¹⁴⁶⁾ FITTICA. Chem. Zeit. 24-485-1900. — ⁽¹⁴⁷⁾ WINCKLER. Ber. Chem. Gesell.

Introduit dans l'organisme, c'est un poison des plus violents, à la dose de 0^{gr},2 à 0^{gr},5. L'empoisonnement par le phosphore a été étudié par un grand nombre de physiologistes ^(148 à 151). Son action toxique paraît due à sa grande affinité pour l'oxygène, d'où résulte la disparition de ce gaz du sang. Personne ⁽¹⁵²⁾ et Köhler ont proposé l'essence de térébenthine comme contrepoison; ce liquide paraît être le meilleur antidote connu du phosphore, malgré l'opinion de Curie et Vigier ⁽¹⁵³⁾, qui ne lui attribuent pas cette propriété.

Le phosphore peut aussi agir lentement sur l'organisme par les vapeurs qu'il dégage. Cette action, longtemps prolongée, finit par engendrer, soit le *phosphorisme*, qui est l'empoisonnement lent et chronique par les vapeurs phosphorées, soit la *nécrose*, qui est une carie particulière de l'os maxillaire, pouvant occasionner la mort, et qui se produit chez les individus porteurs d'une lésion préalable de la bouche. Magitot ⁽¹⁵⁴⁾ préconise une ventilation énergique pour combattre le phosphorisme et la sélection ouvrière pour combattre la nécrose.

États allotropiques. — Le phosphore est connu sous plusieurs états allotropiques.

1° **Phosphore rouge.** — a) **HISTORIQUE.** — On avait remarqué, depuis longtemps, que le phosphore ordinaire, exposé à l'action de la lumière, se colore superficiellement en rouge. On attribua d'abord ce changement de couleur à une oxydation. Ce fut Schrötter ⁽¹⁵⁵⁾ qui, en 1848, démontra que ce corps rouge était, non pas un oxyde, mais un état allotropique particulier du phosphore blanc. Il fit voir aussi que la même transformation pouvait être obtenue, plus rapide et plus complète, sous l'action de la chaleur, à partir de 225° environ. Voir plus loin l'article *Phosphore rouge*, p. 707.

b) **PRÉPARATION.** — Industriellement, on prépare le phosphore rouge en utilisant l'action de la chaleur sur le phosphore blanc. On opère à la température d'environ 250° maintenue pendant 10 à 12 jours.

L'appareil se compose d'une cornue en fonte percée, à sa partie supérieure, d'une petite ouverture par où pourra se dégager de la vapeur de phosphore, qui viendra brûler au contact de l'air. Cette chaudière est chauffée, soit à feu nu, soit, plutôt, par l'intermédiaire d'un bain de sable ou de limaille de fer. On opère sur 200 à 250 kilogrammes de phosphore que l'on chauffe, d'abord progressivement, jusqu'à 100°, pour éliminer l'eau qui a été introduite en même temps que le phosphore et qui, à une température plus élevée, provoquerait un dégagement d'hydrogène phosphoré. Quand la dessiccation est complète, on élève, peu à peu, la température jusqu'à 250° et même 280°. L'opération terminée,

33-1693-1900. — ⁽¹⁴⁸⁾ TAUSSIG. Ar. expér. Path. 30-161-1892. — ⁽¹⁴⁹⁾ JONAS. An. Chem. Pharm. Lieb. 34-258-1840. — ⁽¹⁵⁰⁾ FISCHER et MÜLLER. Z. anal. Chem. 15-57-1876. — ⁽¹⁵¹⁾ MEDICUS. Z. anal. Chem. 19-164-1880. — ⁽¹⁵²⁾ PERSONNE. C. R. 68-545-1869. — ⁽¹⁵³⁾ CURIE et VIGIER. C. R. 69-1068-1869. — ⁽¹⁵⁴⁾ MAGITOT. C. R. 124-295-1897. — ⁽¹⁵⁵⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. 1-150-1848; 2-441-1849; 8-241-1852; 9-414-1852; An. Ch. Ph. (5)-24-

on a obtenu une masse dure, compacte, et adhérente aux parois de la chaudière. On la détache, sous l'eau, au moyen d'un ciseau et d'un marteau. Le phosphore rouge, ainsi préparé, contient toujours un peu de phosphore blanc, qui constitue une impureté, et qui pourrait provoquer son inflammation. On l'en débarrasse en faisant bouillir la matière pulvérisée avec une lessive de soude, qui transforme le phosphore blanc en hypophosphite soluble, avec dégagement d'hydrogène phosphoré; on continue cette opération jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus l'odeur de ce gaz. On lave ensuite à l'eau et l'on dessèche sur des plaques de tôle. On peut aussi enlever le phosphore blanc au moyen du sulfure de carbone⁽¹⁵⁶⁾.

c) **FORMATION.** — Le phosphore rouge prend naissance sous l'action de la lumière solaire et, en particulier, des radiations violettes; par l'action des étincelles électriques sur la vapeur de phosphore (Geissler⁽¹⁵⁷⁾, Grove, Hittorff); une très petite quantité d'iode projetée sur du phosphore chauffé à 150°-200° le transforme presque immédiatement, et en totalité, en phosphore rouge⁽¹⁵⁸⁾. Le phosphore rouge se produit encore quand on chauffe du phosphore blanc en présence d'un dissolvant, par exemple du tribromure de phosphore, à l'ébullition⁽¹⁶⁰⁾. Voir l'article *Phosphore rouge*, p. 707.

2° **Phosphore blanc.** — L'existence réelle de cette variété, en tant qu'état allotropique du phosphore, est très douteuse. Elle est constituée par une sorte de croûte blanchâtre, qui recouvre le phosphore quand on conserve ce métalloïde sous l'eau et à la lumière diffuse.

Pelouzé⁽¹⁶¹⁾ et Retgers⁽¹⁶²⁾ l'ont considéré comme un hydrate de phosphore, mais Marchand⁽¹⁶³⁾ a trouvé qu'il ne contenait que 5 pour 100 d'eau et H. Rose⁽¹⁶⁴⁾ que c'était du phosphore pur. D'après Baudrimont⁽¹⁶⁵⁾, le phosphore blanc ne serait qu'une apparence particulière du phosphore ordinaire, dont la surface serait irrégulièrement corrodée et dépolie par l'oxygène dissous dans l'eau.

5° **Phosphore noir.** — C'est une variété qui a été l'objet de nombreux travaux, et dont l'existence n'en est pas moins incertaine. Elle a été préparée pour la première fois par Thénard⁽¹⁶⁶⁾, en chauffant à 70° du phosphore ordinaire et le refroidissant brusquement; il obtenait ainsi une masse noire qui, fondue et refroidie lentement, reproduisait le phosphore ordinaire.

Blondlot⁽¹⁶⁷⁾ l'a successivement considéré comme du phosphore pur, puis comme du phosphore coloré en noir par des impuretés. Il l'avait

406-1848; An. Ph. Chem. Pogg. **81**-276-1850. — ⁽¹⁵⁶⁾ NICKLÈS. C. R. **42**-646-1856. — ⁽¹⁵⁷⁾ GEISSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **152**-171-1874. — ⁽¹⁵⁸⁾ BRODIE. J. chem. Soc. **5**-280-1855. — ⁽¹⁶⁰⁾ SCHENCK. Ber. Chem. Gesell. **36**-979-1905. — ⁽¹⁶¹⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (2) **50**-85-1852. — ⁽¹⁶²⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. **5**-225-1895. — ⁽¹⁶³⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. **20**-506-1840. — ⁽¹⁶⁴⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **27**-565-1855. — ⁽¹⁶⁵⁾ BAUDRIMONT. C. R. **61**-857-1865; J. Pharm. (4) **3**-17-1866. — ⁽¹⁶⁶⁾ THÉNARD. An. Ch. Ph. (1) **81**-109-1812; **85**-526-1815. — ⁽¹⁶⁷⁾ BLONDLOT. C. R. **60**-850-1865; **70**-856-1870; **78**-1150-1874. — ⁽¹⁶⁸⁾ RIT-

préparé, dans le premier cas, en soumettant le phosphore à des distillations successives et l'exposant, dans l'intervalle, à la lumière solaire. Plus tard, il l'obtint en maintenant du phosphore ordinaire, en fusion, en présence du mercure ou de l'un de ses composés; le produit obtenu, étant alors coloré en noir, Blondlot pensa qu'il devait cette coloration à des traces de mercure. Ritter⁽¹⁶⁸⁾ estimait que le phosphore noir doit sa couleur à la présence de l'arsenic qui donnerait un phosphure noir. Reichard⁽¹⁶⁹⁾, au contraire, pensait que l'arsenic est sans influence.

Paul Thénard⁽¹⁷⁰⁾ admet l'existence réelle du phosphore noir et il attribue sa couleur à la présence du phosphore amorphe.

Enfin, Maumené⁽¹⁷¹⁾ a observé qu'il se produisait du phosphore noir dans les premières gouttes seulement de la distillation de ce métalloïde dans un courant d'hydrogène (préparé par Zn et SO⁴H²); il ne s'en produit pas quand on distille dans un courant d'anhydride carbonique.

4° **Modification de Remsem et Kaiser**⁽¹⁷²⁾. — Ces chimistes pensent avoir obtenu une nouvelle variété de phosphore, plus légère que l'eau et peu altérable à la lumière, en distillant du phosphore ordinaire dans un courant d'hydrogène et refroidissant les vapeurs avec de l'eau glacée.

5° **Modification de Hourton et Thompson**⁽¹⁷³⁾. — Elle résulterait de l'ébullition du phosphore ordinaire avec une lessive concentrée de potasse. Le phosphore obtenu, lavé à l'eau froide, resterait liquide pendant plusieurs mois et ne se solidifierait qu'à + 5°⁰,3; il ne serait, ni oxydable à l'air, ni phosphorescent.

Caractères et analyse. — On reconnaît, quelquefois, la présence du phosphore libre à son odeur. Mais le caractère le plus sensible, qui permet d'en décèler de très faibles quantités, est sa phosphorescence. Cette propriété est appliquée dans la méthode de Mitscherlich⁽¹⁷⁴⁾, qui consiste à distiller, avec de l'eau, la matière à analyser; le phosphore est entraîné avec la vapeur d'eau et, si l'on opère dans l'obscurité, on voit apparaître des lucurs phosphorescentes à la partie supérieure du serpent. Cette méthode a été perfectionnée par Hager⁽¹⁷⁵⁾, Loth. Meyer, O. Schifferdecker⁽¹⁷⁶⁾, Buchner⁽¹⁷⁷⁾, Selmi⁽¹⁷⁸⁾.

On utilise aussi, quelquefois, l'examen de la flamme de l'hydrogène contenant des vapeurs de phosphore⁽¹⁷⁹⁾; cette flamme est verte et possède un spectre caractéristique (Blondlot⁽¹⁸⁰⁾ et Dusart⁽¹⁸¹⁾, Dalmon⁽¹⁸²⁾, Halasz⁽¹⁸³⁾). Ces deux méthodes sont employées en toxicologie.

Le phosphore, libre ou combiné, peut encore être transformé, par

TER. C. R. **78**-192-1874; B. Soc. Ch. **21**-151-1874. — ⁽¹⁶⁹⁾ REICHARD. *Ar. der Pharm.* (5)-**9**-442-1876. — ⁽¹⁷⁰⁾ PAUL THÉNARD. C. R. **78**-1151-1874; **95**-409-1882. — ⁽¹⁷¹⁾ MAUMENÉ. C. R. **95**-653-1882. — ⁽¹⁷²⁾ REMSEM et KAISER. *Am. Chem. J.* **4**-454-1883. — ⁽¹⁷³⁾ HOURTON et THOMPSON. *Ar. der Pharm.* (5)-**6**-49-1875. — ⁽¹⁷⁴⁾ MITSCHERLICH. *J. prakt. Chem.* **66**-238-1855. — ⁽¹⁷⁵⁾ HAGER. *Z. anal. Chem.* **10**-152 et 255-1871. — ⁽¹⁷⁶⁾ O. SCHIFFERDECKER. *Z. anal. Chem.* **11**-279-1872. — ⁽¹⁷⁷⁾ BUCHNER. *Z. anal. Chem.* **14**-165-1875. — ⁽¹⁷⁸⁾ SELMI. *Ber. Chem. Gesell.* **9**-1127-1876; **11**-1691-1878. — ⁽¹⁷⁹⁾ MUCKERJI. *Z. anorg. Chem.* **27**-72-1901. — ⁽¹⁸⁰⁾ BLONDLOT. C. R. **52**-1197-1861. — ⁽¹⁸¹⁾ DUSART. C. R. **43**-1126-1856. — ⁽¹⁸²⁾ DALMON. *J. Ch. médic.* 125-1870. — ⁽¹⁸³⁾ HALASZ. *Z. anorg. Chem.* **26**-458-1901. — ⁽¹⁸⁴⁾ CARRUS. *Ber.*

oxydation, en acide phosphorique que l'on décèle par ses caractères analytiques. — C'est également, à cet état, qu'on le dose habituellement; l'oxydant est, soit l'acide azotique fumant (Carius)⁽¹⁸⁴⁾, soit le permanganate de potassium (Marie)⁽¹⁸⁵⁾. La liqueur phosphorique obtenue est fortement alcalinisée par l'ammoniaque et additionnée d'un mélange de chlorure d'ammonium, d'ammoniaque et de chlorure de magnésium. Il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on recueille et que l'on dessèche; ce précipité est enfin pesé après avoir subi une calcination qui l'a transformé en pyrophosphate de magnésium.

Berthelot⁽¹⁸⁶⁾ brûle les substances organiques phosphorées dans la bombe calorimétrique; il dose l'acide phosphorique dans le produit de la combustion.

Poids atomique. — La première détermination du poids atomique du phosphore fut faite par Berzélius⁽¹⁸⁷⁾, en 1812; en analysant les phosphates de baryum et de plomb, il trouva $P = 31,9$. En 1816, la réduction des sels d'or et d'argent, par le phosphore, donna, au même chimiste⁽¹⁸⁸⁾, le nombre 31,60.

L'analyse du trichlorure de phosphore a été utilisée par quelques expérimentateurs, d'abord par Pelouze⁽¹⁸⁹⁾, en 1845, qui trouva 32,024, puis par Jacquelin⁽¹⁹⁰⁾, en 1851, qui obtint 29,85, enfin par Dumas⁽¹⁹¹⁾ qui, en 1859, arriva au poids atomique 31,00. La combustion du phosphore rouge a conduit Schrötter⁽¹⁹²⁾ au nombre 31,027, et l'analyse de l'iodure de phosphore a donné 30,31 à Brodie⁽¹⁹³⁾. Les déterminations les plus récentes ont été faites par Van der Plaats⁽¹⁹⁴⁾ qui a employé trois méthodes différentes : précipitation du sulfate d'argent par le phosphore, analyse du phosphate triargentique et oxydation du phosphore; il a ainsi trouvé : 30,95, 31,01 et 30,98. En 1898 la commission internationale⁽¹⁹⁵⁾ a adopté le nombre 31,0.

Le phosphore est un élément trivalent ou pentavalent.

Applications. — La plus grande partie du phosphore, préparé par l'industrie, est employée (soit à l'état de phosphore ordinaire, soit à l'état de phosphore rouge, soit encore à l'état de sulfure de phosphore) à la fabrication des allumettes. Il sert aussi pour préparer les chlorures de phosphore, l'anhydride et l'acide phosphorique.

GIRAN,

Maître de conférences à l'Université
de Montpellier.

Chem. Gesell. 3-697-1870. — (185) MARIE. B. Soc. Ch. (5)-23-44-1900. — (186) BERTHELOT. C. R. 129-1002-1899. — (187) BERZÉLIUS. An. Ch. Phys. 80-5-1811. — (188) BERZÉLIUS. An. Pl. Gilbert. 53-593-1816. — (189) PELOUZE. C. R. 20-1055-1845. — (190) JACQUELIN. C. R. 33-693-1851. — (191) DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-172-1859. — (192) SCHRÖTTER. An. Ch. Ph. (5)-34-323-1852; 38-151 et 143-1853. — (193) BRODIE. An. Ch. Ph. (5)-39-492-1853. — (194) VAN DER PLAATS. C. R. 100-52-1885. — (195) LANDOLT, OSTWALD et SEUBERT. Rapport de la commission pour la détermination des poids atomiques. Ber. Chem. Gesell. 31-2762-1898.

PHOSPHORE ROUGE

Le phosphore est, peut-être, le corps simple pour lequel la différence des états allotropiques est la plus prononcée. Le phosphore ordinaire et le phosphore rouge, l'un très oxydable, l'autre presque inaltérable à l'air, se ressemblent si peu que, s'ils avaient été trouvés tous deux à l'état de liberté, on les eût pris longtemps pour deux corps tout à fait distincts. Ces différences sont corrélatives de la quantité de chaleur que dégage le phosphore ordinaire lorsqu'il se transforme en phosphore rouge. Il en résulte que, des deux états allotropiques, c'est le phosphore rouge qui est le plus stable à la température ordinaire : le phosphore ordinaire est, suivant une expression souvent adoptée aujourd'hui, un état *métablé*.

PRODUCTION DU PHOSPHORE ROUGE

C'est Schrœtter⁽¹⁾ qui, en 1845, démontra rigoureusement que le phosphore rouge et le phosphore ordinaire renferment l'un et l'autre la même matière, sans aucun corps étranger. Il découvrit, en outre, que le phosphore rouge qui, avant lui, n'avait guère été produit que par l'action de la lumière, peut s'obtenir facilement par l'action de la chaleur.

Expériences de Schrœtter sur le phosphore rouge produit par la lumière. — Schrœtter montra d'abord que, dans l'action de la lumière sur le phosphore ordinaire, la présence de l'oxygène libre ou combiné n'a pas d'influence essentielle. Il mit, dans un tube à boules, du phosphore parfaitement pur et incolore, aussi sec que possible. On fit passer un gaz inerte (CO_2 , H_2 , Az) et l'on enleva toute l'humidité en chauffant peu à peu au-dessus de 100° . On fondit ensuite, à la lampe, les deux extrémités du tube, de manière à avoir un espace entièrement clos. En exposant à la lumière, le phosphore ne tarda pas à se colorer en rouge, d'autant plus promptement que la lumière était plus intense.

Expériences de Schrœtter où le phosphore rouge est produit par la chaleur. — Schrœtter eut ensuite l'idée de produire le phosphore rouge par l'action de la chaleur.

Son premier appareil consistait en une cornue tubulée en verre dur, où une boule avait été soufflée dans le col. On introduisit du phosphore sec à la fois dans la panse de la cornue et dans la boule soufflée; l'extré-

(1) SCHRÖETTER. Sitz. Akad. Wien. 1848; An. Ph. Chem. Pogg. 84-276-1850; An. Chem. Pharm. Lieb. 68-247-1848; An. Ch. Ph. (5)-24-406-1848.

mité du col communiquait avec un tube de verre courbé, dont la branche verticale avait la hauteur d'un baromètre et plongeait dans le mercure. Du chlorure de calcium avait été placé dans la partie du col de la cornue comprise entre le dôme et la boule soufflée. La tubulure était traversée par un thermomètre, engagé dans un bouchon, qui indiquait la température du phosphore. On élimina successivement l'oxygène en chauffant le phosphore contenu dans la boule, l'humidité en chauffant la panse de la cornue jusqu'à 100°. En chauffant ensuite, à une température de plus en plus élevée, on vit le phosphore prendre, vers la température de 226°, la couleur d'un rouge carmin qu'il acquiert par l'action de la lumière; il s'épaissit peu à peu, prit une couleur de plus en plus foncée et devint finalement tout à fait opaque. Cette transformation se fait successivement. On voit se séparer une poussière rouge qui gagne le fond du vase et dont la quantité augmente ensuite rapidement en se distribuant uniformément dans toutes les parties de la masse. Lorsqu'on maintient le phosphore de 48 à 60 heures, sans interruption, à une température comprise entre 240 et 250°, il se dépose une couche solide plus ou moins épaisse de phosphore rouge, tandis que la couche supérieure reste encore formée d'une certaine proportion de phosphore ordinaire, mêlée cependant d'une assez forte quantité de phosphore rouge.

Schrötter établit ensuite qu'on peut, après avoir préparé le phosphore rouge sans l'intervention d'aucun corps étranger, revenir au phosphore ordinaire sans aucun changement de poids. Il se servit pour cela d'un tube en verre dur où l'on avait soufflé plusieurs boules et qui était muni

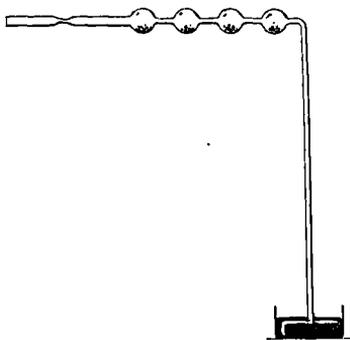


Fig. 1.

d'une longue branche, ayant la hauteur d'un baromètre et plongeant dans le mercure (fig. 1). Dans la première boule, on mit du phosphore bien desséché. On élimina l'air et l'humidité en faisant circuler un gaz inerte (CO^2 , H, Az) dans l'appareil maintenu un peu au-dessus de 100°. On chauffa ensuite le phosphore pendant longtemps à la température à laquelle il commence à se transformer, puis on amena la température à celle de l'ébullition du phosphore, de manière à distiller le phosphore ordinaire restant

et à isoler le résidu de phosphore rouge. En chauffant alors à une température plus élevée, « le phosphore rouge se volatilisa lui-même sans résidu et se condensa dans la boule froide en gouttelettes liquides comme le phosphore ordinaire ».

En dernier lieu, Schrötter fit la même démonstration plus simplement au moyen d'un tube plein d'hydrogène et scellé aux deux extrémités (fig. 2). Le phosphore était desséché d'abord



Fig. 2.

au moyen d'un courant d'hydrogène, puis on fermait le tube à la lampe. En chauffant, le phosphore devient rouge; en chauffant davantage, le phosphore rouge produit se change en phosphore ordinaire qui se condense en inclinant convenablement l'appareil. La démonstration est saisissante.

Séparation du phosphore rouge et du phosphore ordinaire. — Schrötter fit d'abord cette séparation par distillation, mais elle est difficile.

La véritable séparation des deux états allotropiques, due à Schrötter (1845), consiste dans l'emploi du *sulfure de carbone*, indiqué quelque temps auparavant par Charles Sainte-Claire Deville pour l'étude des états allotropiques du soufre. La séparation est très facile lorsque le phosphore rouge est resté pulvérulent. Elle devient assez pénible lorsque, par suite d'une température trop élevée ou trop prolongée, il est sous la forme de morceaux durs et cassants. Il faut alors, d'après Schrötter, commencer par les pulvériser sous l'eau. On obtient plus facilement un résultat satisfaisant en prolongeant un ou deux jours le contact du sulfure de carbone à l'abri de l'air.

Schrötter a indiqué aussi l'emploi d'une solution de potasse à 1,5 de densité. Dans l'industrie, on emploie une solution chaude de soude caustique d'une densité de 15 à 20° Baumé.

Méthodes générales pour la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge. — Ce sont les mêmes, en principe, que pour la transformation allotropique des autres corps simples.

1. — La *chaleur* est, comme on vient de le voir, le moyen le plus commode de produire le phosphore rouge.

Le phosphore ordinaire fondu, chauffé dans un gaz inerte, prend vers 200° une teinte légèrement jaune, qui se fonce de plus en plus, à mesure que la température s'élève. Déjà vers 172°, d'après les recherches récentes de M. Rudolf Schenck, le phosphore ordinaire, en solution dans le tribromure de phosphore se change très lentement en phosphore rouge. Vers 260°, il faut plusieurs jours pour que la transformation soit complète; en 8 heures, on n'a guère que 15 pour 100 de phosphore rouge. En chauffant pendant 8 jours, on a du phosphore rouge dur et compact, rappelant l'aspect de l'hématite; c'est cette substance qui servit à Regnault pour la détermination de chaleur spécifique. C'est sous ce même état que l'on obtient le phosphore rouge, dans l'industrie, après un chauffage qui dure souvent 12 jours.

Schrötter avait évité l'emploi de températures supérieures à 260°, parce qu'il avait trouvé, qu'alors, le phosphore rouge se transformerait de nouveau en phosphore incolore. Des expériences postérieures ont complété, à ce point de vue, les recherches de Schrötter. Au delà de 290°, point d'ébullition du phosphore ordinaire, la transformation, il est vrai, n'est plus absolument complète, mais elle augmente de rapidité, on ne

peut plus l'effectuer qu'en vase clos ou à des pressions supérieures à 760 millimètres.

II. — La lumière seule peut, à la température, ordinaire effectuer la transformation du phosphore pur ou solide, ou dissous dans le sulfure de carbone. C'est ainsi qu'avait été découvert le phosphore rouge, dès le commencement du XIX^e siècle.

Dans un tube, on introduit une solution filtrée de phosphore dans le sulfure de carbone et l'on ferme à la lampe; en exposant au soleil, il se produit du phosphore insoluble; un tube témoin dans l'obscurité reste intact; on peut faire la même expérience avec le tétrachlorure de carbone. Dans un tube en U, on introduit du phosphore ordinaire; on le fond dans l'acide carbonique, de manière qu'il tapisse les deux branches, on ferme à la lampe et l'on enveloppe l'une des branches de papier noir, l'autre branche restant exposée à la lumière; le changement de teinte se produit d'un seul côté. L'expérience peut être rendue rigoureuse en introduisant du phosphore bien sec dans un ballon qu'on ferme à la lampe après y avoir fait le vide pendant l'ébullition du phosphore vers 160°; après quelques jours au soleil, la teinte se fonce de plus en plus⁽²⁾.

D'après Pedler⁽³⁾, le phosphore insoluble, ainsi produit au soleil, examiné au microscope, est en grande partie cristallin. D'après Michaelis et Arend, il retient obstinément des quantités notables du dissolvant.

Dans cette action de la lumière, ce sont les rayons violets et ultraviolets qui agissent le plus énergiquement⁽⁴⁾. On a pu obtenir ainsi des images photographiques de la partie la plus réfrangible du spectre avec ses raies (Draper)⁽⁴⁾. Lorsque la lumière traverse une solution de phosphore dans le sulfure de carbone, il y a affaiblissement dans le voisinage de la raie II; au delà, on constate encore la présence des rayons chimiques les moins réfrangibles, mais après la raie N tous les rayons ont disparu⁽⁵⁾.

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge peut s'effectuer sous l'influence du rayonnement du radium; elle s'arrête quand on supprime ce rayonnement⁽⁶⁾.

III. — L'électricité paraît opérer la transformation allotropique du phosphore. Schrötter introduisait dans un tube de Geissler de la vapeur de phosphore très raréfiée; en faisant passer l'étincelle, les parois se recouvraient de phosphore insoluble⁽⁷⁾.

IV. — Certaines réactions chimiques paraissent pouvoir produire le phosphore rouge.

⁽²⁾ G. LEMOINE. An. Ch. Ph. (4)-24-185-1871; PEDLER. J. Chem. Soc. 57-599-1890; B. Soc. Ch. (5)-4-655-1890; MICHAELIS et AREND. An. Chem. Pharm. Lieb. 260-1-1890.

⁽³⁾ VOGEL. An. Ch. Ph. 85-225-1815.

⁽⁴⁾ DRAPER. Bulletin de la Société de photographie. 8-17.

⁽⁵⁾ LALLEMAND. C. R. 70-182-1870.

⁽⁶⁾ H. BECQUEREL. C. R. 133-709-1901.

⁽⁷⁾ SCHRÖTTER. Z. Phys., juillet 1875.

Brodie⁽⁸⁾ a établi l'action de présence de l'iode. On fond du phosphore dans un ballon rempli d'acide carbonique et maintenu entre 160 et 200°, on laisse tomber quelques fragments d'iode; une molécule peut transformer jusqu'à 400 molécules de phosphore. La réaction est immédiate et accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Brodie expliquait cette expérience en admettant que, par le contact de l'iode, il se forme momentanément un iodure de phosphore ramenant le phosphore à l'état de phosphore rouge. L'iodure, se décomposant immédiatement après s'être formé, le phosphore rouge serait mis en liberté et la transformation recommencerait. Hittorf a contesté cette explication⁽⁹⁾.

On peut remarquer que la transformation produite, sous l'influence de l'iode, a lieu à une température de 160 à 200°, qui n'est pas éloignée de celle de 200° où la transformation se produit déjà, quoique avec une extrême lenteur, sous l'influence de la chaleur seule. L'action de présence de l'iode a donc pour effet d'*accélérer* la transformation. Les actions de présence s'observent pour les transformations chimiques exothermiques, c'est-à-dire pour celles qui dégagent de la chaleur; tel est le caractère de la formation du phosphore rouge.

D'après Hittorf (*loc. cit.*), le sélénium, au-dessous de 200°, produirait la transformation du phosphore de même que l'iode, seulement le phénomène serait moins rapide.

Phosphore rouge cristallisé. — Schrötter considérait le phosphore rouge comme ne pouvant pas cristalliser et l'avait appelé phosphore *amorphe*. Cette manière de voir est devenue inexacte depuis que Hittorf a obtenu le phosphore rouge cristallisé⁽¹⁰⁾.

Il y est arrivé en chauffant 8 ou 10 heures le phosphore avec du plomb, à la chaleur rouge, dans un tube de verre difficilement fusible, parfaitement purgé d'air et d'humidité, et scellé à la lampe. On place ce tube de verre dans un tube en fer pour éviter tout danger. Après le refroidissement, on trouve, sur la surface du plomb, de petits cristaux, sous forme de feuilles noires et d'un éclat métallique, qui sont du phosphore pur. Le plomb retient une quantité considérable de phosphore cristallisé qu'on peut isoler en le traitant plusieurs jours par de l'acide azotique faible, d'une densité 1,1. Les cristaux examinés au microscope ont l'aspect de petits rhomboédres, voisins du cube; ils sont probablement isomorphes avec les cristaux semblables de l'arsenic rhomboédrique obtenu par sublimation et condensation au-dessus de 360°.

La densité de ce phosphore cristallisé, que Hittorf appelle *phosphore métallique*, est 2,34 à froid. Il en résulte un volume atomique qui est le même que celui de l'arsenic :

Phosphore.	51 : 2,34 = 15,25 (Hittorf.)
Arsenic.	75 : 3,67 = 15,25 (Herapath.)

⁽⁸⁾ BRODIE. J. Chem. Soc. 5-289-1859; An. Ch. Ph. (3) 39-492-1853.

⁽⁹⁾ HITTORF. An. Ph. Chem. Pogg. 126-195-1865.

⁽¹⁰⁾ HITTORF. An. Ph. Chem. Pogg. 126-195-214-1865.

Troost et Hautefeuille ont, après Hittofr, produit de nouveau le phosphore rouge cristallisé, avec la même densité, en opérant la transformation du phosphore ordinaire à une température de 580° ⁽¹¹⁾.

Tout récemment, Giran ⁽¹²⁾, pour des recherches de thermochimie, a préparé de nouveau, par le procédé d'Hittofr, ce même phosphore rouge cristallisé, qu'il appelle *phosphore violet cristallisé*; il a constaté qu'on obtenait une cristallisation plus abondante en partant du phosphore rouge au lieu de partir du phosphore ordinaire.

PROPRIÉTÉS DU PHOSPHORE ROUGE

Relations thermiques entre les divers états allotropiques du phosphore. — Le phosphore ordinaire, en se changeant en phosphore rouge, dégage une grande quantité de chaleur. On peut la manifester en chauffant le phosphore ordinaire sous pression, c'est-à-dire à une température supérieure à 290° , son point d'ébullition à la pression habituelle ⁽¹³⁾. Hittofr prenait un matras en verre contenant 6 grammes de phosphore ordinaire et muni d'un thermomètre : en chauffant, sous pression, dans une étuve à air maintenue à 295° , on vit le thermomètre plongeant dans le phosphore monter en peu de minutes à 370° .

La quantité de chaleur dégagée dans la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge a été mesurée d'abord par Favre ⁽¹⁴⁾ au moyen du calorimètre à mercure, mais le nombre ainsi trouvé était beaucoup trop considérable.

Cette détermination a été reprise tout récemment par Giran ⁽¹⁵⁾ au moyen des appareils de Berthelot et en employant deux méthodes destinées à se contrôler mutuellement : la combustion du phosphore dans l'oxygène et sa dissolution dans le brome. Il est arrivé à conclure que la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge dégage environ 4 grandes calories pour le poids atomique $P = 31^{\text{gr}}$.

Ce nombre se rapproche de celui ($4^{\text{cal}},9$ d'après Pétersen) qui a été trouvé pour la transformation de l'arsenic jaune en arsenic amorphe.

Quant à la chaleur dégagée dans la transformation du phosphore rouge amorphe en phosphore rouge cristallisé, Giran l'évalue à $0^{\text{cal}},46$ (pour le poids atomique $P = 31^{\text{gr}}$), mais il fait remarquer que ce nombre est presque de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

D'après Troost et Hautefeuille ⁽¹⁶⁾, le phosphore rouge cristallisé est une espèce chimique parfaitement définie, mais on aurait toute une série

⁽¹¹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5) 2-156-1876.

⁽¹²⁾ GIRAN. An. Ch. Ph. (7)-30-216-1905.

⁽¹³⁾ HITTOFR. An. Ph. Chem. Pogg. 126-203-1865.

⁽¹⁴⁾ FAVRE. J. Pharm. Ch. (5)-24-241-1853, et thèse de doctorat de la Faculté des sciences de Paris, 1853.

⁽¹⁵⁾ GIRAN. C. R. 136-677, mars 1905; An. Ch. Ph. (7)-30-218-1905.

⁽¹⁶⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 78-748-1874; An. Ch. Ph. 11-145-1874.

de variétés de phosphore rouge suivant la température à laquelle il a été produit : elles différeraient les unes des autres à la fois par la couleur, par la densité et par la chaleur de combustion :

Phosphore rouge préparé à	500°	densité :	2,29
—	—	560°	— 2,19
—	—	265°	— 2,15

Les nombres, donnés par ces savants pour les chaleurs de combustion, avaient été obtenus au moyen du calorimètre à mercure; depuis les déterminations de Giran, ils ne semblent plus pouvoir être admis sans réserve.

Certains chimistes pensent même que le phosphore rouge et le phosphore cristallisé sont identiques⁽¹⁷⁾. Cependant Rudolf Shenk a insisté récemment sur les différences existant entre le phosphore rouge ordinaire et le phosphore insoluble plus clair préparé vers 172°.

Propriétés physiques du phosphore rouge. — Le phosphore rouge paraît ne pas fondre avant de se transformer en phosphore ordinaire : tout au moins, il est infusible jusque vers 580°.

D'après Chapmann⁽¹⁸⁾, le phosphore rouge fondrait sous pression en donnant du phosphore ordinaire au point de fusion de l'iodure de potassium (soit environ à 654°).

Sa couleur varie suivant la température à laquelle il a été préparé.

D'après Schrötter, sa densité est 1,96 à 10° (phosphore rouge préparé de 250 à 250°).

Sa chaleur spécifique, déterminée par Regnault entre 15° et 98° est 0,1698⁽¹⁹⁾; le phosphore rouge, employé dans ces déterminations était compact, à cassure vitreuse et conchoïde. On sait que le phosphore ordinaire a pour chaleur spécifique 0,1887 vers 20°.

Le phosphore rouge est insoluble dans presque tous les dissolvants : le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, le protochlorure de phosphore. Cependant, l'essence de térébenthine en dissout, à chaud, une petite quantité.

Le phosphore rouge est insoluble dans l'iodure de méthylène (Retgers).

Tandis que le phosphore ordinaire est un poison violent, le phosphore rouge n'est aucunement vénéneux⁽²⁰⁾.

Propriétés chimiques du phosphore rouge. — Le phosphore rouge présente les mêmes réactions que le phosphore ordinaire, mais leur énergie est beaucoup moindre, ainsi que l'a montré Schrötter par une étude approfondie.

C'est surtout avec l'oxygène que cette différence est frappante. Le phosphore rouge ne s'enflamme pas à l'air au-dessous de 260°, c'est-à-

(17) CHAPMANN. J. Chem. Soc. 75-574-1899; B. Soc. Ch. (3)-22-287; Ber. Chem. Gesell. 36-979-190.

(18) Société chimique de Londres, 20 avril 1899.

(19) REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-38-129-1855.

(20) BUSSY. J. Ph. 19-1850; DE VUIL. Pharm. J. 10-497-1879; CHEVALIER et HENRI fils. C. R. 42-272-341; ORFILA et RIGOUT. C. R. 42-201-1856.

dire jusqu'aux températures où il commence à se transformer en phosphore ordinaire. Il ne répand aucune lueur dans l'obscurité à froid. Son inoxydabilité n'est cependant pas absolue, car lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se mouille, à la longue, par suite de la formation d'une petite quantité d'acides phosphoreux et phosphorique qui sont extrêmement avides d'eau. Cette légère oxydation est bien due au phosphore rouge lui-même et non à sa transformation en phosphore ordinaire, car le phosphore rouge bien pur, conservé dans des tubes scellés, ne donne pas la moindre trace de phosphore ordinaire.

Ces observations, faites anciennement par Personne, ont été confirmées par celles de Pedler. D'après celui-ci, le phosphore rouge à l'air humide donne des acides phosphoreux et phosphorique, mais pas d'acides hypophosphorique ni hypophosphoreux. Dès que l'oxydation est commencée, elle s'accélère parce que l'acide phosphoreux résulte non d'une oxydation directe du phosphore, mais d'une réduction par celui-ci de l'acide phosphorique formé tout d'abord : ce dernier sert de véhicule pour l'oxygène⁽²¹⁾.

Avec le soufre, la réaction du phosphore rouge est infiniment moins violente que celle du phosphore ordinaire : elle s'accomplit à peu près à la même température, de 110 à 120° (G. Lemoine). A la température ordinaire, le phosphore rouge ne réagit absolument pas sur le soufre et ne donne jamais les produits jaunes liquides qu'on obtient avec le phosphore ordinaire.

Le chlore agit sur le phosphore rouge à la température ordinaire avec dégagement de chaleur et peut même entrer en ignition ; d'après Personne, il se forme uniquement du perchlorure⁽²¹⁾. Avec la solution aqueuse de chlore, l'attaque est rapide.

Le brome attaque le phosphore rouge à la température ordinaire : d'après Schrötter, il y a production de lumière. Avec la solution de brome dans le sulfure de carbone, l'attaque est facile et peut permettre de déterminer, au calorimètre, la chaleur de combinaison.

Chauffé avec de l'eau en tube scellé vers 170°, le phosphore rouge donne de l'hydrogène phosphoré et un mélange d'acides phosphoreux et hypophosphoreux (Armand Gautier).

Une solution de potasse caustique agit sur le phosphore rouge à peu près comme sur le phosphore ordinaire ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré qui, d'après Schrötter, ne serait pas spontanément inflammable.

La plupart des réactions d'oxydation du phosphore ordinaire se retrouvent pour le phosphore rouge ; mais, toutes choses étant égales d'ailleurs, elles sont amoindries ; si dans quelques cas particuliers l'action paraît plus énergique qu'avec le phosphore ordinaire, c'est à cause de l'état de division de la substance.

(21) PERSONNE. C. R. 45-115-1857; J. Ph. 32 PEDLER. J. Chem. Soc. 57-595-1890; B. Soc. Ch. (3)-4-653-1890.

Avec l'acide azotique, l'attaque est très vive.

Avec l'acide sulfurique concentré, il y a, vers la température de l'ébullition, dégagement d'acide sulfureux.

Avec l'acide chromique, en solution concentrée, même en faisant bouillir, il n'y a pas d'action. Si l'on broie ensemble dans un mortier de l'acide chromique solide et du phosphore rouge, l'oxydation a lieu avec inflammation mais sans explosion. Si, au contraire, ce mélange est chauffé vers la température de transformation du phosphore rouge, la réaction est des plus violentes.

Une solution de bichromate de potassium, même additionnée d'acide sulfurique, et à la température de l'ébullition, n'attaque pas sensiblement le phosphore rouge. Un mélange de chlorate de potassium et de phosphore rouge détone avec force lorsqu'on le broie dans une capsule; il y a production de lumière. Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans de l'eau recouvrant un mélange de phosphore rouge et de chlorate de potassium, il y a attaque, mais sans production de lumière.

Avec le bioxyde de manganèse, le protoxyde de plomb, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, l'oxyde de cuivre, il y a combustion, mais sans que la réaction soit violente.

Si l'on broie un mélange d'oxyde puce de plomb et de phosphore rouge, il y a réaction, et, si l'on chauffe, il se produit une violente explosion.

Nature du phosphore rouge. — Le phosphore rouge diffère du phosphore ordinaire par sa forme cristalline. Sont-ce seulement deux états dimorphes, au même titre que le spath d'Islande et l'arragonite? L'extrême différence de propriétés indique une différence plus profonde. Il s'agit donc d'une véritable polymérie.

Rudolf Schenck⁽²²⁾ a fait récemment sur la vitesse de transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge à basse température (172°) des expériences d'où il a cru pouvoir conclure qu'à cette température, le *phosphore rouge résulte de la condensation de deux molécules de phosphore rouge en une seule* : ce serait ainsi P_8 au lieu de P_4 .

Le phosphore ordinaire était pris à l'état de solution très étendue (un pour cent) dans le tribromure de phosphore : des tubes, contenant des quantités égales de solution et remplis d'acide carbonique, étaient chauffés comparativement à 172° pendant 45, 100, 200, 550 minutes : on déterminait la quantité de phosphore rouge formé. On faisait une correction pour la petite solubilité du phosphore rouge dans le tribromure de phosphore (0^{gr},26 pour cent grammes).

Schenck suppose, d'après les lois généralement admises, aujourd'hui, en chimie physique, que la vitesse de transformation est proportionnelle à

(22) RUDOLF SCHENCK. Ber. Chem. Gesell. **35**-551-1902 et **36**-979-1903. Pour les discussions relatives à la nature du phosphore rouge, voir SCHAUM. An. Chem. Pharm. Lieb. **300**-221-1898; WESCHIEDER et KAUFLEN. Sitz. Akad. Wien. **110**-2.

la puissance n de la concentration du phosphore ordinaire en solution si elle résulte de la condensation de n molécules de phosphore ordinaire

$$-\frac{dC}{dt} = KC^n$$

d'où
$$Kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right)$$

où K est une constante et C_0 la concentration initiale.

Or, pour obtenir une valeur à peu près constante de K , il faut, d'après les données des expériences, prendre $n = 2$.

Schenck suppose que ce serait là la première étape de la condensation du phosphore, mais qu'elle pourrait être plus profonde dans les circonstances où la transformation est plus rapide : le phosphore insoluble, formé ainsi vers 172° , est d'un rouge plus clair que le produit commercial.

Il n'est peut-être pas inutile de remarquer combien ces déterminations, portant sur de très petites quantités, sont délicates. Il faut remarquer aussi que, d'après Schenck, le phosphore insoluble, qui se dépose, retient obstinément du tribromure de phosphore et, d'après lui, cette union peut être considérée comme une solution solide.

LOIS EXPÉRIMENTALES DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DU PHOSPHORE

La transformation des deux états allotropiques du phosphore, sous l'influence de la chaleur, est caractérisée, avant tout, par une *réciprocité qui la rapproche complètement des phénomènes de dissociation* ⁽²⁵⁾.

On peut le montrer en prenant deux ballons semblables et scellés à la lampe où l'on a introduit des poids égaux de phosphore, phosphore ordinaire dans l'un, phosphore rouge dans l'autre : si l'on chauffe ces deux ballons pendant le même temps à une température supérieure à 500° , on constatera que le phosphore rouge a donné une certaine quantité de phosphore ordinaire et que le phosphore ordinaire a donné une certaine quantité de phosphore rouge.

Les lois numériques de la transformation allotropique du phosphore ont été étudiées successivement ⁽²⁴⁾ : par Hittorf dont les conclusions étaient erronées, quoique ses déterminations fussent exactes ; par G. Lemoine ; enfin par Troost et Hautefeuille dont les expériences ont confirmé et étendu celles de G. Lemoine.

Procédés d'expériences. — Il faut introduire, dans un vase vide d'air et qui sera scellé à la lampe, un poids connu de phosphore absolument débarrassé de toute trace d'humidité (sans quoi on aurait des explosions) ; le chauffer ensuite à une température qui puisse être maintenue constante

⁽²⁵⁾ G. LEMOINE. B. Soc. Ch. 8-71-1867.

⁽²⁶⁾ HITTORF. An. Ph. Chem. Pogg. 126-195-1865 ; G. LEMOINE. An. Ch. Ph. (4)-24-185-1871 ; TROOST et HAUTEFEUILLE. Annales scientifiques de l'École normale, 253-1873 ; An. Ch. Ph. (5)-2-145-1874.

pendant un temps très long, enfin séparer quantitativement les deux phosphores.

I. — Hittorf employait de petits tubes de verre de 20 centimètres cubes environ, terminés par une ampoule : la capacité exacte était déterminée après l'expérience. Dans ces tubes, on introduisait le phosphore; on faisait le vide avec une pompe à mercure; on fermait à la lampe. Les tubes, soutenus avec un tube métallique, étaient chauffés dans une enceinte maintenue à une température constante, réalisée par l'ébullition de substances convenablement choisies, et quelquefois par l'ébullition du soufre à pression réduite. Les températures employées étaient : 255°, 507°, 524°, 558°, 447°, 550°. Après l'expérience, on recueillait le phosphore ordinaire dans l'ampoule ménagée à la partie supérieure du tube, en ayant soin de la tenir froide pendant que la portion cylindrique était chauffée à 200°; on détachait alors l'ampoule et on pesait chaque partie.

Dans quelques expériences, Hittorf mesurait la pression de vapeur de phosphore au moyen d'un petit manomètre contenant du bismuth fondu.

II. — G. Lemoine s'est attaché spécialement à la température de 447° (ébullition du soufre à la pression atmosphérique ordinaire). Il a cherché à rendre les déterminations plus précises en prenant des vases beaucoup plus grands que ceux de Hittorf; les ballons en verre vert employés avaient une capacité de 250 à 500 centimètres cubes.

Ces ballons étaient adaptés à une pompe à mercure; après les avoir remplis d'azote sec, on y faisait le vide et l'on fermait à la lampe le col effilé du ballon. Pour le phosphore ordinaire, on faisait le vide à 15 ou 20 millimètres près, et l'on chauffait au bain d'huile entre 160° et 200°. Le phosphore entraînait en ébullition et chassait l'eau adhérente qu'un tube à chlorure de calcium absorbait à la sortie du ballon. On fermait à l'ébullition cessante, ce qui assurait un vide presque absolu.

Le ballon était chauffé à 447° dans la bouteille en fer employée par H. Sainte-Claire Deville pour prendre les densités de vapeur. A la fin, on retirait rapidement la marmite du fourneau à gaz et l'on versait de l'eau chaude à sa surface pour produire son *refroidissement brusque* : la proportion des deux états allotropiques pouvait ainsi être considérée comme ne se modifiant pas sensiblement pendant la série de températures décroissantes traversées pendant le refroidissement.

On séparait les deux phosphores en ouvrant le ballon sur le sulfure de carbone. On laissait en contact un ou deux jours à l'abri de l'air, et l'on filtrait en lavant avec du sulfure de carbone. On dosait en général le phosphore ordinaire dissous au moyen de solutions titrées de brome dans le sulfure de carbone : la disparition de la teinte rouge indique le terme de la réaction.

III. — Troost et Hautefeuille se sont proposé, pour compléter les recherches précédentes, de déterminer, à diverses températures, à la fois la tension maximum de transformation et la tension maximum de la vapeur de phosphore.

Dans une première série d'expériences, on a fixé, approximativement, le poids de phosphore qu'un volume donné peut contenir à l'état de vapeur à une température donnée : pour cela, on chauffait rapidement à 560° ou 447° , dans des vases transparents, des poids variables de phosphore. En prolongeant ensuite l'action de la chaleur, on a pu transformer partiellement la vapeur en phosphore rouge et constater que sa transformation varie quand il s'est établi une tension maximum. On a retrouvé ainsi, pour la température de 447° , exactement le nombre obtenu antérieurement par G. Lemoine.

On pouvait craindre, dans ces déterminations, que, par suite de la chaleur dégagée dans la transformation allotropique du phosphore liquide, il ne se produisît une surchauffe. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, on a, dans chaque expérience, mesuré directement et simultanément la température du phosphore bouillant et la force élastique de la vapeur.

Cette méthode étant d'une application difficile et dangereuse pour les températures élevées, Troost et Hautefeuille en ont suivi une autre qui est indirecte mais plus commode, et ils l'ont appliquée après avoir vérifié son exactitude en comparant pour 560° et 447° les résultats des deux méthodes. On chauffe dans un courant de vapeur de mercure (560°) ou de soufre (447°) un tube vertical terminé à son extrémité inférieure par une ampoule contenant un poids de phosphore ordinaire un peu supérieur à celui qui peut se vaporiser (fig. 5). Le courant de vapeur de mercure ou de soufre circule de haut en bas, de sorte que la température définitive est atteinte d'abord à la partie supérieure.

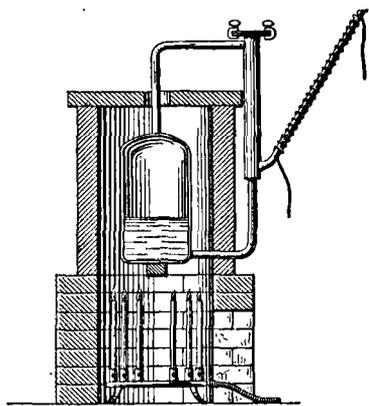


Fig. 5.

Après quelques heures de chauffe, le phosphore rouge qui provient de la transformation du liquide est tout entier dans l'ampoule et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube sous forme d'un enduit uniforme et translucide de couleur rouge pourpre. La somme des poids de cet enduit et du phosphore, resté en vapeur, donne le poids total de la vapeur qui s'est formée d'abord et permet, par suite, de calculer la force élastique maximum correspondante.

La tension maximum de vapeur d'un corps susceptible de se vaporiser et de se transformer peut ainsi être mesurée par cette méthode à la condition que le produit de la transformation du liquide, en excès, reste tout entier dans l'ampoule qui termine la partie inférieure du tube scellé dans lequel se fait l'expérience.

Pour réaliser, à d'autres températures, cette même condition de séparation des produits du liquide et de la vapeur, condition qu'on remplissait précédemment en chauffant les tubes par un courant descendant de vapeur de mercure ou de soufre, on a introduit les tubes de bas en haut dans un cylindre vertical en fer, fermé par sa partie supérieure et maintenu à une température constante par un bain de plomb fondu (fig. 4). Après un temps variable, assez long pour que le tube soit tapissé d'un enduit uniforme de phosphore rouge, résultant de la transformation de la vapeur, on le retire rapidement et on le met à refroidir sur un plan incliné dans une position telle que le phosphore, provenant de la condensation, se dépose le plus loin possible de l'ampoule qui contient le phosphore non vaporisé.

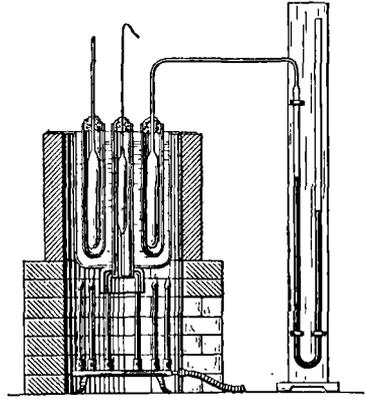


Fig. 4.

La température était déterminée par un thermomètre à air. On ne peut pas dépasser 580° à cause de la pression supportée par les tubes de verre.

Existence d'une limite. — D'après tout l'ensemble des déterminations, *une même limite est atteinte, quel que soit celui des deux états allotropiques pris comme point de départ.*

Cette limite est caractérisée par une certaine tension de vapeur de phosphore ordinaire formé ou persistant.

Cette loi est ainsi absolument la même que celle de la dissociation des systèmes hétérogènes établie par Debray pour le carbonate de calcium. On sait que, pour les transformations du cyanogène et de l'acide cyanique, Troost et Hautefeuille ont obtenu le même résultat.

Seulement, pour arriver à la limite, il faut, la plupart du temps, prolonger l'expérience pendant de longues heures, car la transformation est loin d'être instantanée. C'est par suite de cette circonstance que Hittorf, en 1865, avait cru pouvoir conclure que les résultats sont différents suivant l'état allotropique dont on part : ses déterminations étaient exactes, mais elles n'avaient pas atteint la véritable limite. G. Lemoine a démontré l'identité des deux limites : à 447° elle correspond à 5^{gr},7 de phosphore ordinaire par litre, soit une tension de vapeur de 1^{atm},75.

Il résulte de cette loi que, lorsque la quantité de phosphore ordinaire est trop petite, inférieure à cette limite, il n'y a pas de phosphore rouge formé : c'est ainsi qu'un liquide se vaporise en entier quand il n'est pas en quantité suffisante pour établir la force élastique maximum de la vapeur. Cette conséquence a été vérifiée par l'expérience (G. Lemoine).

[G. LEMOINE.]

Variation de la limite avec la température. — La *limite de la transformation augmente rapidement avec la température.*

C'est ce qui résulte des expériences faites, en 1865, par Hittorf, pourvu qu'elles soient convenablement interprétées. C'est ce que montrent plus en détail les déterminations faites en 1875 par Troost et Hautefeuille : en les reproduisant ci-après, nous mettons, en regard, les tensions de vaporisation du phosphore ordinaire obtenues par ces savants d'après l'étude de ce qui se passe en vase clos, dans les premiers moments de l'expérience.

Températures.	Tensions de vapeur de phosphore ordinaire limitant la transformation allotropique.	Tensions maxima d'abord produites par la vaporisation du phosphore ordinaire.
560°	0 ^{atm} , 4	5 ^{atm} , 2
447°	4 ^{atm} , 75	7 ^{atm} , 5
487°	6 ^{atm} , 8	»
494°	»	18 ^{atm} , 0
505°	»	21 ^{atm} , 0
510°	40 ^{atm} , 8	»
511°	»	26 ^{atm} , 2
551°	46 ^{atm} , 0	»
550°	34 ^{atm} , 0	»
577°	56 ^{atm} , 0	»

Au-dessus de 511°, la transformation du phosphore ordinaire est tellement rapide qu'on ne peut plus déterminer la tension de vapeur qui lui est propre.

On voit par extrapolation que, vers 260°, la transformation doit être à peu près complète.

Tout récemment⁽²⁵⁾ Giran a tiré parti de ces deux séries de nombres pour calculer, au moyen de la formule de Clapeyron, la chaleur de vaporisation : d'une part du phosphore rouge; d'autre part, du phosphore ordinaire. La différence est la chaleur de transformation. On trouve ainsi un nombre rapproché de celui que donne l'expérience directe faite au moyen de la bombe calorimétrique d'après la différence des chaleurs d'oxydation.

Vitesse de la transformation. — Cette vitesse varie à la fois avec la température et avec la quantité de matière employée.

I. — A mesure que la *température* augmente, la transformation devient plus rapide, c'est-à-dire qu'on met de moins en moins de temps pour atteindre la limite. Supposons, par exemple, qu'on parte de 20 grammes de phosphore par litre : vers 500°, l'équilibre se produit après une demi-heure environ; vers 447°, il faut quelques heures; vers 260°, plusieurs jours. Ainsi, aux températures généralement employées pour fabriquer le phosphore rouge, c'est-à-dire entre 260° et 500°, la transformation du phosphore ordinaire est sensiblement com-

(25) GIRAN. An. Ch. Ph. (7)-30-218-1905. Déjà Riccke avait montré que les tensions de vapeur du phosphore ordinaire mesurés par Troost et Hautefeuille peuvent être représentées par les formules habituelles de la thermodynamique : Z. ph. Chem.-7-115-1891.

plète, mais elle demande un temps considérable. A des températures de 400° à 500°, elle est très rapide, mais incomplète, puisque la limite de la transformation augmente avec la température.

II. — La vitesse de la transformation dépend aussi de la *quantité de phosphore dont on part*. C'est ce qui résulte des déterminations faites à 447° (M. Lemoine).

Supposons, pour rendre les expériences comparables, que l'on parte de quantités de phosphore assez faibles pour qu'au début la totalité passe à l'état de vapeur. On trouve que la transformation est très rapide dès qu'il s'agit de quantités un peu considérables; au contraire, pour de petites quantités, elles progressent avec une telle lenteur qu'il devient très difficile de constater la limite. Voici, par exemple, pour la température de 447°, les quantités de phosphore ordinaire persistant après un certain nombre d'heures lorsqu'on part de différentes quantités de phosphore ordinaire pour un espace d'un litre : elles sont représentées graphiquement dans les fig. 5 et 6.

Phosphore ordinaire introduit par litre.	Quantité de phosphore ordinaire persistant à 440° au bout de							
	5 ^m	45 ^m	2 ^h	8 ^h	17 ^h	24 ^h	37 ^h	41 ^h
2 ^{gr} ,0 (G. Lemoine). . .	—	—	—	2 ^{gr} ,9	—	—	—	—
5 ^{gr} ,9 (G. Lemoine). . .	—	—	—	5 ^{gr} ,9	—	—	4 ^{gr} ,9	4 ^{gr} ,7
16 ^{gr} ,0 (G. Lemoine). . .	—	—	—	5 ^{gr} ,0	—	—	—	—
24 ^{gr} ,0 (Hittorf).	15 ^{gr} ,5	11 ^{gr} ,1	7 ^{gr} ,0	4 ^{gr} ,4	—	—	—	—
50 ^{gr} ,0 (G. Lemoine). . .	—	—	5 ^{gr} ,4	4 ^{gr} ,0	3 ^{gr} ,7	3 ^{gr} ,6	—	—

La limite commune est 5^{gr},6.

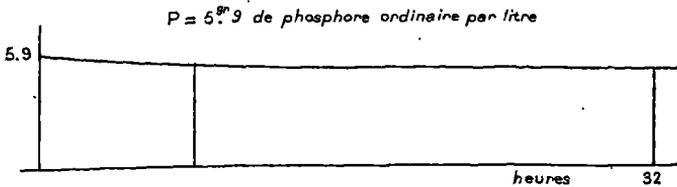


Fig. 5.

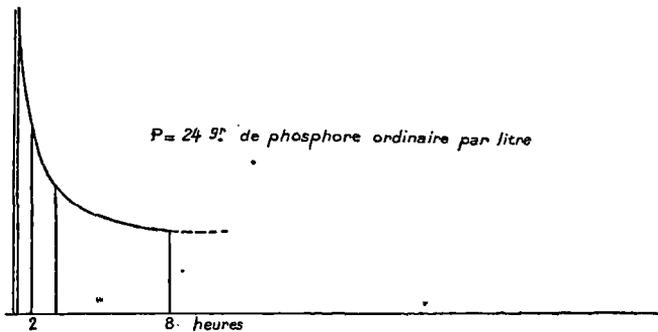


Fig. 6.

Les expériences faites en partant du phosphore rouge conduisent,

comme on va le voir, à des résultats analogues : lorsqu'on part de 90, 100 et surtout 1000 gr. par litre, on arrive très vite à la quantité maximum de phosphore ordinaire qui peut se produire dans l'espace où se répand la vapeur.

Ces faits se comprennent si l'on remarque que dans cette transformation chaque particule doit agir en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe pour les autres. Considérons, par exemple, le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire; il se produit avec absorption de chaleur, et cette quantité de chaleur est considérable. Pour que la transformation se produise, il faut donc que les particules de phosphore rouge absorbent et utilisent la chaleur que la source fait circuler autour d'elles. Dès lors, pour obtenir en très peu de temps une quantité de phosphore ordinaire très notable, il faut prendre une masse considérable de phosphore rouge.

Perturbation dans la vitesse de transformation lorsque l'on part du phosphore rouge. — En partant de quantités un peu fortes de phosphore rouge, la quantité de phosphore ordinaire en vapeur, d'abord formé jusqu'à une première limite provisoire, diminue après un certain temps : il y a comme une rétrogradation. Cette diminution ne se produit que jusqu'à une certaine limite qui est la limite véritable et *définitive* du phénomène, car elle est la même que celle que l'on obtient en prenant le phosphore ordinaire comme point de départ.

Ce fait est mis en évidence par les déterminations suivantes, toutes faites à 447° (G. Lemoine) et représentées par les tracés graphiques de la fig. 7.

Phosphore rouge par litre.	Quantités de phosphore ordinaire produit par litre au bout de							
	1/2 ^h	2 ^h	8 ^h	20 ^h	52 ^h	59 ^h	47 ^h	80 ^h
1 ^{er} ,8.	—	0 ^{er} ,80	1 ^{er} ,55	—	—	1 ^{er} ,7	—	—
4 ^{er} ,9.	—	1 ^{er} ,62	2 ^{er} ,9	—	—	5 ^{er} ,2	—	5 ^{er} ,52
16 ^{er} ,0.	—	5 ^{er} ,67	4 ^{er} ,6	—	4 ^{er} ,0	—	—	—
30 ^{er} ,0.	4 ^{er} ,5½	4 ^{er} ,75	4 ^{er} ,4	5 ^{er} ,9	5 ^{er} ,7½	—	5 ^{er} ,72	—
100 ^{er} ,0.	—	—	4 ^{er} ,2	—	—	—	—	—
1000 ^{er} ,0.	—	—	5 ^{er} ,5 ?	—	—	—	—	—

I. — Une première interprétation de cette perturbation a été donnée d'après le changement d'aspect corrélatif observé sur la matière. On part du phosphore rouge à l'état de poudre mobile : il passe à l'état de masse compacte, très difficile à désagréger par le sulfure de carbone, d'autant plus que le temps de chauffe a été plus considérable et qu'on est parti de plus fortes quantités de phosphore rouge (100 gr. et surtout 1000 gr. par litre chauffés pendant 8 heures). Il s'est produit une sorte d'empatement de la matière, un complet changement des surfaces.

Dès lors, on a un véritable changement d'état de cette surface pour le phosphore rouge. Le phosphore ordinaire, se condensant entre ses particules et se changeant lui-même en cet état allotropique, cimenté ces particules entre elles. Le phosphore rouge ainsi aggloméré se prête moins

facilement tant à l'absorption de la chaleur qu'à l'émission du phosphore ordinaire.

Si donc on considère la limite comme résultant d'un équilibre mobile entre les deux transformations inverses, il faut reconnaître que les circonstances propres à constituer cet équilibre mobile ont varié. La limite change donc jusqu'à ce que le phosphore rouge, de nouvelle formation, soit en quantité suffisante : elle devient alors à peu près la même que dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire, car, dans ce cas, l'expé-

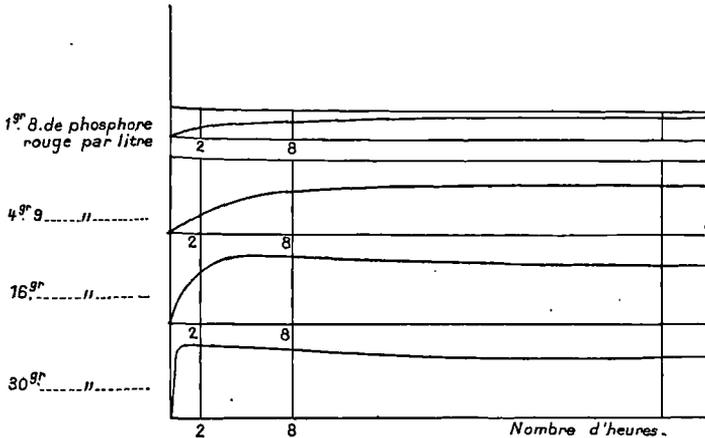


Fig. 7.

rience montre que le phosphore rouge formé est tout de suite extrêmement compact.

A l'appui de cette explication, on peut remarquer que la limite provisoire, qui se produit d'abord, ne croît pas indéfiniment avec la quantité de matière employée : elle s'établit d'autant plus vite qu'on part de masses plus grandes comme le montrent les déterminations réunies ci-dessus. C'est que cette limite *provisoire* tient à la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge : or le phosphore ordinaire, qui se produit tout d'abord aux dépens du phosphore rouge primitif, atteint une tension donnée d'autant plus rapidement qu'on part de masses plus grandes.

II. — Une autre interprétation de cette perturbation a été donnée par Troost et Hautefeuille. Ils ont cherché à la rattacher à l'existence des différentes variétés qu'ils admettent pour le phosphore rouge, suivant la température de sa préparation, ainsi qu'on l'a vu plus haut. Voici comment ils s'expriment à cet égard⁽²⁶⁾ :

« Le phosphore rouge, chauffé à une température inférieure à celle où il a été produit, émet des vapeurs, avec d'autant plus de lenteur, qu'il a été préparé à une température plus élevée, et la tension de vapeur émise

(26) TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-2-155-1874.

croît lentement pour atteindre, sans jamais la dépasser, la tension de transformation.

« Si, au contraire, le phosphore rouge a été préparé à une température inférieure à celle à laquelle on le soumet ensuite, il se produit un phénomène analogue à celui qu'on observe avec le phosphore ordinaire. La vapeur émise acquiert rapidement une tension supérieure à la tension de transformation correspondant à la nouvelle température; puis cette tension décroît, comme dans le cas du phosphore blanc, pour prendre finalement une valeur minimum qui est celle de la tension de transformation. Chaque variété de phosphore rouge présente donc, lorsqu'on la chauffe à une température supérieure à celle à laquelle elle a été produite, une espèce de tension maximum toujours inférieure à celle du phosphore blanc.

« Ce phénomène général, qui tient à ce que les diverses variétés de phosphore rouge contiennent d'autant plus de chaleur latente qu'elles ont été préparées à plus basse température, comprend celui qu'a observé G. Lemoine en chauffant, à 447°, du phosphore rouge du commerce et qu'il désigne sous le nom de *perturbation*, en cherchant à l'expliquer par l'hypothèse d'un empâtement particulier qui se produirait à la longue. »

Ainsi, les expériences de G. Lemoine ayant été faites avec du phosphore rouge du commerce purifié, mais préparé entre 250° et 300°, la vapeur a dû y monter rapidement jusqu'à la tension de vapeur propre au phosphore rouge du commerce, puis redescendre jusqu'à la tension de vapeur propre au phosphore rouge préparé à 447°. L'excès de tension durerait alors tant que l'une des variétés de phosphore ne serait pas transformée en l'autre.

Cette distinction, entre les variétés de phosphore rouge, ne nous paraît pas suffire à rendre compte des faits observés. Les déterminations thermochimiques récentes de Giran, citées plus haut, semblent indiquer que les différences entre les variétés de phosphore rouge préparées à diverses températures sont beaucoup moins profondes et même beaucoup moins certaines que ne le croyaient Troost et Hautefeuille, d'après leurs déterminations faites au moyen du calorimètre à mercure. Il est bien probable que ces variétés ne diffèrent que par la compacité. Même pour la transformation du phosphore rouge amorphe en phosphore rouge cristallisé, le nombre 460^{cal}, auquel est arrivé Giran, lui paraît être presque de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences.

Suivant nous, il y a lieu de croire que la production d'un premier maximum instable se retrouverait en éliminant l'influence de la température à laquelle le phosphore rouge a été préparé, c'est-à-dire en partant du phosphore rouge obtenu à 447° puis pulvérisé de nouveau et en le chauffant encore à cette même température ⁽²⁷⁾.

(27) Dans une expérience spéciale, on a recueilli le résidu d'une transformation partielle à 447° et on l'a chauffé de nouveau pendant 8 heures à cette température : on a obtenu les mêmes

Formation du phosphore rouge sur la paroi chaude d'une enceinte dont les températures sont différentes. — Les déterminations numériques précédentes donnent l'interprétation d'un fait curieux : la formation de phosphore rouge, dans certaines conditions déterminées, sur la paroi chaude d'une enceinte dont les différentes parties sont portées à des températures différentes : c'est une contradiction apparente avec le principe classique de Watt d'après lequel la condensation d'une vapeur se fait toujours sur la paroi froide d'une enceinte.

On doit à Hittorf une première série d'expériences curieuses sur ce sujet.

Ces recherches ont été reprises par Troost et Hautefeuille qui en rendent compte de la manière suivante.

« Nous avons remarqué que la transformation de la vapeur de phosphore est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Comme, d'ailleurs, la tension maximum pour une température donnée est supérieure à la tension de transformation pour une température notablement plus élevée, il doit en résulter que si l'on fait arriver dans une enceinte dont les différents points sont à des températures différentes de la vapeur de phosphore ayant la tension maximum correspondant à la température la plus basse, ce sera dans la partie la plus chaude de l'enceinte, et là seulement que devra, dans les premiers moments, se faire, aux dépens de la vapeur, le dépôt de phosphore rouge. Cette conséquence de la rapidité croissante de la transformation de la vapeur avec la température méritait d'être contrôlée par l'expérience.

« La disposition qui nous a le mieux réussi est la suivante (fig. 8) : un tube vide d'air, scellé à la lampe et contenant du phosphore rouge en son milieu, était chauffé dans cette partie à 500° environ au moyen d'une grille tandis que les deux extrémités étaient maintenues à des températures différentes et inférieures à 500°. La vapeur, provenant du phosphore rouge, se répandait dans tout l'espace; elle venait se condenser dans l'extrémité la plus froide dès que sa tension dépassait la tension maximum répondant à la température de cette partie de l'appareil. Cette dernière tension représente donc la pression de la vapeur dans l'enceinte.

« L'expérience montre que, si l'on choisit convenablement les deux

nombreux qu'en partant du phosphore rouge du commerce purifié primitivement employé (M. G. Lemoine). Cela semble indiquer que, dans les conditions de ces expériences, le phosphore rouge avait acquis, au bout de 8 heures, à très peu près les caractères du phosphore rouge qui serait préparé directement à cette température.

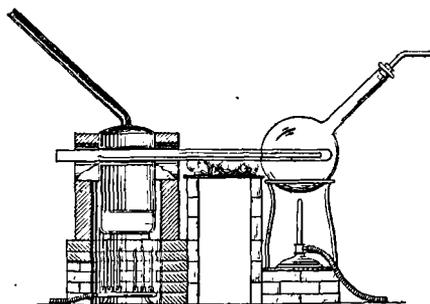


Fig. 8.

températures des extrémités, on obtient d'un côté du phosphore liquide tandis que de l'autre on a une couche mince et uniforme de phosphore rouge provenant de la transformation directe en vapeur. De cette manière, nous séparons nettement le phénomène physique de la condensation d'une vapeur de celui de sa transformation : la première se manifeste dans les points les plus froids de l'enceinte ; la seconde, dans l'extrémité opposée plus chaude. »

Dans une première série d'expériences, le tube avait ses extrémités chauffées, l'une à 550° , l'autre à 524° ; après 1 heure et demie, la partie chauffée à 550° présentait un enduit rouge orangé uniforme tandis que la partie, chauffée à 524° , n'en offrait pas la moindre trace.

Dans une autre série d'expériences, le tube avait ses extrémités chauffées à 447° et 420° : après 15 à 20 minutes, on constata l'existence d'un bel enduit rouge dans la partie chauffée à 447° et tout au plus d'une couche jaune extrêmement tenue à 420° .

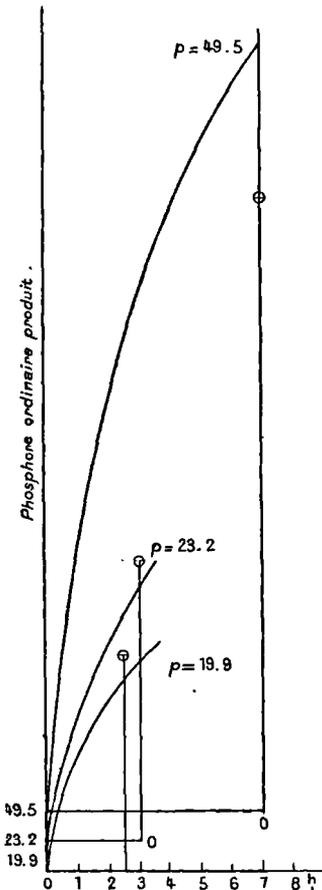


Fig. 9.

le ballon. Le poids, par litre ainsi obtenu, a été sensiblement identique au poids de un litre de vapeur de phosphore ordinaire, calculé pour 447° (G. Lemoine). *La vapeur émanée du phosphore rouge est donc identique à celle qui émane du phosphore ordinaire : on sait d'ailleurs*

Transformation du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation. — La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, qui peut s'effectuer dans un espace porté tout entier à la même température, comme dans les expériences précédentes, s'effectuera aussi en présence d'un appareil de condensation. Elle prend alors les caractères d'une distillation, mais elle se distingue d'un simple changement d'état physique par une extrême lenteur. On constate en même temps que le phosphore ordinaire se produit beaucoup plus rapidement au commencement de l'expérience.

Dans ces études, la densité de la vapeur, émanée du phosphore rouge à 447° , a été déterminée en mesurant le poids de phosphore ordinaire resté dans

que, soumise à un refroidissement brusque, elle ne donne que du phosphore ordinaire. C'est ainsi que la vapeur d'eau fournie par la glace est identique à celle fournie par l'eau liquide quoique les tensions de vapeur maxima, en vase clos, ne soient pas les mêmes dans les deux cas.

Plusieurs déterminations numériques ont été faites à 447° sur ce mode de transformation. Elles sont représentées dans la figure ci-dessus (fig. 9) où les abscisses correspondent au temps exprimé en heures et les ordonnées au poids de phosphore ordinaire produit dans un litre. Les courbes continues sont celles qui sont construites d'après la théorie ci-après développée.

Transformation du phosphore rouge en présence du cuivre. — Dans ce cas, la transformation devient illimitée parce que le phosphore ordinaire en vapeurs, à mesure qu'il se forme, est absorbé par le cuivre pour se changer en phosphure de cuivre : il ne peut plus se transformer de nouveau en phosphore rouge, et il n'y a plus équilibre entre les deux réactions inverses. Aussi la transformation devient beaucoup plus rapide que lorsqu'on chauffe le phosphore rouge seul à la même température. En même temps, la teinte du résidu reste très foncée : au contraire, en l'absence du cuivre, elle devient plus pâle par suite de la présence de phosphore rouge de nouvelle formation.

Plusieurs déterminations numériques ont été faites à 447° sur ce mode spécial de transformation.

THÉORIE DE LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU PHOSPHORE ⁽²⁷⁾

D'après les expériences qui viennent d'être résumées, la limite observée dans la transformation allotropique du phosphore, effectuée dans un vase clos porté tout entier à la même température, *résulte simplement de l'antagonisme de deux actions inverses simultanées qui s'équilibrent l'une l'autre.*

Cette interprétation est confirmée par l'examen de toutes les circonstances qui empêchent l'équilibre de s'établir : la transformation devient illimitée, lorsqu'au moyen du cuivre on absorbe le phosphore ordinaire à mesure qu'il se dégage du phosphore rouge; elle se poursuit encore indéfiniment lorsqu'on chauffe du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation.

En partant de ces considérations, on peut établir une théorie mathématique très simple pour cette transformation, semblable à celle que Berthelot a développée pour les équilibres observés dans les phénomènes d'éthérification, en évaluant séparément les vitesses des deux réactions inverses qui arrivent à se balancer l'une et l'autre.

Formule générale fondée sur l'équilibre entre les deux actions inverses. — Soient P le poids total introduit dans

(27) G. LEMOINE. C. R. 73-993-1871; An. Ch. Ph. (4)-47-289-1872.

un espace V et Y le poids de phosphore ordinaire formé ou persistant au temps t . Supposons d'abord que le phosphore rouge garde un même état de division : sa surface libre sera alors sensiblement proportionnelle à son poids ($P - Y$) et l'on pourra les prendre l'un pour l'autre dans le raisonnement.

1° La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est due à l'absorption lente de la chaleur ; la quantité de phosphore ordinaire, qu'elle a fait répandre dans l'espace V , est proportionnelle à la quantité de phosphore rouge d'où cette vapeur se dégage. Dans le temps dt , cette première action élémentaire donne donc

$$\delta_1 Y = a (P - Y) dt$$

a étant une constante.

2° L'action élémentaire, dégageant de la chaleur et par conséquent analogue à la combinaison, est la transformation du phosphore ordinaire. Lorsque deux corps se combinent, leurs molécules se rapprochent et s'unissent en dégageant de la chaleur⁽²⁸⁾. De même, lorsque du phosphore ordinaire se dépose à l'état de phosphore rouge sur du phosphore rouge déjà formé, il dégage de la chaleur ; il se concrète pour ainsi dire lentement au contact de chacune des particules de phosphore rouge.

Les masses agissantes sont proportionnelles : pour le corps solide à sa surface, ou ce qui revient au même au poids ($P - Y$) de phosphore rouge ; pour la vapeur à la tension $\frac{Y}{V}$ du phosphore ordinaire. La quantité de phosphore ordinaire, ainsi transformée dans le temps dt , sera donc :

$$\delta_2 Y = b (P - Y) \frac{Y}{V} dt.$$

L'effet observé est la différence des deux actions élémentaires inverses :

$$\frac{dY}{dt} = a(P - Y) - b(P - Y) \frac{Y}{V} = (P - Y) b \left(\frac{a}{b} - \frac{Y}{V} \right).$$

Posons $\frac{P}{V} = p$, $\frac{Y}{V} = y$, $\frac{a}{b} = l$ et ramenons tout à l'unité de volume, un litre :

$$\frac{dy}{dt} = b(p - y)(l - y).$$

L'équilibre se produit pour $y = l$; c'est la *limite* du phénomène.

Application aux expériences où l'on chauffe le phosphore ordinaire dans le vide à 447°. — En intégrant l'équation différentielle précédente, et en employant les logarithmes ordinaires dont le module est 0,434, on a :

$$-0,434 b (p - l) t = \log \frac{y - l}{p - y} + C.$$

⁽²⁸⁾ On pourrait supposer également que la vapeur de phosphore réagit sur elle-même, mais alors on obtiendrait une équation qui ne serait plus du tout d'accord avec l'expérience, parce que la limite croîtrait indéfiniment avec le poids p introduit. C'est donc, en définitive, l'expérience qui fait choisir entre les deux hypothèses.

Il faut emprunter les constantes à l'expérience.

La constante l (c'est-à-dire $\frac{a}{b}$) n'est autre que la limite 5,6 environ. La valeur de b la plus probable, d'après divers essais méthodiques, est 0,0115.

La constante C , introduite par l'intégration, ne peut pas se déterminer en supposant qu'on parte du phosphore ordinaire rigoureusement pur, car pour $p=0$, on a $\frac{dy}{dt} = 0$. Cette difficulté algébrique rappelle l'action excitatrice qui est souvent nécessaire aux réactions qui dégagent de la chaleur. Mais en fait, lorsque la température de 447° s'établit, il y a déjà du phosphore rouge formé, en quantité très notable, par suite des températures inférieures qui ont été traversées auparavant. On devra donc, pour chaque valeur de p , considérer comme données les résultats d'une expérience, c'est-à-dire un système de valeur de y et de t et calculer ainsi la constante : pour chaque série, on perd une expérience.

Les calculs, ainsi dirigés, donnent des résultats d'accord avec ceux de l'expérience.

Applications aux expériences où le phosphore rouge se transforme en présence du cuivre à 447°. — Ces expériences réalisent la séparation des deux actions inverses, car il n'y a, en fait, pas sensiblement de phosphore ordinaire persistant et il est absorbé par le cuivre aussitôt qu'il se produit.

La formule se réduit alors à sa première partie qui exprime la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, et l'on a :

$$\frac{dy}{dt} = a_0(p - y).$$

Intégrons en supposant que pour $t = 0$, on ait $y = 0$. Il vient :

$$\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -0,454 t.$$

Pour que la formule soit exacte, il faut qu'en l'appliquant aux différents résultats de l'expérience on trouve pour a une même valeur. C'est ce qui se produit.

On peut admettre :

$$a_0 = 0,51.$$

La valeur de la constante a_0 , ainsi obtenue, est très différente de celle à laquelle on est arrivé tout à l'heure en partant du phosphore ordinaire : elle s'applique en effet au phosphore rouge à l'état de poudre mobile, non encore aggloméré par l'action inverse; aussi elle va servir, avec la même valeur, pour les expériences faites en chauffant du phosphore rouge dans le vide.

Application aux expériences où l'on chauffe du phosphore rouge dans le vide à 447°. — Les formules précédentes ne suffisent plus alors pour représenter les faits observés, à cause de l'équilibre instable des premiers temps de l'expérience qui produit un

maximum provisoire et que nous avons désigné sous le nom de perturbation. Une hypothèse complémentaire est nécessaire; les constantes a et b des formules ci-dessus subissent des variations incessantes par suite du changement progressif qui a lieu non seulement dans l'état de division, mais encore dans la compacité du phosphore rouge, peut-être même dans la variété de sa nature allotropique⁽²⁹⁾.

Nous considérerons les variations des valeurs a_0 et b_0 comme provenant de ce que le phosphore ordinaire se dépose sur chaque particule de phosphore rouge et s'y transforme en nouveau phosphore rouge très compact. Dans le temps dt , cette quantité déposée est pour toute la masse $by(p-y)dt$, soit pour l'unité de poids $bydt$. D'ailleurs, nous admettrons provisoirement que la variation s'arrête pour certaines valeurs a_n et b_n correspondant à la limite 5^{sr},6 qui résulte des expériences. Nous poserons donc :

$$\frac{da}{dt} = -\alpha by(a - a_n).$$

$$\frac{db}{dt} = -\beta by(b - b_n).$$

Le phénomène est ainsi déterminé par ces deux équations, jointes à l'équation générale :

$$\frac{dy}{dt} = b(p-y)\left(\frac{a}{b} - y\right).$$

Les valeurs a_n et b_n sont les mêmes que pour les expériences faites en partant du phosphore ordinaire. De plus pour $t=0, y=0$.

Quant à a_0 il a été déterminé par les expériences où le phosphore rouge est chauffé en présence du cuivre et est égal à 0,51.

D'après la discussion des expériences, on a été amené à prendre pour les autres constantes :

$$\alpha = \beta = 2,8,$$

$$b_0 = 0,0572.$$

Les équations ne sont pas intégrables, mais le calcul, si laborieux qu'il soit, peut se faire par quadratures successives.

Les résultats obtenus sont d'accord avec ceux de l'expérience. Le maximum instable qui se produit avec de grandes quantités de phosphore rouge se trouve ainsi nettement expliqué : il tend vers

$$\frac{a_0}{b_0} = 5,42,$$

le maximum définitif restant toujours égal à 5,6 d'après

$$\frac{a_n}{b_n} = 5,6.$$

⁽²⁹⁾ Les mêmes formules sont applicables en admettant l'explication de Troost et Hautefeuille d'après laquelle le phosphore rouge pris suivant la variété propre à une température de 250° à 500° se transforme progressivement en la variété de phosphore rouge correspondant à la température de 447°.

Transformation du phosphore rouge à 447° en présence d'un appareil de condensation à la pression atmosphérique. — À la pression habituelle 760 millimètres, le poids de vapeur de phosphore ordinaire qui remplit un espace de 1 litre est théoriquement de 2^{gr},12, ce qui a été très sensiblement vérifié par les expériences citées plus haut.

Tant que cette quantité n'est pas atteinte, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire suit les mêmes lois que dans un espace vide porté tout entier à 447°, les calculs précédents sont donc applicables.

Dès que y est devenu égal à 2^{gr},12, on doit prendre les équations sous la forme suivante afin d'exprimer que la tension de la vapeur de phosphore reste constante et correspond à un poids de 2^{gr},12 par litre :

$$\begin{aligned}\frac{dy}{dt} &= a(p - y) - 2.12 b (p - y), \\ \frac{da}{dt} &= -\alpha b . 2.12 (a - a_n), \\ \frac{db}{dt} &= -\beta b . 2.12 (b - b_n).\end{aligned}$$

Au moyen de ces trois équations simultanées, où les constantes sont les mêmes que pour les séries précédentes, on peut suivre numériquement le phénomène dans toute son étendue ainsi que le montrent les tracés graphiques inscrits quelques pages plus haut (fig. 9).

On reconnaît que l'influence de la perturbation se fait encore sentir d'une manière très notable, quoiqu'elle soit beaucoup plus sensible que dans les expériences faites en vase clos, où rien n'empêchait le phosphore ordinaire de prendre sa tension maximum.

La transformation est *indéfinie*, tandis que, dans un espace vide chauffé tout entier à la même température, elle était essentiellement limitée.

Les valeurs numériques des expériences s'accordent d'une manière suffisante avec cette théorie.

On peut remarquer que, si la pression atmosphérique était très considérable et correspondait à une valeur plus grande que $a : b$, il n'y aurait pas de phosphore ordinaire sortant du ballon; au moins il n'en pourrait pas être chassé par le seul effet d'un léger excès de pression qui lui fut propre. Alors le phosphore ordinaire se changerait en phosphore rouge à mesure qu'il se formerait. Pour chaque température, il existe donc une certaine pression atmosphérique au delà de laquelle le phosphore rouge est complètement stable.

Influence de la température sur la limite de la transformation allotropique. — Grâce aux expériences de Giran sur la chaleur de transformation allotropique du phosphore, cette théorie peut être complétée aujourd'hui sans réserve, en reliant la tension de transformation allotropique aux variations de la température.

Il suffit d'étendre, à ce changement d'état chimique, la formule de Clapeyron établie pour un changement d'état physique tel que la volatilisation d'un liquide. C'est ce qu'ont fait, il y a longtemps, Peslin et Moutier pour la dissociation du carbonate de calcium. Giran a montré⁽²⁸⁾ qu'avec la quantité de chaleur, qu'il a trouvée pour la transformation allotropique, la même formule est vérifiée par les déterminations de la tension de transformation du phosphore à diverses températures dues à Troost et Hautefeuille. Rappelons que la formule de Clapeyron est

$$\lambda = \frac{T}{E} (S - S') \frac{dP}{dT}$$

où λ est la chaleur latente correspondant au changement d'état de un kilogramme de matière; S et S' sont les volumes de gaz et de liquide ou solide entre lesquels se partage un kilogramme de matière à la pression P et à la température absolue T ; E est l'équivalent mécanique de la chaleur 424.

Le volume du liquide ou du solide, étant négligeable vis-à-vis de celui du gaz, la formule se réduit d'abord à

$$\lambda = \frac{T}{E} S \frac{dP}{dT}$$

Au lieu d'un poids de un kilogramme de phosphore, considérons son poids moléculaire m ; appelons V son volume à la pression P , et Λ la chaleur de formation pour ce poids m

$$\Lambda = \frac{T}{E} V \frac{dP}{dT}$$

Admettons qu'on puisse appliquer les lois de Mariotte et de Gay-Lussac à la vapeur de phosphore. On a : $VP = RT$, où R est la constante 0,00567 $V_0 P_0$ qui d'après la théorie atomique et commune à tous les gaz, et telle que $\frac{R}{E}$ soit égal à 0,00198 (en rapportant la pression au décimètre carré, en évaluant le volume en litres et en considérant la molécule-gramme). Il vient donc :

$$\Lambda = 0,00198 T^2 \frac{1}{P} \frac{dP}{dT}, \quad \text{ou} \quad \Lambda = 0,00198 T^2 \frac{dLP}{dT}$$

L'ensemble de ces expériences et de ces considérations sur la transformation allotropique du phosphore relie ce phénomène à ceux de la dissociation et des équilibres chimiques. On y voit se manifester le caractère de la chimie actuelle qui, tout en étant fondée sur les méthodes expérimentales, devient de plus en plus une science rationnelle.

GEORGES LEMOINE,

Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique.

(28) GIRAN. An. Ch. Ph. (7)-30-208 et 217, 1903.

COMPOSÉS DU PHOSPHORE

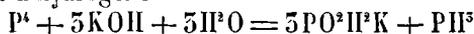
Combinaisons du phosphore et de l'hydrogène. — Il existe, sûrement, au moins trois composés hydrogénés du phosphore : le phosphore gazeux PH_3 , le phosphore liquide P^2H^4 et le phosphore solide P^4H^6 . On a également signalé deux autres composés, P^2H^4 et P^2H^6 , mais leur existence est fort incertaine, surtout celle du dernier.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ GAZEUX $\text{PH}_3 = 54,03$ (P : 91,40; H : 8,90.)

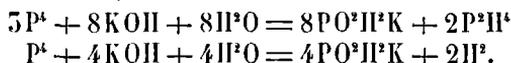
État naturel. — On le rencontre au voisinage des matières organiques phosphorées en putréfaction.

Historique. — Gengembre⁽¹⁹⁶⁾, en chauffant du phosphore avec une dissolution concentrée de potasse, obtint un gaz, composé de phosphore et d'hydrogène, qui était spontanément inflammable. Quelques années plus tard, Davy, en décomposant l'acide phosphoreux par la chaleur, obtint un phosphore d'hydrogène gazeux, non spontanément inflammable. Ces deux gaz furent longtemps considérés comme distincts et ont été l'objet de nombreux travaux de la part de Dumas⁽¹⁹⁷⁾, H. Rose⁽¹⁹⁸⁾, Graham⁽¹⁹⁹⁾, et surtout Le Verrier⁽²⁰⁰⁾, qui fut conduit, par ses expériences, à admettre que l'inflammabilité du gaz de Gengembre était due à la présence d'un gaz, spontanément inflammable à l'air, et auquel il crut pouvoir attribuer la formule PH_3 . Paul Thénard⁽²⁰¹⁾ vérifia expérimentalement l'exactitude des prévisions de Le Verrier.

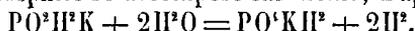
Préparation. — 1° *Hydrogène phosphoré impur spontanément inflammable.* — On le prépare habituellement par la méthode qui a servi à Gengembre pour le découvrir. Il est utile d'employer une dissolution concentrée de potasse; on obtient ainsi un gaz contenant une plus forte proportion d'hydrogène phosphoré (45 pour 100) qu'avec une dissolution étendue⁽²⁰²⁾. Pour éviter des explosions, il est nécessaire de n'adapter le tube à dégagement que quand le gaz s'enflamme à l'orifice du ballon. On le recueille sur le mercure. Il se produit, en même temps, de l'hypo-phosphite de potassium et un mélange de phosphore gazeux, de phosphore liquide et d'hydrogène :



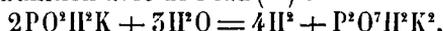
⁽¹⁹⁶⁾ GENGEMBRE. An. Crell. **1**-450-1789. — ⁽¹⁹⁷⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. **31**-115-1826. — ⁽¹⁹⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-199-1826; **8**-191-1826; **14**-185-1828; **24**-109 et 295-1852; **32**-467-1854; **46**-655-1859; An. Ch. Ph. (2)-**34**-170-1827; **51**-5-1852. — ⁽¹⁹⁹⁾ GRAHAM. J. prakt. Chem. **3**-400-1854. — ⁽²⁰⁰⁾ LE VERRIER. An. Ch. Ph. (2)-**60**-174-1855. — ⁽²⁰¹⁾ PAUL THÉNARD. C. R. **18**-652-1844; **19**-515-1844; An. Ch. Ph. (5)-**14**-5-1845. — ⁽²⁰²⁾ HOFFMANN.



A la fin de la réaction la quantité d'hydrogène augmente parce que, à chaud, l'hypophosphite se décompose lui-même, d'après :



De plus, les hypophosphites se transforment en hydrogène et en pyrophosphates par ébullition avec de l'eau⁽²⁰⁵⁾ :



Le gaz obtenu contient toujours beaucoup d'hydrogène (environ 60 pour 100 d'après Dumas).

On remplace fréquemment la potasse par de la chaux⁽²⁰⁴⁾. On met alors, au fond du ballon, un lait de chaux très épais, avec quelques fragments de phosphore, on y ajoute des boulettes de chaux en pâte, au centre desquelles on a placé un petit morceau de phosphore; enfin, on remplit complètement le ballon avec des boulettes de chaux éteinte, sans phosphore. On n'adapte le tube abducteur que lorsque le gaz s'enflamme à l'orifice du ballon; il faut aussi veiller à ce que ce tube ne soit pas obstrué par de la chaux entraînée. Les réactions sont analogues à celles qui se produisent avec la potasse.

On utilise, quelquefois, la décomposition du phosphure de calcium impur par l'eau froide. Le gaz préparé contient beaucoup de phosphure liquide (Thénard) et 13 à 14 pour 100 d'hydrogène (Dumas, Buff)⁽²⁰⁵⁾.

2° *Hydrogène phosphoré pur, non spontanément inflammable.* — On peut l'obtenir en purifiant l'hydrogène phosphoré impur préparé par l'une des méthodes précédentes. A cet effet, on le fait passer dans une dissolution chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre (Riban)⁽²⁰⁶⁾. L'acide dédouble le phosphore liquide en phosphore gazeux et phosphore solide, le sous-chlorure de cuivre absorbe le phosphore gazeux, et l'hydrogène n'est pas arrêté. Il suffit ensuite de chauffer modérément la dissolution pour recueillir de l'hydrogène phosphoré parfaitement pur.

Un procédé très commode pour préparer de l'hydrogène phosphoré pur consiste à décomposer l'iodure de phosphonium par la potasse⁽²⁰⁷⁾ : on fait tomber, goutte à goutte, une dissolution concentrée de potasse dans un petit ballon contenant de l'iodure de phosphonium mélangé à des fragments de verre :



On obtient un dégagement lent et régulier d'hydrogène phosphoré en mettant de l'iodure de phosphonium en présence de l'éther renfermant des traces d'eau (éther du commerce)⁽²⁰⁸⁾.

Une méthode très élégante est la décomposition de certains phosphures métalliques par l'eau ou par les acides. Elle a été appliquée pour la pre-

Ber. Chem. Gesell. **4**-200-1871. — ⁽²⁰³⁾ DULONG. An. Ch. Ph. (2)-**2**-141-1816. — ⁽²⁰⁴⁾ RAYMOND. An. Ch. Phys. **10**-19-1791. — ⁽²⁰⁵⁾ BUFF. An. Ph. Chem. Pogg. **16**-565-1829. — ⁽²⁰⁶⁾ RIBAN. C. R. **88**-581-1879; B. Soc. Ch. **31**-585-1879. — ⁽²⁰⁷⁾ HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. **4**-200-1871. — ⁽²⁰⁸⁾ MESSINGER et ENGELS. Ber. Chem. Gesell. **21**-526-1888. —

mière fois par Moissan⁽²⁰⁹⁾ avec le phosphore de calcium cristallisé, P^2Ca^3 , qu'il a préparé au four électrique. Fonzes-Diacon⁽²¹⁰⁾ et Matignon⁽²¹¹⁾ emploient le phosphore d'aluminium; Bodroux⁽²¹²⁾ se sert des phosphures d'aluminium et de magnésium.

D'autres procédés de préparation ont encore été employés, mais ils sont, aujourd'hui, à peu près abandonnés. Ce sont : la décomposition de l'acide phosphoreux par la chaleur (Davy); la décomposition du phosphore de calcium impur (préparé par le phosphore et la chaux au rouge sombre) par l'acide chlorhydrique concentré (Dumas, P. Thénard); l'action du phosphore sur une dissolution alcoolique de potasse (H. Rose).

Enfin Moissan a indiqué que l'on pouvait obtenir l'hydrogène phosphoré pur, en décomposant une solution alcaline par le phosphore et en faisant passer le gaz impur dans une série de tubes à boules refroidis à -80° puis en solidifiant à -182° le gaz dans un petit condenseur^(212 a). L'hydrogène traverse l'appareil. Après avoir fait le vide, on laisse le glaçon d'hydrogène phosphoré reprendre l'état gazeux : il fournit PH^3 pur.

Formation. — 1° *Union du phosphore et de l'hydrogène.* — La combinaison directe du phosphore et de l'hydrogène est difficile, cependant, d'après Retgers⁽²¹³⁾, il se forme un mélange des trois phosphures quand on chauffe du phosphore dans un courant d'hydrogène. L'hydrogène, à l'état naissant, se combine facilement au phosphore; selon le mode de préparation adopté, l'hydrogène phosphoré obtenu est pur ou spontanément inflammable⁽²¹⁴⁾. L'hydrogène naissant réduit aussi l'acide phosphoreux avec formation d'hydrogène phosphoré (Berzélius, Wöhler).

2° *Action de l'eau ou des acides sur certains phosphures.* — Nous avons vu, à propos de la préparation de l'hydrogène phosphoré, quelques exemples de ce mode de formation. Les phosphures de sodium⁽²¹⁵⁾ et de zinc⁽²¹⁶⁾, ainsi que ceux de rubidium et de césium^(211 a), traités par l'eau ou les acides étendus, donnent aussi naissance à ce gaz. Bœttger⁽²¹⁷⁾ en a obtenu en traitant le phosphure de cuivre par le cyanure de potassium.

3° *Destruction d'un certain nombre de composés phosphorés et hydrogénés.* — L'acide hypophosphoreux (Dulong)⁽²¹⁸⁾ et l'acide phosphoreux (Davy) se dédoublent, sous l'action de la chaleur, en donnant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. L'hydrogène phosphoré, gazeux, impur, se produit encore dans la putréfaction des matières organiques phosphorées (cerveau, poissons); le sang, chauffé pendant longtemps à 40° , en dégage aussi⁽²¹⁹⁾.

4° *Action de la lumière sur l'hydrogène phosphoré spontanément*

⁽²⁰⁹⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-21-926-1899. — ⁽²¹⁰⁾ FONZES-DIACON. C. R. 130-1514-1900. — ⁽²¹¹⁾ MATIGNON. C. R. 130-1591-1900. — ⁽²¹²⁾ BODROUX. B. Soc. Ch. (5)-27-568-1902. — ^(212 a) MOISSAN. C. R. 137-365-1905. — ⁽²¹³⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. 7-265-1894. — ⁽²¹⁴⁾ BRÜSSLER. Ber. Chem. Gesell. 14-1757-1881. — ⁽²¹⁵⁾ VIGIER. An. Ch. Ph. (4)-11-598-1867. — ⁽²¹⁶⁾ SCHWARTZ. Polyt. J. Dingler 191-396-1869. — ^(216 a) MOISSAN. B. Soc. Ch. (5) 29-446-1905. — ⁽²¹⁷⁾ BÖTTGER. An. Ph. Chem. Pogg. 101-453-1857. — ⁽²¹⁸⁾ DULONG. An. Ch. Ph. (2)-2-141-1816.

inflammable. — Le gaz devient non inflammable, par suite de la décomposition du phosphore liquide en phosphore gazeux et phosphore solide (Thénard).

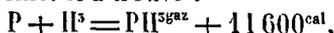
Propriétés physiques. — Gaz incolore, d'une odeur désagréable; liquéfiable à -90° sous la pression atmosphérique, solidifiable à -155° (Olzewski) ⁽²²⁰⁾. $D = 1,185$. Très peu soluble dans l'eau : 0,01122 à 15° ⁽²²¹⁾, un peu plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Indice de réfraction du liquide : 1,517 pour la raie D (Bleekrode) ⁽²²²⁾.

Propriétés chimiques. — La lumière est sans action sur l'hydrogène phosphoré pur; elle transforme le gaz, spontanément inflammable, en gaz non inflammable parce qu'elle décompose le phosphore liquide qu'il contenait (Thénard).

La chaleur et les étincelles électriques décomposent ce gaz en ses éléments, avec dépôt de phosphore amorphe [Hoffmann ⁽²²³⁾, Berthelot ⁽²²⁴⁾]; l'effluve le décompose en hydrogène et phosphore solide (Berthelot) ⁽²²⁴⁾ :



Sa chaleur de formation a été mesurée par Ogier ⁽²²⁵⁾, en décomposant ce gaz par l'eau de brome. Il a trouvé :



L'action des halogènes sur l'hydrogène phosphoré est très énergique, à cause de leur grande affinité pour chacun de ses deux composants; ils s'emparent d'abord de l'hydrogène, puis du phosphore, s'ils sont en excès. La réaction est particulièrement vive avec le chlore; avec l'iode il se forme aussi de l'iode de phosphonium (Hoffmann) ⁽²²⁶⁾.

L'hydrogène phosphoré pur n'est pas spontanément inflammable à l'air, à la température ordinaire, mais il le devient à 100° (Thénard). Il le devient encore, non seulement en présence de traces de phosphore liquide, mais aussi sous l'action de très faibles quantités de gaz oxydants, tels que l'anhydride azoteux, le bioxyde d'azote ou l'acide azotique fonnant (Graham); ces gaz agissent en s'emparant d'une petite quantité d'hydrogène du phosphore gazeux, avec production d'un peu de phosphore liquide. Inversement, l'inflammabilité spontanée se perd en présence de traces de certains gaz, tels que l'éthylène, l'hydrogène sulfuré, le gaz ammoniac ou l'acide chlorhydrique (Graham) ⁽¹⁹⁹⁾.

Le mélange d'oxygène et d'hydrogène phosphoré possède la curieuse propriété de détoner, non seulement au contact d'une flamme, mais aussi sous l'influence d'une légère et brusque diminution de pression ⁽²²⁷⁾. Ces détonations peuvent être très violentes; il faut les éviter avec soin quand on prépare de l'hydrogène phosphoré. Mis en présence de l'air, à la

— ⁽²¹⁹⁾ DYKOWSKY. Jahresh. 755-1866. — ⁽²²⁰⁾ OLZEWSKI. Monatsh. Chem. 7-371-1886. — ⁽²²¹⁾ DYKOWSKY. B. Soc. Ch. 6-747-1866. — ⁽²²²⁾ BLEEKRODE. Rec. Pays-Bas 4-77-1885. — ⁽²²³⁾ HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860; Ber. Chem. Gesell. 4-204-1871. — ⁽²²⁴⁾ BERTHELOT. C. R. 82-1560-1876. — ⁽²²⁵⁾ OGIER. C. R. 89-705-1879; An. Ch. Ph. (5)-20-9-1880. — ⁽²²⁶⁾ HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 103-555-1857. — ⁽²²⁷⁾ HOUTON-LAUBILLARDIÈRE. J. Pharm. Ch.

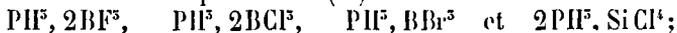
température ordinaire, l'hydrogène phosphoré s'oxyde lentement, en donnant de l'acide phosphoreux (Van de Stadt) ⁽²²⁸⁾.

Le soufre, chauffé en présence de l'hydrogène phosphoré, donne naissance à de l'hydrogène sulfuré et à du sulfure de phosphore (Davy).

La plupart des métaux décomposent, à chaud, l'hydrogène phosphoré, avec production d'hydrogène et de phosphures ⁽²²⁹⁾. L'hydrogène phosphoré gazeux se combine aux hydracides en donnant les chlorure, bromure et iodure de phosphonium (H. Rose, Ogier).

Si on liquéfie l'hydrogène phosphoré dans l'appareil de Cailletet, en présence d'un peu d'eau, et si l'on détend brusquement, il se produit des cristaux blancs que Cailletet et Bordet ⁽²³⁰⁾ considèrent comme étant l'hydrate de phosphonium PH^+OH .

L'hydrogène phosphoré ne se combine pas avec les composés halogénés de l'arsenic, mais il est décomposé par eux : il se forme du phosphure d'arsenic, PAs , et un hydracide ⁽²³¹⁾. Avec les composés halogénés du bore et du silicium, il donne un certain nombre de combinaisons qui ont été étudiées surtout par Besson ⁽²³²⁾. Ce sont :



les trois premières sont violemment décomposées par l'eau, avec mise en liberté d'hydrogène phosphoré. D'après Cavazzi ⁽²³³⁾, l'hydrogène phosphoré agit sur le trichlorure de bismuth en donnant des composés encore mal étudiés. L'hydrogène phosphoré se combine aussi aux chlorures d'étain et d'antimoine ⁽²³⁴⁾; les combinaisons, ainsi formées, sont décomposées par AZI^5 , qui déplace PH^5 .

La dissolution chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre absorbe le gaz hydrogène phosphoré, avec formation d'un composé cristallisé, $2\text{PIF}^5, \text{Cu}^2\text{Cl}^2$, qui, légèrement chauffé, régénère l'hydrogène phosphoré pur (Riban) ⁽²³⁵⁾.

Ce gaz est un réducteur et c'est par ses propriétés réductrices qu'il réagit sur l'anhydride sulfureux, l'acide sulfurique, le bioxyde d'azote, l'acide azotique; il transforme l'acide arsénieux en phosphure d'arsenic, PAs ⁽²³⁵⁾. Il réagit, à froid, sur SO^2Cl^2 et sur SOCl^2 , avec dégagement d'acide chlorhydrique ⁽²³⁶⁾. L'oxyde de carbone, en présence de la chaux sodée, et l'anhydride carbonique, réagissent au rouge vif sur l'hydrogène phosphoré et donnent de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du formène (Berthelot) ⁽²³⁷⁾.

Le gaz hydrogène phosphoré agit sur le potassammonium et sur le sodammonium, en donnant des phosphidures cristallisés, PIF^5K et PIF^5Na , que la chaleur décompose : $5\text{PIF}^5\text{K} \rightleftharpoons 2\text{PIF}^5 + \text{PK}^5$; l'eau les détruit aussi en mettant de l'hydrogène phosphoré en liberté (Joannis) ⁽²³⁸⁾.

3-454-1817; An. Ch. Ph. 6-504-1817. — ⁽²²⁸⁾ VAN DE STADT. Z. ph. Chem. 12-522-1895. — ⁽²²⁹⁾ RUDÉNOWITCH. C. R. 128-1598-1899. — ⁽²³⁰⁾ CAILLETET et BORDET. C. R. 95-58-1882. — ⁽²³¹⁾ BESSON. C. R. 110-1258-1890. — ⁽²³²⁾ BESSON. C. R. 110-80-240 et 516-1890; 113-78-1891. — ⁽²³³⁾ CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 14-219-1884. — ⁽²³⁴⁾ MANN. B. Soc. Ch. 13-250-1870. — ⁽²³⁵⁾ CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 13-524-1885. — ⁽²³⁶⁾ BESSON. C. R. 122-467-1896; 123-884-1896. — ⁽²³⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-53-110 et 112-1858. — ⁽²³⁸⁾ JOANNIS.

Les alcalis et les terres alcalines donnent des hypophosphites, ou bien des hypophosphites et des phosphates⁽²³⁹⁾. — Les sels, en dissolution, sont réduits par l'hydrogène phosphoré; le métal se dépose ou il se précipite un phosphure, parfois le mélange des deux^(240 et 241). Les sels de cuivre sont précipités souvent à l'état de phosphure de cuivre⁽²⁴²⁾.

L'hydrogène phosphoré agit lentement sur la vapeur de nickel-carbonyle; il se produit un dépôt noir, miroitant, dont l'étude n'a pas été faite⁽²⁴³⁾. — En chimie organique, l'hydrogène phosphoré, par la substitution de radicaux alcooliques, à un ou plusieurs de ses atomes d'hydrogène, donne naissance à un groupe important de dérivés appelés *phosphines*; ce gaz y joue le même rôle que le gaz ammoniac dans les amines. Exemples : $\text{PH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$, $\text{PH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$. Ces composés ont été l'objet de travaux intéressants de la part d'un grand nombre de chimistes, parmi lesquels il faut citer, en première ligne, Cahours et Hoffmann.

Paul Thénard⁽²⁴⁴⁾ a signalé l'existence d'un certain nombre de combinaisons des phosphures avec les carbures d'hydrogène; l'étude de ces composés aurait besoin d'être reprise et complétée.

L'hydrogène phosphoré est un gaz très vénéneux⁽²⁴⁵⁾.

Caractères et analyse. — Pour reconnaître sa présence, on utilise la propriété qu'il possède d'être absorbé, soit par le sulfate de cuivre, soit par le sous-chlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans le chlorure de potassium, soit par l'iodeure cuivreux dissous dans l'iodeure de potassium (Riban)⁽²⁰⁰⁾. Il est aussi absorbé par l'acide hypochloreux et les hypochlorites.

L'hydrogène phosphoré peut encore être décelé par son odeur et parce que, enflammé à l'orifice d'une éprouvette, il brûle avec une flamme éclairante, en répandant des fumées d'anhydride phosphorique et laissant déposer, sur les parois, du phosphore rouge. Le dosage du gaz hydrogène phosphoré se fait généralement par absorption, soit au moyen du chlorure cuivreux⁽²⁴⁶⁾, soit au moyen du sulfate de cuivre⁽²⁴⁷⁾; toutefois, cette dernière méthode n'est possible qu'en l'absence de gaz absorbables par les sels cuivreux; le sulfate de cuivre paraît, en effet, donner naissance à des sels cuivreux en présence du phosphure d'hydrogène⁽²⁴⁷⁾.

Pour faire l'analyse quantitative de ce gaz, on en fait passer une quantité quelconque dans un premier tube de verre, contenant du cuivre chauffé au rouge, qui s'empare du phosphore; l'hydrogène, mis en liberté, est conduit dans un second tube rempli d'oxyde de cuivre, il se forme de l'eau que l'on recueille dans un tube à ponce sulfurique. Les augmentations de poids de ce dernier tube et du tube à cuivre permettent de trouver les poids respectifs de l'hydrogène et du phosphore contenus

C. R. 119-557-1894. — ⁽²³⁹⁾ WINCKLER. An. Ph. Chem. Pogg. 111-445-1860. — ⁽²⁴⁰⁾ KULISCH. An. Chem. Pharm. Lieb. 231-527-1885. — ⁽²⁴¹⁾ CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 15-40-1885. — ⁽²⁴²⁾ RUBÉNOVITCH. C. R. 127-270-1898; 128-1398-1899; 129-536-1899. — ⁽²⁴³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-26-567-1892. — ⁽²⁴⁴⁾ PAUL THÉNARD. C. R. 24-144-1845; 25-892-1847. — ⁽²⁴⁵⁾ DYBROWSKY. B. Soc. Ch. 6-545-1866. — ⁽²⁴⁶⁾ RIBAN. C. R. 128-1452-1899. — ⁽²⁴⁷⁾ JOANNIS.

dans un même volume d'hydrogène phosphoré. Son analyse quantitative volumétrique a été faite en le décomposant par le chlore (Gay-Lussac et Thénard), par le potassium (Gay-Lussac et Thénard), par le bichlorure de mercure (Dumas), par le cuivre (Buff), enfin par la méthode eudiométrique (Dumas). Ces expériences ont montré que 2 volumes de gaz hydrogène phosphoré contiennent 5 volumes d'hydrogène. La considération des densités permet d'en déduire qu'il y a aussi, dans ce même volume, 1/2 volume de vapeurs de phosphore. Ce même résultat peut être déduit de l'analyse pondérale.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ LIQUIDE $P^2H^4 = 66,04$ (P : 95,88 H : 6,12)

Historique. — Son existence a été soupçonnée, pour la première fois, par Le Verrier⁽²⁰⁰⁾; il fut ensuite découvert par Paul Thénard⁽²⁰¹⁾.

Préparation. — On ne connaît qu'un seul mode de préparation, celui de Thénard. Il consiste à décomposer par l'eau le phosphure de calcium préparé par l'action des vapeurs de phosphore sur la chaux vive; cette décomposition donne un mélange de phosphure gazeux, de phosphure liquide et de phosphure solide. On projette, peu à peu, le phosphure de calcium dans un flacon aux trois quarts rempli d'eau à 60° et d'où l'air a été chassé par un courant d'anhydride carbonique; les gaz, qui se dégagent, sont conduits dans un tube en U, à boules⁽²⁴⁸⁾, entouré d'un mélange réfrigérant, dans lequel se condense le phosphure liquide et où se solidifie la vapeur d'eau entraînée; la différence d'état physique de ces deux corps permet de les séparer. Il est nécessaire d'opérer en présence d'une lumière aussi peu éclairante que possible (bougie ou léger bec de gaz), pour éviter la décomposition, ou même l'explosion du phosphure liquide. Cette méthode a été perfectionnée, récemment, par Gattermann et Hausknecht⁽²⁴⁹⁾.

L'hydrogène phosphoré liquide prend encore naissance dans toutes les réactions qui donnent de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable : action du phosphore sur les alcalis et sur les terres alcalines, action du phosphore sur l'hydrogène naissant dans certains cas, action de certains phosphures sur l'eau.

Propriétés physiques. — Liquide incolore, très réfringent, ne se solidifie pas à -20° (Thénard). $D = 1,011$; $PE = 57^{\circ}58^{\circ}$ ⁽²⁴⁹⁾. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Gattermann et Hausknecht⁽²⁴⁹⁾ considèrent sa densité de vapeur comme non déterminable, car la chaleur le décompose. Cependant Croullebois⁽²⁵⁰⁾ a pu en faire une mesure approximative; il a trouvé : $DV = 2,4$, ce qui correspond à la formule P^2H^4 , la densité théorique étant, dans cette hypothèse, 2,285. De plus, la formule PH^2 ne s'expliquerait pas atomiquement, tandis que P^2H^4 peut s'écrire : $H^2P - PH^2$.

C. R. 123-1322-1899. — ⁽²⁴⁸⁾ HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 7-551-1874. — ⁽²⁴⁹⁾ GATTERMANN et HAUSKNECHT. Ber. Chem. Gesell. 23-1174-1890. — ⁽²⁵⁰⁾ CROULLEBOIS. C. R. 78-406 et

Propriétés chimiques. — On n'en connaît guère que deux. La plus remarquable est sa grande instabilité, qui le fait se dédoubler en phosphure gazeux et phosphure solide, sous les influences les plus diverses. C'est ainsi qu'il est rapidement décomposé par la lumière, et même avec explosion par la lumière solaire; une température de $+ 50^{\circ}$ le décompose déjà. Certains corps le détruisent, sans subir eux-mêmes aucune altération, ce sont : l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, certaines matières pulvérulentes.

L'hydrogène phosphoré liquide s'enflamme spontanément à l'air et brûle avec une flamme très éclairante.

Gattermann et Hausknecht⁽²⁴⁹⁾ ont repris l'étude de ce corps et ont vérifié l'exactitude des propriétés indiquées par Thénard. Ils ont constaté que les expériences que l'on peut faire avec ce composé sont très dangereuses; il se produit des explosions extrêmement violentes avec de très petites quantités de matière.

La chaleur de formation de l'hydrogène phosphoré liquide est inconnue; sa connaissance permettrait, sans doute, d'expliquer les curieuses propriétés de ce corps.

Analyse. — Elle a été faite, pour la première fois, par Paul Thénard, en en décomposant un poids connu, sous l'influence progressive-ment croissante de la chaleur et de la lumière; il mesurait le volume d'hydrogène phosphoré gazeux dégagé, d'où il déduisait son poids, la différence, avec le poids primitif, était le poids de phosphure solide, dont il avait, auparavant, déterminé la composition. Il trouva ainsi, pour le phosphure liquide, une composition centésimale qui le conduisit à lui attribuer la formule P^2H^2 .

Gattermann et Hausknecht⁽²⁴⁹⁾ ont pu doser directement l'hydrogène par la méthode de l'analyse organique, en employant, comme corps comburant, le chromate de plomb. Ils ont trouvé $\text{H} = 6,104$ pour 100 (théorie : 6,06). Ils n'ont pas pu doser le phosphore.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE $\text{P}^2\text{H}^2 = 126,02$ (P : 98,40 H : 1,60)

Préparation. — Ce composé, découvert par Le Verrier⁽²⁰⁰⁾ en étudiant l'action de la lumière sur le phosphure spontanément inflammable, se prépare en décomposant, à chaud, le phosphure de calcium de Thénard par de l'acide chlorhydrique concentré (Paul Thénard)⁽²⁰¹⁾.

On obtient du phosphure solide plus pur en faisant passer, dans de l'acide chlorhydrique, un courant de phosphure spontanément inflammable (H. Rose)⁽²⁵¹⁾. Ce composé s'obtient aussi par l'action de la chaleur sur l'acide pyrophosphoreux (Amat).

Besson⁽²⁵²⁾ a montré qu'on pouvait le préparer aisément par l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de phosphore à la température ordinaire, ou sur le tribomure dès la température de $- 20^{\circ}$.

805-1874. — ⁽²⁵¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-545-1828. — ⁽²⁵²⁾ BESSON. C. R. **111**-

L'hydrogène phosphoré solide prend aussi naissance dans la décomposition du phosphure liquide sous les influences que nous avons déjà signalées et aussi sous l'action du chlore (Le Verrier)⁽²⁰⁰⁾. Il se produit encore quand on décompose l'iodure de phosphore P^2I^4 par l'eau chaude⁽²⁵³⁾. En général, il se forme dans toutes les circonstances qui font perdre à l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, cette propriété.

Propriétés. — C'est un corps solide, jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans le phosphure liquide. Il devient rouge sous l'influence des rayons solaires.

L'hydrogène phosphoré solide est assez stable sous l'action de la chaleur; il ne commence à se décomposer qu'à 175°, en phosphore et hydrogène [Paul Thénard⁽²⁰¹⁾, Magnus⁽²⁵⁴⁾]; à 200°, il se décompose en hydrogène phosphoré gazeux et phosphore rouge (Amat)⁽²⁵⁵⁾.

Sa chaleur de formation a été mesurée par Ogier⁽²⁵⁶⁾, en le décomposant par l'eau de brome; il a trouvé : $P^4 + II^2 = P^4H_{sol}^2 + 55\,400^{cal}$.

Il s'enflamme vers 200°. Les corps oxydants agissent très violemment sur le phosphure solide; le chlorate de potassium et, surtout, l'oxyde de cuivre déterminent, par le choc ou sous l'action de la chaleur, des explosions extrêmement violentes.

La potasse alcoolique donne, à chaud, de l'hydrogène phosphoré gazeux, de l'hydrogène et un hypophosphite. Le phosphure d'hydrogène solide réduit les sels d'argent et de cuivre.

On connaît le dérivé $P^4II(C^3II^2)$ (Geuther et Michaelis)⁽²⁵⁷⁾. L'existence de ce composé et celle de l'hydrogène phosphoré solide hydroxylé de Franke, $P^4II(OII)$, paraissent indiquer que la formule du phosphure solide doit être P^4II^2 et non P^2II ; d'ailleurs, cette formule ne s'expliquerait guère atomiquement, tandis qu'avec la première il est aisé d'imaginer plusieurs formules développées.

Analyse. — Elle a été faite par P. Thénard, qui dosait le phosphore à l'état d'acide phosphorique, après avoir oxydé le phosphure par l'acide azotique. Pour évaluer l'hydrogène, il chauffait le phosphure avec du cuivre métallique, qui retenait le phosphore; l'hydrogène était recueilli et son volume mesuré. Il a ainsi trouvé une composition correspondant à la formule brute P^2II .

— P^2II . — L'existence de ce phosphure a été indiquée par Commaille⁽²⁵⁸⁾ dans l'action de l'ammoniaque sur le phosphore ordinaire, sous l'influence de la lumière. Masse noire, assez stable, sauf en présence des oxydants.

— P^2II^2 . — Ce composé a été signalé par Janssen⁽²⁵⁹⁾, qui l'obtenait en chauffant du phosphore avec un lait de chaux. Ce serait un corps cristallisé et explosif.

972-1890. — ⁽²⁵³⁾ RUDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 128-475-1866. — ⁽²⁵⁴⁾ MAGNUS. An. Ph. Chem. Pogg. 17-527-1829. — ⁽²⁵⁵⁾ AMAT. Thèse. Paris 1891; An. Ch. Ph. (6)-24-289-1891. — ⁽²⁵⁶⁾ OGIER. C. R. 89-707-1879; An. Ch. Ph. (5)-20-9-1880. — ⁽²⁵⁷⁾ GEUTHER et MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. 11-885-1878. — ⁽²⁵⁸⁾ COMMAILLE. C. R. 68-265-1869. — ⁽²⁵⁹⁾ JANSSEN. Ré-

PHOSPHONIUM

L'étude que nous venons de faire des composés hydrogénés du phosphore a confirmé l'analogie bien connue de l'azote et du phosphore. Nous y avons constaté l'existence des composés suivants : PH^3 , analogue au gaz ammoniac AzH^3 ; P^2H^4 , analogue à l'hydrazine Az^2H^4 ; P^3H^5 (?) analogue à l'acide azothydrique Az^3H ; et enfin des phosphines, semblables aux amines.

Nous avons vu également que, comme le gaz ammoniac, l'hydrogène phosphoré gazeux est absorbé par les chlorures métalliques en donnant des combinaisons, aisément dissociables, et dans lesquelles le gaz hydrogène phosphoré peut être remplacé par le gaz ammoniac; que l'hydrogène phosphoré gazeux se combine, comme le gaz ammoniac, avec les hydracides, pour donner naissance à des sels, qui sont : PH^4Cl , analogue à AzH^4Cl ; PH^4Br , analogue à AzH^4Br ; PH^4I , analogue à AzH^4I .

Poursuivant ces analogies, on a également admis l'existence d'un autre radical hypothétique, le *phosphonium* (PH^4).

Des composés tels que PH^4Cl , PH^4Br , PH^4I prennent, dès lors, le nom de chlorure, bromure et iodure de phosphonium. Les composés connus du phosphonium sont, cependant, moins nombreux que ceux de l'ammonium.

TRIFLUORURE DE PHOSPHORE $\text{PF}_3 = 88$ (P : 55,22; F : 64,77)

Historique. — Entrevu par Davy, puis par Dumas⁽²⁰⁰⁾, dans le produit de la distillation des fluorures de plomb ou de mercure, en présence du phosphore. Plus tard, Mac-Ivor⁽²⁰¹⁾ l'a préparé, à l'état impur, en faisant agir le fluorure d'arsenic sur le tribromure de phosphore. Ces savants le considéraient comme un corps liquide. L'étude de ce composé est due à Moissan.

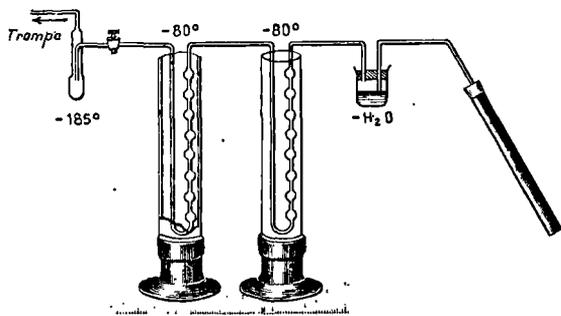


Fig. 1.

Préparation. — On le prépare à l'état pur, en faisant tomber, goutte à goutte, du fluorure d'arsenic dans un petit ballon de verre contenant du trichlorure de phosphore. Il se dégage un gaz qu'on lave avec un petit laveur à eau, que l'on dessèche avec de la ponce sulfurique et que l'on recueille sur la cuve à mercure (Moissan)⁽²⁰²⁾. On peut aussi employer

pert. Ch. app. 593-1861. — ⁽²⁰⁰⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-31-475-1826. — ⁽²⁰¹⁾ MAC-IVOR. Chem. N. 32-232-1875. — ⁽²⁰²⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-6-435-1885. — ⁽²⁰³⁾ MOISSAN. An.

le fluorure de zinc et le tribromure de phosphore (Moissan) ⁽²⁶⁵⁾. Pour obtenir ce composé pur, on se sert de tubes à boules à -50° , puis on le solidifie et on le soumet à l'action du vide (fig. 2).

Ce chimiste ⁽²⁶⁴⁾ prépare aussi le trifluorure de phosphore en chauffant du fluorure de plomb, avec du phosphure de cuivre, dans un tube de métal (fig. 1).

Le trifluorure de phosphore prend encore naissance dans la décomposition du pentafluorure au moyen des étincelles électriques ⁽²⁶³⁾ ou de la mousse de platine chauffée ⁽²⁶⁶⁾.

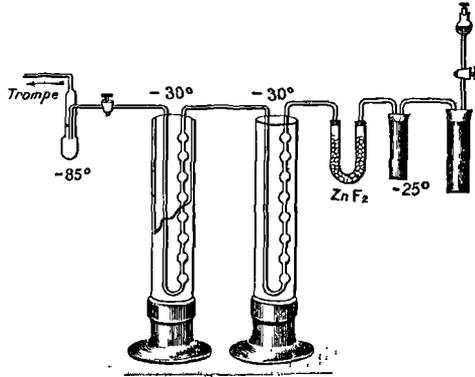


Fig. 2.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, ne fumant pas à l'air s'il est pur; $D = 5,022$; Liquéfié à -10° et 40 atm. (Moissan) ⁽²⁶⁴⁾. $PF = -160^{\circ}$; $PE = -95^{\circ}$ (Moissan) ⁽²⁶⁷⁾.

Sa chaleur de formation est inconnue. Le fluor transforme le trifluorure de phosphore en pentafluorure (Moissan) ⁽²⁶⁸⁾; le chlore, le brome et l'iode donnent des composés d'addition ^(264 et 269). Il est incombustible à l'air, mais il forme, avec l'oxygène, un mélange détonant ⁽²⁶⁴⁾; cette détonation donne naissance à l'oxyfluorure POF^3 .

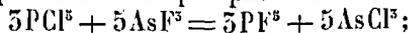
Le trifluorure de phosphore est décomposé, à chaud, par le bore, le silicium et le sodium ⁽²⁶⁴⁾ et, au rouge, par le platine ⁽²⁶⁶⁾.

L'eau le décompose lentement en un composé fluoxyphosphoreux; il en est de même des alcalis ⁽²⁶⁴⁾. La chaleur, dégagée dans l'action de la potasse, est pour PF^3 : 107 700 cal ^(264 a).

Le trifluorure de phosphore attaque le verre, à chaud, en donnant du phosphore et du fluorure de silicium; cette propriété a été utilisée par Moissan pour en faire l'analyse ⁽²⁶⁴⁾.

PENTAFLUORURE DE PHOSPHORE $PF^5 = 126$ (P : 24,60; F : 75,40)

Préparation. — On le prépare fréquemment par la méthode de Thorpe, qui l'a découvert ⁽²⁷⁰⁾; on fait tomber goutte à goutte le fluorure d'arsenic dans le perchlorure de phosphore. La réaction est la suivante :



Ch. Ph. (6)-19-286-1890. — ⁽²⁶⁴⁾ MOISSAN. C. R. 99-655-1884; 100-272-1885; B. Soc. Ch. 43-2-1885. — ^(264 a) BERTHELOT. C. R. 100-81-1885. — ⁽²⁶⁵⁾ MOISSAN. C. R. 103-1257-1886. — ⁽²⁶⁶⁾ MOISSAN. C. R. 102-765-1886; An. Ch. Ph. (6)-12-495-1887; B. Soc. Ch. (5)-5-454-1891. — ⁽²⁶⁷⁾ MOISSAN. C. R. 138-789-1904. — ⁽²⁶⁸⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-252-1891; « Le fluor et ses composés », Paris 155-1900. — ⁽²⁶⁹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-6-468-1885. — ⁽²⁷⁰⁾ THORPE. Chem. N. 32-232-1875. — ⁽²⁷¹⁾ MOISSAN. C. R. 100-1548-1885. —

elle est très vive, aussi y a-t-il toujours un peu de chlorure et de fluorure d'arsenic entraînés. Moissan a donné à cet appareil la forme de la figure 5.

On obtient un composé plus pur par la méthode de Moissan⁽²⁷¹⁾, qui consiste à décomposer, à la température ordinaire, le fluobromure PF^5Br^2 préparé par l'action de PF^5 sur Br : $5\text{PF}^5\text{Br}^2 = 5\text{PF}^5 + 2\text{PBr}^5$; le bromure de phosphore, qui est solide, reste dans l'appareil (fig. 5).

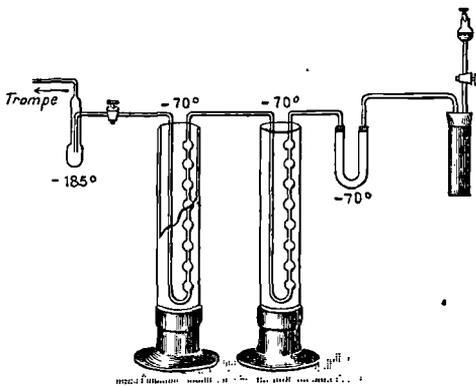


Fig. 5.

Le pentaffluorure de phosphore prend encore naissance : dans l'action du fluor sur le trifluorure de phosphore (Moissan)⁽²⁷²⁾; en décomposant le trifluorure par les étincelles électriques : $5\text{PF}^3 = 5\text{PF}^5 + \text{P}^2$ (Moissan)⁽²⁷³⁾; par la décomposition de PF^5Cl^2 , à 250° , d'après : $5\text{PF}^5\text{Cl}^2 = 5\text{PF}^5 + 2\text{PCl}^5$ (Poulenç)⁽²⁷⁴⁾; enfin, par l'action du phosphore rouge sur le pentaffluorure d'iode⁽²⁷⁵⁾.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, d'une odeur très désagréable, fumant fortement à l'air (Thorpe, Moissan). $D = 4,49$. Il est liquéfiable, à $+16^\circ$ et 25 atm.⁽²⁷⁶⁾, en un liquide incolore qui n'attaque pas le verre; en détendant légèrement, on l'obtient à l'état de masse neigeuse, rapidement fusible (Moissan)⁽²⁷⁷⁾. $\text{PF} = -85^\circ$; $\text{PE} = -75^\circ$ (Moissan)⁽²⁶⁷⁾.

De fortes étincelles le dédoublent en trifluorure et fluor⁽²⁶⁵⁾.

Le fluor n'exerce aucune action sur lui (Moissan)⁽²⁶⁸⁾; il n'est pas, non plus, décomposé par l'iode à 500° , par le soufre à 440° , et par le phosphore au rouge sombre.

Le pentaffluorure de phosphore n'est pas combustible. Amené dans un tube de platine, au rouge, il est décomposé avec mise en liberté de fluor (Moissan)⁽²⁶⁶⁾. Avec l'eau, il donne de l'acide fluorhydrique et de l'oxyfluorure POF^3 (Moissan). Il forme, avec le gaz ammoniac sec, une combinaison $2\text{PF}^5, 5\text{AzH}^3$, qui est un corps solide, jaune, soluble dans l'eau (Thorpe)⁽²⁷⁸⁾.

A basse température, il se combine avec le peroxyde d'azote, en donnant une combinaison cristallisée, blanche, $2\text{PF}^5, \text{Az}^2\text{O}^4$; qui se décompose peu à peu en ses constituants, surtout à chaud, et qui est aussi décomposé par l'eau (Tassel)⁽²⁷⁹⁾.

⁽²⁷²⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-5-880-1891. — ⁽²⁷³⁾ MOISSAN. C. R. 99-970-1884. — ⁽²⁷⁴⁾ POULENÇ. C. R. 113-75-1891. — ⁽²⁷⁵⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. 29-6-1905. — ⁽²⁷⁶⁾ MOISSAN. C. R. 102-1247-1886. — ⁽²⁷⁷⁾ MOISSAN. C. R. 101-1490-1885; J. Pharm. Ch. (5)-13-501-1886; An. Ch. Ph. (6)-12-487-1887. — ⁽²⁷⁸⁾ THORPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 182-201-1876. — ⁽²⁷⁹⁾ TASSEL. C.

TRICHLORURE DE PHOSPHORE $\text{PCl}_3 = 137,55$ (P : 22,57; Cl : 77,45)

Protochlorure de phosphore.

Préparation. — Ce composé, découvert par Gay-Lussac et Thénard, en 1808⁽²⁸⁰⁾, se prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur un excès de phosphore légèrement chauffé; il est indispensable que les produits et les appareils employés soient parfaitement secs. La réaction est très vive, surtout au début; elle l'est moins si on a employé du phosphore rouge⁽²⁸¹⁻²⁸²⁾. Le trichlorure de phosphore distille; on le condense dans un récipient refroidi. Le produit obtenu est laissé au contact du phosphore, pendant quelques jours, pour transformer en trichlorure le pentachlorure qui aurait pu se former. Enfin, on le débarrasse, par rectification, du phosphore auquel il est mélangé.

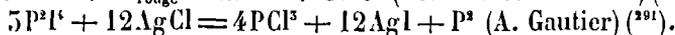
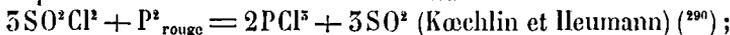
Riban⁽²⁸⁵⁾ prépare le trichlorure de phosphore en réduisant, par le charbon au rouge, l'oxychlorure de phosphore, retiré lui-même du phosphate tricalcique.

Formation. — Schrætter⁽²⁸⁴⁾ avait annoncé que le chlore liquéfié ne réagit pas sur le phosphore; Donny et Mareska⁽²⁸³⁾ d'une part, Dumas⁽²⁸⁶⁾ de l'autre, ont montré que l'attaque avait lieu et qu'elle était même assez violente.

Le trichlorure de phosphore prend encore naissance dans l'action du phosphore sur le trichlorure d'iode⁽²⁸⁷⁾ ou sur les chlorures de cuivre, de fer⁽²⁸⁷⁾ ou de mercure⁽²⁸⁸⁾, et dans l'action du chlore sur le tribromure et le triiodure de phosphore.

La décomposition du perchlorure de phosphore, à haute température, ou bien sous l'action de quelques métalloïdes (I, Se, As, Sb) et de la plupart des métaux⁽²⁸⁹⁾ donne du trichlorure de phosphore.

Il se produit enfin dans les réactions suivantes :



Propriétés physiques. — Liquide incolore, très mobile et très réfringent, fumant à l'air, d'une odeur piquante.

$D_{00} = 1,612$, $D_{100} = 1,597$, $D_{760} = 1,471$ (I. Pierre)⁽²⁹²⁾.

Coefficient de dilatation : de 100° à 125° , $\alpha = 0,00489$; de 125° à 180° , $\alpha = 0,00417$ (Troost et Hautefeuille)⁽²⁹³⁾. Il est solidifiable à $-111^{\circ},8$ (Wroblewsky et Olszewski).

PE = $75^{\circ},8$ (II = 760^{mm}) (Regnault), $78^{\circ},5$ (II = $751^{\text{mm}},5$)⁽²⁹²⁾, 76° à 78° (Dumas)⁽²⁹⁵⁾, $76^{\circ},7$ (II = $745^{\text{mm}},0$)⁽²⁹⁶⁾.

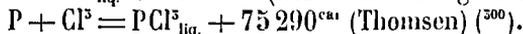
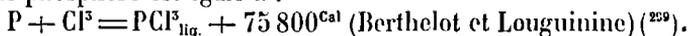
R. 110-1264-1890. —⁽²⁹⁰⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques. Paris 2-08-1811. —⁽²⁸¹⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-172-1839. —⁽²⁸²⁾ GRÆBE. Ber. Chem. Gesell. 34-645-1901. —⁽²⁸³⁾ RIBAN. B. Soc. Ch. 39-14-1885. —⁽²⁸⁴⁾ SCHRÆTTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-160-1845. —⁽²⁸⁵⁾ DONNY et MARESKA. C. R. 20-817-1845. —⁽²⁸⁶⁾ DUMAS. C. R. 20-295-1845. —⁽²⁸⁷⁾ GLADSTONE. Ph. Mag. (3)-35-345-1849. —⁽²⁸⁸⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques, 2-170-1811. —⁽²⁸⁹⁾ BAUDRIMONT. Thèse. Paris 1864; An. Ch. Ph. (4)-2-5-1864. —⁽²⁹⁰⁾ KÖEHLIN et HEUMANN. Ber. Chem. Gesell. 15-1756-1882. —⁽²⁹¹⁾ A. GAUTIER. C. R. 78-286-1874. —⁽²⁹²⁾ I. PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-20-5-1847. —⁽²⁹³⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE.

Sa tension de vapeur, déterminée par Regnault⁽²⁹⁷⁾, est égale à :
 $57^{\text{mm}},98$ à 0° , $62^{\text{mm}},68$ à 10° , $100^{\text{mm}},55$ à 20° .

Densité de vapeur : $DV = 4,875$ (Dumas)⁽²⁹⁵⁾; elle correspond à la formule PCl^3 . Son volume moléculaire est égal à $93,68$ (Thorpe)⁽²⁹⁸⁾.

Le trichlorure de phosphore dissout le phosphore et se dissout lui-même dans le benzène et dans le sulfure de carbone. Il n'a aucun pouvoir ionisant (Walden)⁽²⁹⁴⁾.

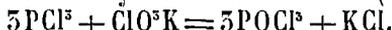
Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du trichlorure de phosphore est égale à :



Le trichlorure de phosphore, étant un composé non saturé, possède une grande tendance à former des composés d'addition.

Le fluor déplace le chlore, avec formation de pentafluorure (Moissan)⁽³⁰¹⁾; le chlore le transforme en perchlorure; le brome donne des chlorobromures⁽³⁰²⁾; l'iode n'a pas d'action, d'après Wurtz⁽³⁰³⁾, il donne un chloriodure PCl^2I^2 , d'après Moot⁽³⁰⁴⁾.

L'oxygène et l'ozone transforment le trichlorure de phosphore en oxychlorure⁽³⁰⁵⁾; à 500° l'oxygène donne de l'anhydride phosphorique⁽³⁰⁶⁾. Le chlorate de potassium l'oxyde suivant la réaction⁽³⁰⁷⁾ :



La vapeur de trichlorure de phosphore brûle au contact d'une flamme.

Le soufre fournit du chlorosulfure PSCl^3 (L. Henry)⁽³⁰⁸⁾; l'antimoine, du phosphore et du chlorure d'antimoine (Baudrimont)⁽²⁸⁹⁾.

Les métaux donnent naissance à des chlorures et à des phosphures; en particulier, avec le cuivre, le fer, le nickel et le cobalt, Granger⁽³⁰⁹⁾ a obtenu les phosphures cristallisés :



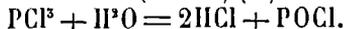
Le trichlorure de phosphore est décomposé par l'eau froide en excès, avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide phosphoreux (Davy) :



Cette réaction dégage $+ 65\,600^{\text{cal}}$ (Berthelot et Louguinine)⁽³¹⁰⁾.

— — — $+ 65\,140^{\text{cal}}$ (Thomsen)⁽³⁰⁰⁾.

Mais, si l'on fait agir une petite quantité d'eau, il se forme un peu d'oxychlorure phosphoreux POCl (Besson)⁽³¹¹⁾ :



C. R. **83**-555-1876. — ⁽²⁹⁴⁾ WALDEN. Z. anorg. Chem. **25**-209. — ⁽²⁹⁸⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-**55**-172-1859. — ⁽²⁹⁹⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-122-1867. — ⁽²⁹⁷⁾ REGNAULT. Relation des expériences, etc. **2**-477. — ⁽²⁹⁸⁾ THORPE. Ber. Chem. Gesell. **8**-526-1875. — ⁽²⁹⁹⁾ BERTHELOT et LOUGUINE. An. Ch. Ph. (5)-**6**-510-1875; C. R. **86**-859-1878. — ⁽³⁰⁰⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. **2**-522-1884. — ⁽³⁰¹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-**24**-224-1891; « Le fluor et ses composés », 154. — ⁽³⁰²⁾ PRINVAULT. C. R. **74**-868-1872. — ⁽³⁰³⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (3)-**20**-472-1847. — ⁽³⁰⁴⁾ MOOT. Ber. Chem. Gesell. **13**-2029-1880. — ⁽³⁰⁸⁾ REMSEN. Ber. Chem. Gesell. **9**-1872-1876. — ⁽³⁰⁶⁾ BERTHELOT. C. R. **86**-859-1878. — ⁽³⁰⁷⁾ DERVIN. C. R. **97**-576-1885. — ⁽³⁰⁸⁾ L. HENRY. Ber. Chem. Gesell. **2**-658-1869. — ⁽³⁰⁹⁾ GRANGER. C. R. **120**-925-1895; **123**-176-1896. — ⁽³¹⁰⁾ BERTHELOT et LOUGUINE. An. Ch. Ph. (5)-**6**-505-1875. — ⁽³¹¹⁾ BESSON. C. R. **125**-771-1897. — ⁽³¹²⁾ WICHELHAUS. An. Chem. Pharm. Lich. **158**-532-

Avec l'eau chaude, la réaction est très énergique et plus complexe; elle a été étudiée par plusieurs chimistes ^(312 à 315). D'après Kraut, il se forme du phosphore rouge d'après la réaction :

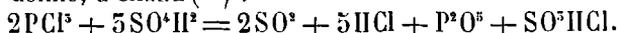


il peut aussi se produire le composé de Gautier P⁴OII.

A sa température d'ébullition, l'hydrogène sulfuré le transforme en acide chlorhydrique et en trisulfure de phosphore ^(280 et 310).

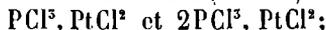
Le gaz ammoniac se combine au trichlorure de phosphore en donnant un composé blanc, solide PCl⁵, 5AzH³ (H. Rose, Besson) ⁽³¹⁷⁾. L'hydrogène phosphoré le décompose avec formation d'acide chlorhydrique et de phosphore ^(318 et 319); d'après Besson ⁽³¹⁷⁾, ce serait, non pas du phosphore, mais du phosphore d'hydrogène solide, qui se produirait à la température ordinaire.

L'anhydride sulfureux fournit, au rouge, de l'oxychlorure et du chlorosulfure ⁽³²⁰⁾ : $\text{SO}^2 + 3\text{PCl}^5 = 2\text{POCl}^3 + \text{PSCl}^3$. Avec l'anhydrique sulfurique, on a ^(321 à 323) : $\text{SO}^3 + \text{PCl}^5 = \text{SO}^2 + \text{POCl}^3$. L'acide sulfurique concentré donne, à chaud ⁽³²¹⁾ :



Le trichlorure de phosphore réagit sur les acides du phosphore, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique ⁽³¹⁵⁾. Il réduit les chlorure et oxychlorure de soufre, l'anhydride sélénieux, l'anhydride arsénieux, les oxydes d'antimoine, de bismuth, d'étain et beaucoup d'oxydes métalliques ⁽³²⁰⁾. Les sulfures métalliques donnent des sulfures de phosphore et un chlorure métallique; parfois, il se produit des sulfures doubles, par exemple, avec le sulfure de mercure, qui donne P²S³, 5HgS ⁽³²⁰⁾.

Le trichlorure de phosphore forme, avec le protochlorure de platine, deux chlorures doubles bien cristallisés ^(324 et 325) :



il donne aussi un chlorure double avec le chlorure d'or : Au²Cl, PCl⁵ (Lindet) ⁽³²⁶⁾. Le trichlorure de phosphore décompose l'iode de phosphonium, en produisant un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et d'hydrogène phosphoré; il se forme aussi du biiodure de phosphore et du phosphure d'hydrogène solide (De Wilde) ⁽³²⁷⁾.

On emploie quelquefois le trichlorure de phosphore pour chlorer les composés organiques ^(328 et 329).

Analyse. — On décompose par l'eau un certain poids de trichlorure

1871. — ⁽³¹³⁾ KRAUT. An. Chem. Pharm. Lieb. **158**-352-1871. — ⁽³¹⁴⁾ MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. **8**-504-1875. — ⁽³¹⁵⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-**4**-440-1871; **8**-359-1874. — ⁽³¹⁶⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**42**-25-1829. — ⁽³¹⁷⁾ BESSON. C. R. **111**-972-1890. — ⁽³¹⁸⁾ MAHN. Z. Chem. (2)-**5**-729. — ⁽³¹⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-507-1852. — ⁽³²⁰⁾ MICHAELIS. J. prakt. Chem. (2)-**4**-449-1871. — ⁽³²¹⁾ MICHAELIS. B. Soc. Ch. **15**-182 et 185-1871; **17**-205-1872. — ⁽³²²⁾ MICHAELIS et GEUTHER. B. Soc. Ch. **16**-251 et 253-1871. — ⁽³²³⁾ ARMSTRONG. J. prakt. Chem. (2)-**1**-244-1870. — ⁽³²⁴⁾ SCHUTZENBERGER. B. Soc. Ch. **14**-97-1870. — ⁽³²⁵⁾ SCHUTZENBERGER et FONTAINE. B. Soc. Ch. **17**-482-1872. — ⁽³²⁶⁾ LINDET. B. Soc. Ch. **42**-70-1884; An. Ch. Ph. (6)-**11**-177-1887. — ⁽³²⁷⁾ DE WILDE. B. Ac. Belg. (3)-**3**-770-1882. — ⁽³²⁸⁾ BÉCHAMP. C. R. **42**-224-1856. — ⁽³²⁹⁾ BERTHELOT et DE LUCA. C. R. **43**-98-1856; An. Ch. Ph. (5)-**48**-304-

de phosphore; dans la dissolution obtenue, on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent puis le phosphore à l'état de phosphate.

PENTACHLORURE DE PHOSPHORE $\text{PCl}_5 = 208,25$ (P : 14,89; Cl : 85,11)

Perchlorure de phosphore.

Historique. — Il fut découvert en 1810 par Davy⁽⁵⁵⁰⁾, qui en étudia quelques propriétés. En 1816, Dulong⁽⁵⁵¹⁾ détermina sa composition.

Préparation. — On l'obtient en traitant du phosphore ou du trichlorure par un excès de chlore; il est indispensable d'employer des produits et des appareils parfaitement secs. Le pentachlorure obtenu est toujours mélangé de trichlorure; on entraîne cette impureté, au moyen d'un courant d'anhydride carbonique sec, que l'on fait passer sur le produit chauffé à 80° environ.

On peut aussi traiter, par un courant de chlore, une dissolution sulfocarbonique de phosphore⁽⁵⁵²⁾; on se débarrasse du dissolvant par évaporation. Cette méthode donne du pentachlorure cristallisé.

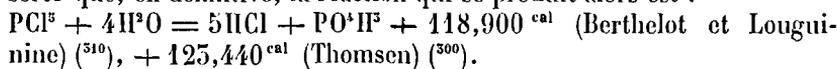
Formation. — Quand on met en présence de l'hydrogène phosphoré gazeux et du chlore, il y a inflammation et production d'acide chlorhydrique et de perchlorure de phosphore. Le trichlorure de phosphore, chauffé à 160° avec S^2Cl^2 ou avec SOCl^2 , est transformé en perchlorure⁽⁵⁵⁰⁾.

Propriétés physiques. — C'est un corps solide, blanc ou blanc jaunâtre, cristallisable par sublimation et par évaporation de sa dissolution sulfocarbonique⁽⁵⁵³⁾; fumant à l'air; très soluble dans le sulfure de carbone, le trichlorure de phosphore, l'oxychlorure et le sulfochlorure de phosphore. Il fond, sous pression (en tube scellé), à 148° (Casselmann)⁽⁵⁵⁴⁾ et se sublime, sans fondre, sous la pression ordinaire, à cette même température. Il n'est pas conducteur⁽⁵⁵⁵⁾.

La densité de vapeur du perchlorure de phosphore présente une anomalie singulière. D'après les expériences de Cahours⁽⁵⁵⁶⁾, elle est égale à 5,08 à 182° et décroît ensuite, quand la température s'élève, pour prendre une valeur fixe, égale à 5,65 environ, à partir de 500°. Cette valeur limite est, très sensiblement, égale à la moitié de la densité théorique, qui est 7,22. Cette anomalie et quelques autres du même genre, ont joué un grand rôle lors de l'établissement de la théorie atomique. Les adversaires de cette théorie y voyaient une infirmation de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, tandis que les atomistes attribuaient, à une dissociation de la molécule, cette variation de la densité. Cette discussion[¶] provoqua, de part et d'autre, des expériences nombreuses et pré-

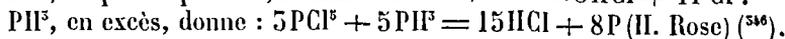
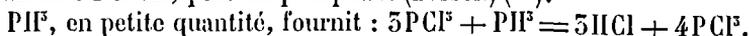
1856. — ⁽⁵⁵⁰⁾ DAVY. An. Ch. Phys. **73**-28-1810; **79**-25-1811. — ⁽⁵⁵¹⁾ DULONG. An. Ch. Ph. (2)-**2**-141-1816. — ⁽⁵⁵²⁾ MÜLLER. Z. Chem. 295-1862. — ⁽⁵⁵³⁾ CORENWINDER. An. Ch. Ph. (3)-**30**-242-1850. — ⁽⁵⁵⁴⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **83**-257-1852. — ⁽⁵⁵⁵⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **110**-257-1859. — ⁽⁵⁵⁶⁾ CAHOIRS. An. Ch. Ph. (3)-**20**-569-1847; C. R.

bien, tout d'abord, de l'oxychlorure, mais celui-ci est immédiatement décomposé en acide chlorhydrique et acide orthophosphorique, de telle sorte que, en définitive, la réaction qui se produit alors est :



L'hydrogène sulfuré fournit du chlorosulfure et de l'acide chlorhydrique (Serullas), puis, au rouge, du pentasulfure et de l'acide chlorhydrique (Baudrimont)⁽²⁸⁹⁾.

L'ammoniac se combine au perchlorure de phosphore en donnant un certain nombre de dérivés azotés⁽³⁴⁴⁾, entre autres le phospham. Dissous dans le tétrachlorure de carbone, le pentachlorure de phosphore se combine au gaz ammoniac, en donnant un corps blanc, $\text{PCl}^5, 8\text{AzH}^3$, qui se décompose, sous l'action de la chaleur, en produisant d'abord du chlorazoture PCl^2Az , puis du phospham (Besson)⁽³⁴⁵⁾.



L'action des anhydrides a été l'objet de nombreux travaux; en général, il se forme de l'oxychlorure et un chlorure acide^(347 à 354); par exemple :



Les oxydes métalliques produisent de l'oxychlorure de phosphore et des chlorures métalliques; quelquefois le chlorure métallique forme un chlorure double avec le perchlorure de phosphore⁽³⁵⁵⁾.

Les sulfures métalliques décomposent, au rouge, le perchlorure de phosphore, en donnant un chlorure métallique et du sulfure de phosphore et souvent aussi une combinaison double du sulfure de phosphore avec le sulfure métallique⁽³⁵⁶⁻³⁵⁷⁾; tel est, par exemple, le cas du sulfure de mercure qui donne $\text{P}^2\text{S}^3, 5\text{HgS}$ (Baudrimont).

L'acide sulfurique décompose le pentachlorure de phosphore, d'après la réaction^(354 et 358) : $\text{PCl}^5 + 5\text{SO}^4\text{H}^2 = 5\text{SO}^2(\text{OH})\text{Cl} + \text{PO}^3\text{H} + 2\text{HCl}$.

Les acides du phosphore sont aussi détruits par le perchlorure de phosphore, avec dégagement d'acide chlorhydrique (Geuther)⁽³¹⁵⁾.

Le perchlorure de phosphore possède une grande tendance à s'unir aux chlorures de métalloïdes ou de métaux pour donner des chlorures doubles^(290 et 359 à 360).

Annuaire de ch. de Millon 65-1851. — ⁽³⁴⁴⁾ GERHARDT. An. Ch. Ph. (3)-18-188-1846. — ⁽³⁴⁵⁾ BESSON. C. R. 111-972-1890; 114-1264-1892. — ⁽³⁴⁶⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-51-5-1852. — ⁽³⁴⁷⁾ GEUTHER. Ber. Chem. Gesell. 5-925-1872. — ⁽³⁴⁸⁾ PERSOZ. C. R. 28-86-1849. — ⁽³⁴⁹⁾ PERSOZ et BLOCH. C. R. 28-589-1849. — ⁽³⁵⁰⁾ KREMER. An. Chem. Pharm. Lieb. 70-297-1849. — ⁽³⁵¹⁾ SCHIFF. An. Ch. Ph. (5)-52-218-1858. — ⁽³⁵²⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 3-426-1870. — ⁽³⁵³⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-257-1852. — ⁽³⁵⁴⁾ MICHAELIS. B. Soc. Ch. 15-182-1871. — ⁽³⁵⁵⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-375-1859. — ⁽³⁵⁶⁾ WEBER. Monatsb. preuss. Akad. 525-1859. — ⁽³⁵⁷⁾ BAUDRIMONT. Note 289 et C. R. 55-277-1862. — ⁽³⁵⁸⁾ ST. WILLIAMS. B. Soc. Ch. 13-228-1870. — ⁽³⁵⁹⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-257 et 258-1852; An. Ch. Ph. (5)-38-104-1853. — ⁽³⁶⁰⁾ KÜHLER. Ber. Chem. Gesell. 13-875-1880. — ⁽³⁶¹⁾ LINDET. B. Soc. Ch. 42-70-1884; An. Ch. Ph. (6)-11-177-1887. — ⁽³⁶²⁾ BAUDRIMONT. C. R. 53-657-1861; 55-561-1862. — ⁽³⁶³⁾ WEBER. J. prakt. Chem. 77-65-1859. — ⁽³⁶⁴⁾ CRONANDER. Ber. Chem. Gesell. 6-1466-1875. — ⁽³⁶⁵⁾ SCHUTZENBERGER et FONTAINE. B. Soc. Ch. 17-482-1872. — ⁽³⁶⁶⁾ TÜRSCHEW. An. Chem. Pharm. Lieb. 141-111-1867. — ⁽³⁶⁷⁾ CA-

Il est très souvent employé, en chimie organique, pour chlorer les corps, en particulier pour préparer les chlorures acides ^(567 à 570). Il transforme les alcools en éthers chlorhydriques (Berthelot et de Luca) ⁽⁵²⁹⁾ et les amides en leurs dérivés chlorés (Gerhardt) ⁽³⁷¹⁾.

Le perchlorure de phosphore forme, avec l'éther, une combinaison cristallisée ⁽³⁷²⁾ : $3\text{PCl}_5, 2(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{O}$; avec le chloral il donne naissance à un composé liquide ⁽³⁷³⁾ : $\text{CCl}_5, \text{CHCl}_2$. D'autres composés organiques, tels que l'aldéhyde et le glycol, donnent des dérivés chlorés ⁽³⁷⁴⁾.

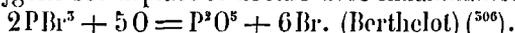
TRIBROMURE DE PHOSPHORE $\text{PBr}_3 = 270,88$ (P : 41,44; Br : 88,56)

Protobromure de phosphore.

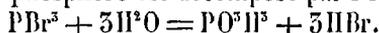
Préparation. — Obtenu, pour la première fois, par Balard ⁽³⁷⁵⁾, en étudiant les propriétés du brome qu'il venait de découvrir, ce corps se prépare en faisant réagir directement les quantités théoriquement nécessaires des deux métalloïdes bien secs. Toutefois, à cause de la violence de la réaction, il est nécessaire de prendre certaines précautions : Balard ⁽³⁷⁵⁾ faisait tomber, goutte à goutte, le brome sur le phosphore; Schenck ⁽³⁷⁶⁾ emploie le phosphore rouge, la réaction est alors bien moins violente; Kékulé ⁽³⁷⁷⁾ dissout séparément le phosphore et le brome dans le sulfure de carbone et mélange les deux dissolutions, il chasse ensuite le dissolvant par évaporation; enfin Lieben ⁽³⁷⁸⁾ fait passer sur du phosphore un courant d'anhydride carbonique saturé de vapeurs de brome. Le produit est, finalement, purifié par rectification ⁽³⁷⁹⁾.

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air, solidifiable à -57° (Rigaut); $D_4 = 2,925$; il bout à $175^{\circ},5$ (I. Pierre) ⁽³⁷⁹⁾, à 175° (Kékulé) ⁽³⁷⁷⁾. Sa chaleur de formation est : $\text{P} + \text{Br}_3^{\text{liq}} = \text{PBr}_3^{\text{liq}} + 44\,800^{\text{cal}}$ (Berthelot et Louguinine) ⁽³¹⁰⁾.

Le chlore déplace le brome du tribromure en donnant du trichlorure (Balard). L'oxygène sec déplace le brome avec inflammation à 200° :



Le tribromure de phosphore est décomposé par l'eau :



Cette réaction est utilisée pour préparer l'acide bromhydrique; elle dégage $+64\,100^{\text{cal}}$ (Berthelot et Louguinine) ⁽³¹⁰⁾.

L'hydrogène sulfuré produit du sulfure de phosphore et de l'acide bromhydrique (Gladstone) ⁽³⁸⁰⁾; l'hydrogène phosphoré gazeux donne naissance, dès -20° , à du phosphure d'hydrogène solide (Besson) ⁽³⁸¹⁾.

Le tribromure de phosphore possède une grande tendance à former des

BOURS, C. R. **22**-846-1846; **25**-724-1847; An. Ch. Ph. (5)-**23**-527-1848. — ⁽⁵⁶⁸⁾ GERHARDT, An. Ch. Ph. (3)-**37**-285-1855. — ⁽⁵⁶⁹⁾ BÉCHAMP, C. R. **42**-224-1856. — ⁽⁵⁷⁰⁾ LIÈS-BODART, C. R. **43**-591-1856. — ⁽⁵⁷¹⁾ GERHARDT, An. Ch. Ph. (3)-**53**-502-1858. — ⁽⁵⁷²⁾ LIEBERMANN et LANDSHOFF, Ber. Chem. Gesell. **13**-690-1880. — ⁽⁵⁷³⁾ PATERNO, C. R. **68**-450-1869. — ⁽⁵⁷⁴⁾ WURTZ, An. Ch. Ph. (5)-**55**-400-1859; **56**-159-1859. — ⁽⁵⁷⁵⁾ BALARD, An. Ch. Ph. (2)-**32**-557-1826. — ⁽⁵⁷⁶⁾ SCHENCK, Ber. Chem. Gesell. **35**-551-1902. — ⁽⁵⁷⁷⁾ KÉKULÉ, An. Chem. Pharm. Lieb. **130**-16-1864. — ⁽⁵⁷⁸⁾ LIEBEN, An. Chem. Pharm. Lieb. **146**-214-1868. — ⁽⁵⁷⁹⁾ I. PIERRE, An. Ch. Ph. (3)-**20**-5-1847. — ⁽⁵⁸⁰⁾ GLADSTONE, Ph. Mag. (3)-**35**-545-1849. — ⁽⁵⁸¹⁾ BESSON, C. R. **111**-

bromures doubles cristallisés : $\text{Au}^2\text{Br}, \text{PBr}^3$ (Lindet) ⁽³⁸²⁾; $\text{Ir}^2\text{Br}^3, 5\text{PBr}^3$ et $\text{Ir}^3\text{Br}^3, 2\text{PBr}^3$ (Geisenheimer) ⁽³⁸⁵⁾; $\text{PBr}^3, \text{BBr}^3$ (Tarible) ⁽³⁸⁴⁾.

Le brome peut être remplacé par certains radicaux organiques; ainsi on connaît $\text{P}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{Br}^3$ (Michaelis et Köhler) ⁽³⁸⁶⁾.

PENTABROMURE DE PHOSPHORE $\text{PBr}^5 = 450,80$ (P : 7,20; Br : 92,80)

Perbromure de phosphore.

Préparation. — Découvert par Balard ⁽³⁷⁵⁾, en même temps que le tribromure. Ce composé se prépare en traitant le phosphore par la quantité de brome théoriquement nécessaire; il faut observer les mêmes précautions que dans la préparation du tribromure. Il est plus commode de traiter le tribromure déjà formé par deux atomes de brome : on mélange les deux liquides dans un flacon; quelques jours après, la transformation est terminée.

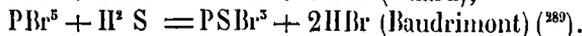
Il prend aussi naissance dans l'action du trichlorure de phosphore sur le pentabromure d'iode (Gladstone) ⁽³⁸⁰⁾ :



Propriétés. — Corps solide, cristallisé, fumant à l'air, dissociable sous l'action de la chaleur. Sa chaleur de formation, mesurée par Ogier ⁽³⁸⁶⁾, est : $\text{P} + \text{Br}^5_{\text{liq}} = \text{PBr}^5_{\text{sol}} + 63,000\text{cal}$.

Le chlore déplace le brome et fournit du pentachlorure; l'iode le décompose d'après la réaction : $5\text{PBr}^5 + 2\text{I} = 5\text{PBr}^3 + 2\text{I}^3\text{Br}^5$.

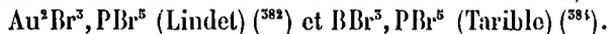
L'eau et l'hydrogène sulfuré le détruisent aussi :



Le gaz ammoniac donne un composé blanc, amorphe, assez stable à l'air : $\text{PBr}^5, 9\text{AZH}^2$ (Besson) ⁽³⁸¹⁾. L'hydrogène phosphoré gazeux le réduit à l'état de tribromure et même de phosphore (Gladstone).

Les métaux le décomposent avec formation de bromures et de phosphures (Balard); les oxydes métalliques donnent des bromures et des phosphates.

Le perbromure de phosphore possède, comme le tribromure, une grande tendance à former des bromures doubles cristallisés; on connaît :



États allotropiques. — Il existe deux états allotropiques du perbromure de phosphore; l'un est jaune, l'autre est rouge. Ce corps est habituellement jaune, mais il devient rouge quand on le chauffe et qu'on le laisse refroidir très lentement; inversement, on peut passer de la modification rouge à la modification jaune par un frottement un peu énergique ou par un refroidissement brusque (Baudrimont). D'après Kastle et Beatty ⁽³⁸⁷⁾, la modification rouge ne serait pas du pentabromure de phosphore, mais de l'heptabromure PBr^7 .

972-1890. — ⁽³⁸²⁾ LINDET. C. R. 101-164-1885. — ⁽³⁸⁵⁾ GEISENHEIMER. C. R. 111-40-1890. — ⁽³⁸⁴⁾ TARIBLE. C. R. 116-1521-1893. — ⁽³⁸⁶⁾ MICHAELIS et KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. 9-519-1876. — ⁽³⁸⁶⁾ OGIER. C. R. 92-85-1881. — ⁽³⁸⁷⁾ KASTLE et BEATTY. Am. Chem. J. 23-505-1900.

Combinaisons du phosphore et de l'iode. — On connaît aussi deux iodures de phosphore, mais leur composition ne correspond pas à celles des fluorures, chlorurés et bromures; ce sont P^2I^4 et PI^5 . — On a encore signalé deux autres iodures de phosphore, mais leur existence n'a pas été démontrée d'une façon certaine; ce sont : l'iodure P^4I^6 , en aiguilles rouges, obtenu par Cauvy⁽³⁸⁸⁾ en dissolvant du phosphore et de l'iode, en quantités convenables, dans du protochlorure de phosphore; et le penta-iodure PI^5 (Hampton)⁽³⁸⁹⁾, qui serait rouge, cristallisé, et stable seulement au-dessous de 50° ; cette instabilité n'a pas permis de s'assurer de son existence réelle; cependant Ogier⁽³⁸⁶⁾ a montré que, quand on traite le phosphore par l'iode, il y a encore un dégagement de chaleur très sensible après la formation de PI^5 et jusqu'à PI^5 .

BIODURE DE PHOSPHORE $P^2I^4 = 569,40$ (P : 10,89; I : 89,11)

Protoiodure de phosphore.

Préparation. — Cet iodure a été découvert par Gay-Lussac⁽³⁹⁰⁾, en 1814, en faisant agir directement l'iode sur le phosphore. Wurtz⁽³⁹¹⁾ l'a aussi préparé de cette manière.

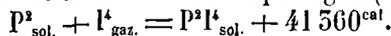
Pour l'obtenir, on dissout dans le sulfure de carbone, les quantités nécessaires de phosphore et d'iode et on évapore le dissolvant au moyen d'un courant d'air ou d'anhydride carbonique⁽³⁹²⁾. On peut aussi refroidir la dissolution à 0° , le biiodure de phosphore se dépose alors en beaux cristaux⁽³⁹³⁾.

Le biiodure de phosphore se produit encore quand on fait agir le trichlorure de phosphore sur l'iode dissous dans l'acide acétique glacial⁽³⁹⁴⁾; il prend aussi naissance dans l'action de l'iode sur l'hydrogène phosphoré⁽³⁹⁵⁾.

Propriétés. — Beaux cristaux prismatiques, rouge orangé, fusibles à 110° (Corenwinder), solubles dans le sulfure de carbone avec dégagement de chaleur (Ogier)⁽³⁸⁶⁾.

Sous la pression ordinaire, il se dissocie déjà, dès la température à laquelle il se volatilise, en donnant de l'iode et du phosphore rouge. Aussi Troost⁽³⁹⁶⁾ n'a-t-il pu prendre sa densité de vapeur que sous pression réduite; les résultats qu'il a obtenus (18,0 et 20,2) conduisent à adopter la formule P^2I^4 . Cet iodure est ainsi l'analogue du phosphore liquide P^2II^4 et sa formule de constitution est : $I^2 = P - P = I^2$ (A. Gautier)⁽³⁹⁷⁾.

Sa chaleur de formation a été mesurée par Ogier⁽³⁸⁶⁾ :

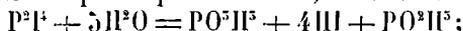


L'action de l'eau, employée en excès, est assez complexe. Il se forme, en même temps que de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux,

— (388) CAUVY. C. R. 15-1214-1842. — (389) HAMPTON. Chem. N. 42-180-1880. — (390) GAY-LUSSAC. An. Ch. Phys. 91-9-1814. — (391) WURTZ. An. Ch. Ph. (3)-42-129-1854. — (392) BERTHELOT et DE LUCA. C. R. 39-745-1854. — (393) CORENWINDER. C. R. 31-172-1850; An. Ch. Ph. (3)-30-242-1850. — (394) RITTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-210-1855. — (395) HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 103-355-1857. — (396) TROOST. C. R. 95-293-1882. — (397) A. GAUTIER. C. R. 78-

soit de l'iodure de phosphonium, soit un corps solide, jaune, qui a été successivement considéré comme du phosphore amorphe (Hittorff), de l'hydrogène phosphoré solide, ou le composé P^2I^2O (A. Gautier)⁽³⁹⁸⁾.

Si l'on emploie une petite quantité d'eau, on a la réaction :



elle est utilisée pour préparer l'acide iodhydrique.

Le biiodure de phosphore brûle dans la vapeur de peroxyde d'azote, avec dégagement d'iode et d'anhydride phosphorique⁽³⁹⁹⁾. Wurtz⁽⁴⁰⁰⁾ pensait que, dans l'iodure de phosphore, le phosphore se trouvait à l'état allotropique; il basait cette opinion sur ce fait que, quand on décompose par le mercure du biiodure de phosphore dissous dans le sulfure de carbone, le phosphore qui se dépose est du phosphore rouge. On doit remarquer que cette hypothèse est d'accord avec ce fait que la dissociation de P^2I^2 donne aussi du phosphore rouge. Il faut également rattacher à cette explication celle que donnait Brodie⁽⁴⁰¹⁾ de la curieuse expérience par laquelle il transformait en phosphore rouge une quantité quelconque de phosphore fondu, en y projetant un fragment d'iode. Ce chimiste admettait la formation momentanée d'un iodure de phosphore renfermant le phosphore à l'état allotropique et se décomposant aussitôt après sa formation. Cependant, le biiodure de phosphore est décomposé par le chlorure d'argent, avec dépôt de phosphore blanc (A. Gautier)⁽³⁹⁷⁾, ce qui est singulier, étant donnée la théorie précédente. Besson⁽⁴⁰²⁾ a donné récemment une autre explication de cette transformation : ce chimiste a constaté que, du phosphore blanc fondu, placé sous une couche de tétrachlorure de carbone saturé d'iode, se recouvre, peu à peu, d'une couche de phosphore rouge. Il pense que la dissolution contient une combinaison instable, P^2I^2 , qui se détruirait, sous l'influence de la chaleur et de la lumière, en $P^2I^2 = P^2I^2 + P_{\text{rouge}}$, puis se reformerait, en vertu de l'égalité : $P^2I^2 + P_{\text{blanc}} = P^2I^2$. Le biiodure de phosphore est employé, en chimie organique, comme réducteur⁽⁴⁰³⁾.

TRIODURE DE PHOSPHORE $PI^3 = 411,55$ (P : 7,55; I : 92,47.)

Triiodure de phosphore.

PRÉPARATION. — Ce composé, découvert par Gay-Lussac⁽³⁹⁹⁾, en 1814, se prépare en dissolvant, dans le sulfure de carbone, du phosphore et de l'iode en quantités convenables; on concentre fortement par évaporation et on refroidit dans un mélange de glace et de sel (Corenwinder)⁽³⁹⁵⁾. Crismer⁽⁴⁰⁴⁾ remplace le sulfure de carbone par la paraffine liquide.

Besson⁽⁴⁰²⁾ prépare le triiodure de phosphore, chimiquement pur, en faisant agir l'acide iodhydrique sec sur le trichlorure de phosphore.

PROPRIÉTÉS. — Corps solide, rouge foncé, cristallisé en lamelles hexa-

286-1874. — ⁽³⁹⁸⁾ A. GAUTIER. C. R. **76**-175-1875. — ⁽³⁹⁹⁾ V. THOMAS. B. Soc. Ch. (5)-**15**-1090-1896. — ⁽⁴⁰⁰⁾ WURTZ. B. Soc. Philomath., 10 avril 1858. — ⁽⁴⁰¹⁾ BRODIE. An. Ch. Ph. (5)-**39**-402-1855. — ⁽⁴⁰²⁾ BESSON. C. R. **124**-1546-1897. — ⁽⁴⁰³⁾ BERTHELOT et DE LUCA. C. R. **39**-745-1854; An. Ch. Ph. (5)-**43**-257-1855. — ⁽⁴⁰⁴⁾ CRISMER. Ber. Chem. Gesell. **17**-649-1884. —

gonales, très soluble dans le sulfure de carbone. Fond à 61° (Besson); au-dessus de cette température, il bout et se dissocie. Troost⁽³⁹⁶⁾ a pu déterminer sa densité de vapeur en opérant à basse pression; il a trouvé 14,46; la densité théorique est 14,29.

L'oxygène déplace l'iode, avec inflammation.

Le trifluorure de phosphore s'altère rapidement à l'air humide. L'eau le décompose avec mise en liberté d'iode (Besson).

Trifluodichlorure de phosphore $\text{PF}^{\text{v}}\text{Cl}^{\text{ii}}$. *Pentafluochlorure de phosphore*. — Indiqué par Moissan⁽⁴⁰⁵⁾, isolé et étudié par Poulenc⁽⁴⁰⁶⁾. Pour préparer ce corps on fait réagir, à froid, volumes égaux de chlore et de trifluorure de phosphore, et on abandonne le produit de la réaction sur le mercure, pendant quelques jours, pour le débarrasser de l'excès de chlore qu'il pourrait contenir (Poulenc)⁽⁴⁰⁶⁾.

C'est un gaz incolore, d'une odeur très irritante; non combustible, liquéfiable à -8° sous la pression atmosphérique. $\text{DV} = 5,40$.

Une température de 250° le décompose en pentafluorure et pentachlorure de phosphore.

Le phosphore, à 120° , le transforme en trifluorure et en trichlorure. Les métaux s'emparent d'une partie du chlore, avec mise en liberté de trichlorure de phosphore.

Il réagit sur le gaz ammoniac en donnant le composé $\text{PF}^{\text{v}}(\text{AzII})^{\text{ii}}$, qui est la première anide fluorée connue. Il est décomposé par l'eau (Poulenc)⁽⁴⁰⁶⁾.

Trifluodibromure de phosphore $\text{BF}^{\text{v}}\text{Br}^{\text{ii}}$. — Il a été découvert et étudié par Moissan⁽⁴⁰⁷⁾.

On le prépare en faisant absorber le trifluorure de phosphore par le brome, jusqu'à disparition de la couleur de celui-ci (Moissan)⁽⁴⁰⁷⁾.

C'est un liquide jaune ambré, très mobile, d'une odeur très irritante. Au-dessous de -20° , il se solidifie en petits cristaux jaune pâle; il se décompose à $+15^{\circ}$ en pentafluorure et pentabromure de phosphore $5\text{PF}^{\text{v}}\text{Br}^{\text{ii}} = 3\text{PF}^{\text{v}} + 2\text{PBr}^{\text{v}}$ (Moissan).

Trichlorodibromure de phosphore $\text{PCl}^{\text{v}}\text{Br}^{\text{ii}}$. — Il a été découvert par Wichelhaus⁽⁴⁰⁸⁾, en 1868.

On l'obtient en faisant un mélange de brome et de protochlorure de phosphore, que l'on soumet à un refroidissement énergique⁽⁴⁰⁸⁾ ou prolongé⁽⁴⁰⁹⁾.

C'est un corps jaune rougeâtre, cristallin, fusible à $+55^{\circ}$, puis dissociable en brome et protochlorure. L'eau le décompose⁽⁴⁰⁹⁾.

Trichlorooctobromure de phosphore $\text{PCl}^{\text{v}}\text{Br}^{\text{viii}}$. — Ce composé fut découvert par Prinvault⁽⁴¹⁰⁾, en 1872.

⁽⁴⁰⁵⁾ MOISSAN. *Ann. Ch. Ph.* (6)-6-468-1885. — ⁽⁴⁰⁶⁾ POULENC. *C. R.* 143-75-1891; *Ann. Ch. Ph.* (6)-24-548-1891. — ⁽⁴⁰⁷⁾ MOISSAN. *C. R.* 100-1548-1885. — ⁽⁴⁰⁸⁾ WICHELHAUS. *Ber. Chem. Gesell.* 1-77-1868. — ⁽⁴⁰⁹⁾ MICHAELIS. *Ber. Chem. Gesell.* 5-9-1872. — ⁽⁴¹⁰⁾ PRINVAULT. *C. R.*

Pour l'obtenir on verse du brome dans du protochlorure de phosphore: la réaction est très vive; on s'arrête quand l'atmosphère de la cornue est colorée en rouge par les vapeurs de brome. On distille ensuite, au bain-marie, à 65°, pour chasser l'excès de ce métalloïde. Il reste dans la cornue un liquide rouge-brun, qui cristallise vers — 5°, et dont la formule est PCl^3Br^3 (Prinvault) ⁽⁴¹⁰⁾.

Il forme des cristaux bruns, fusibles à + 25° (Michaelis) ⁽⁴¹¹⁾, solubles dans le sulfure de carbone. On peut le distiller, sans altération, au-dessous de 90°. Il est décomposable par l'eau.

Michaelis ⁽⁴¹¹⁾ le considère comme un composé d'addition $\text{PCl}^3\text{Br}^3 + 3\text{Br}^2$, tandis que Prinvault lui attribue la constitution $\text{PBr}^3, 3\text{BrCl}$.

Dichloroheptabromure de phosphore PCl^2Br^7 . — Ce composé préparé par Prinvault ⁽⁴¹⁰⁾, s'obtient en distillant, au-dessus de 90°, le chlorobromure PCl^3Br^3 ; il se décompose en donnant PCl^2Br^7 qui se dépose, à l'état cristallisé, sur les parois du récipient (Prinvault) ⁽⁴¹⁰⁾. Ce chimiste l'a encore obtenu en traitant le protochlorure de phosphore par le brome. C'est un corps cristallisé, décomposable sous l'action de la chaleur et en présence de l'eau. Soluble dans le trichlorure de phosphore; si l'on fait bouillir cette dissolution, il se dépose des cristaux jaunes d'un autre chlorobromure, PCl^4Br (Prinvault). Prinvault écrit sa formule $\text{PCl}^3, \text{BrCl}$; de même qu'il écrit $\text{PBr}^3, 2\text{BrCl}$ celle du composé PCl^2Br^7 .

Trichlorotétrabromure de phosphore PCl^3Br^4 . — Ce composé, découvert par Prinvault ⁽⁴¹⁰⁾, en 1872, se prépare en dissolvant dans le protochlorure de phosphore le chlorobromure PCl^2Br^7 et ajoutant ensuite à cette dissolution du chlorobromure PCl^3Br^3 (Prinvault).

Cristaux rouges rubis, dissociables à 60° et décomposables par l'eau.

Prinvault lui donne la formule $\text{PCl}^2\text{Br}^3, \text{BrCl}$ et Michaelis ⁽⁴¹¹⁾ la formule $\text{PCl}^3\text{Br}^3 + \text{Br}^2$.

Trichlorobiiodure de phosphore PCl^3I^2 . — Pour l'obtenir, on fait un mélange de trichlorure de phosphore et d'iode en grand excès, que l'on abandonne à lui-même pendant plusieurs jours. On obtient une masse solide, que l'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone (Moot) ⁽⁴¹²⁾.

On a ainsi de beaux cristaux rouges, décomposables à l'air humide.

Combinaisons du phosphore, de l'hydrogène et des halogènes.

— On en connaît trois: le chlorure de phosphonium PH^4Cl , le bromure PH^4Br et l'iode PH^4I ; le fluorure PH^4F est encore inconnu. Leur stabilité croît avec leur poids moléculaire.

74-868-1872. — ⁽⁴¹¹⁾ MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. 5-411-1872. — ⁽⁴¹²⁾ MOOT. Ber. Chem.

CHLORURE DE PHOSPHONIUM $\text{PII}^4\text{Cl} = 70,49$

II. Rose⁽⁴¹⁵⁾ et Bineau⁽⁴¹⁴⁾ avaient vainement essayé de l'isoler en combinant directement les deux gaz PII^3 et HCl . On l'obtient, d'après Ogier⁽⁴¹⁵⁾, sous la forme de petits cristaux brillants, par compression de volumes égaux d'hydrogène phosphoré et d'acide chlorhydrique, à 14° et 20 atmosphères; le résidu gazeux, non condensé, se transforme, par la détente, en flocons neigeux. Les gaz, refroidis par l'évaporation de l'anhydride sulfurique liquide, s'unissent déjà sous une pression de 2 atmosphères⁽⁴¹⁶⁾. Enfin, la combinaison se produit, sans compression, à la température de -30° à -35° .

C'est un corps solide, cristallisé, très facilement dissociable.

BROMURE DE PHOSPHONIUM $\text{PII}^4\text{Br} = 115,00$

PRÉPARATION. — Ce composé, découvert par H. Rose⁽⁴¹⁵⁾, se prépare par union directe des gaz composants⁽⁴¹⁷⁾. On peut encore l'obtenir en faisant passer un courant de gaz hydrogène phosphoré dans une dissolution saturée et froide d'acide bromhydrique (Ogier)⁽⁴¹⁵⁾.

Le bromure de phosphonium prend encore naissance dans l'action du phosphore sur l'acide bromhydrique concentré à $100-120^\circ$, en tubes scellés⁽⁴¹⁸⁾.

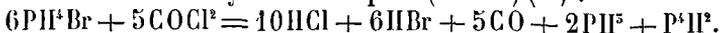
PROPRIÉTÉS. — Cubes incolores; bout vers 50° . $DV = 1,006$ (Bineau)⁽⁴¹⁹⁾. Isambert⁽⁴²⁰⁾ a étudié sa dissociation.

Chaleur de formation, d'après Ogier⁽⁴¹⁵⁾ :



Le bromure de phosphonium s'enflamme souvent spontanément à l'air. Il est déliquescents et très facilement dédoublable par l'eau en ses deux composants (Serullas).

Le chlorure de carbonyle le décompose (Besson)⁽⁴²¹⁾ :

**IODURE DE PHOSPHONIUM** $\text{PII}^4\text{I} = 161,89$

HISTORIQUE. — Il a été obtenu, pour la première fois, par Gay-Lussac⁽⁴²²⁾, puis par Labillardière⁽⁴²³⁾, qui le préparait par l'union directe des gaz PII^3 et HI , à la température et sous la pression ordinaires. Dulong⁽⁴²⁴⁾ a déterminé sa véritable nature.

PRÉPARATION. — On dissout, dans du sulfure de carbone, 100 grammes de phosphore et 170 grammes d'iode, on chasse le dissolvant par évaporation, puis on fait tomber, goutte à goutte, sur ce mélange, 60 gram-

Gesell. **13**-2029-1880. — ⁽⁴¹⁵⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-151-1832; **46**-656-1859. — ⁽⁴¹⁴⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. **68**-451-1858. — ⁽⁴¹⁶⁾ OGIER. C. R. **89**-705-1879. — ⁽⁴¹⁶⁾ LEMOINL. B. Soc. Ch. **33**-194-1880. — ⁽⁴¹⁷⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**48**-91-1831. — ⁽⁴¹⁸⁾ DAMOISEAU. B. Soc. Ch. **35**-49-1881. — ⁽⁴¹⁹⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. **68**-450-1858. — ⁽⁴²⁰⁾ ISAMBERT. C. R. **96**-643-1885. — ⁽⁴²¹⁾ BESSON. C. R. **122**-140-1896. — ⁽⁴²²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Phys. **91**-14-1814. — ⁽⁴²³⁾ LABILLARDIÈRE. An. Ch. Ph. **6**-504-1817. — ⁽⁴²⁴⁾ DULONG. Mém. Ph. Ch. Ac-

mes d'eau. La réaction est très vive; il est bon d'opérer dans un courant d'anhydride carbonique pour éviter des explosions. On termine en chauffant légèrement pour sublimer l'iodure de phosphonium qui va se condenser dans les parties froides de l'appareil [H. Rose ⁽⁴¹⁵⁾, Beyer ⁽⁴²⁵⁾, Hoffmann ⁽⁴²⁶⁾].

Damoiseau ⁽⁴¹⁸⁾ prépare l'iodure de phosphonium en faisant agir le phosphore blanc sur une solution saturée d'acide iodhydrique.

FORMATION. — 1° Par l'action du phosphore amorphe sur une dissolution concentrée d'acide iodhydrique, à 160° (Oppenheim) ⁽⁴²⁷⁾.

2° En chauffant modérément de l'iode en présence du gaz hydrogène phosphoré sec (Hoffmann) ^(395 et 426).

3° En chauffant, au bain-marie, du biiodure de phosphore avec de l'eau (Lissenko) ⁽⁴²⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Gros cristaux cubiques, très réfringents [Gay-Lussac, Labillardière ⁽⁴²⁵⁾, H. Rose ⁽⁴¹⁵⁾]; bout vers 80° (Bineau); se sublime sans fondre (H. Rose).

Sa chaleur de formation, mesurée par Ogier ⁽⁴¹⁵⁾, est :



L'iodure de phosphonium est décomposé par l'eau et les alcalis, avec formation d'hydrogène phosphoré et d'acide iodhydrique ou d'iodures [Labillardière ⁽⁴²⁵⁾, Hoffmann ⁽⁴²⁶⁾]; cette réaction est utilisée pour préparer l'hydrogène phosphoré pur.

L'iodure de phosphonium est un réducteur; l'acide azotique l'enflamme; l'acide sulfurique est décomposé, il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Beyer ^(425 à 430) l'a employé pour réduire ou pour hydrogéner les matières organiques.

L'iodure de phosphonium est décomposé par le sulfure de carbone à 120-140° (Jahn) ⁽⁴³¹⁾, par le chlorure de carbonyle (Besson) ⁽⁴²¹⁾ d'après :



et par le chlorure de thiophosphoryle, d'après une réaction assez complexe (Besson) ⁽⁴³²⁾.

Combinaisons du phosphore et de l'oxygène. — Les composés oxygénés du phosphore sont : le sous-oxyde de phosphore P⁴O, l'oxyde phosphoreux P³O, l'anhydride phosphoreux P⁴O⁶, le peroxyde de phosphore P³O⁴ et l'anhydride phosphorique P³O⁵.

SOUS-OXYDE DE PHOSPHORE P⁴O = 140 (P : 88,57; O : 11,45.)

Historique. — Ce composé a été décrit successivement par Pelouze ⁽⁴⁵⁵⁾, Bengieser ⁽⁴⁵⁴⁾, Marchand ⁽⁴⁵³⁾, et surtout par Le Verrier ⁽⁴⁵⁶⁾

cueil. 3-450. — ⁽⁴²³⁾ BEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 155-269-1870. — ⁽⁴²⁶⁾ HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 6-286-1875. — ⁽⁴²⁷⁾ OPPENHEIM. B. Soc. Ch. 1-163-1864. — ⁽⁴²⁸⁾ LISSENKO. Ber. Chem. Gesell. 9-1515-1876. — ⁽⁴²⁹⁾ HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-200-1871. — ⁽⁴³⁰⁾ BEYER. Ber. Chem. Gesell. 1-127-1868; 2-21-1869. — ⁽⁴³¹⁾ JAHN. Ber. Chem. Gesell. 13-614-1880. — ⁽⁴³²⁾ BESSON. C. R. 122-1200-1896. — ⁽⁴³³⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (2)-50-85-1852. — ⁽⁴³⁴⁾ BENGIESER. An. Chem. Pharm. Lieb. 17-258-1856. — ⁽⁴³⁵⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. 13-442-

qui en étudia, avec soin, la préparation et les propriétés. Malgré ces travaux et d'autres plus récents, l'existence de ce composé est encore quelque peu problématique.

Préparation. — Le Verrier exposait à l'action de l'air une dissolution saturée de phosphore dans le trichlorure de phosphore, en présence d'un excès de ce métalloïde. Au bout de 24 heures, il se déposait, à la surface du phosphore non dissous, une matière jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les analyses de Le Verrier l'amènèrent à considérer ce corps jaune comme une combinaison de P^3O avec P^2O^2 . Sa dissolution aqueuse, chauffée à 80° , laissait déposer une matière jaune, qui était l'hydrate de sous-oxyde de phosphore $P^3O, 2H^2O$. Cet hydrate, desséché dans le vide sec, devient anhydre et cristallin.

On peut encore le préparer en faisant agir, à une température peu élevée, le zinc sur l'oxychlorure de phosphore⁽⁴⁵⁷⁾.

Michaelis et Pitsch⁽⁴⁵⁸⁾, qui ont repris récemment l'étude de ce composé, ont indiqué deux nouveaux procédés de préparation :

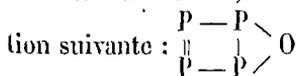
1° On dissout le phosphore ordinaire dans de la potasse alcoolique et on précipite par l'acide chlorhydrique.

2° On déshydrate l'acide hypophosphoreux par l'acide acétique; l'anhydride P^2O , qui est instable, se décompose d'après : $2P^2O = P^3O + O$. On lave le précipité à l'eau et à l'alcool, puis on sèche dans le vide, en présence de l'anhydride phosphorique.

Le sous-oxyde de phosphore prend encore naissance dans l'action du phosphore sur l'eau sous l'influence directe de la lumière solaire⁽⁴⁵⁹⁾.

Propriétés. — Chauffé à 550° à l'abri de l'air, il n'est pas décomposé, mais il devient rouge; ce changement de couleur serait dû, d'après Le Verrier, à la production d'une modification isomérique. Au-dessus de 550° , il se décompose en phosphore et anhydride phosphorique. Chauffé au contact de l'air, il ne s'enflamme qu'à la température de sa décomposition.

L'alcool aqueux le dissout, mais cette dissolution s'altère peu à peu en donnant* : $P^3O + 7H^2O = 4PO^2H^2 + H^2$ (Michaelis et Pitsch)⁽⁴⁵⁸⁾. Ces chimistes attribuent, au sous-oxyde de phosphore, la formule de constitu-



État allotropique. — Nous avons vu que, d'après Le Verrier, le sous-oxyde jaune, chauffé à 550° , se change en une variété allotropique rouge. Quelques chimistes, Pelouze⁽⁴⁵⁵⁾ entre autres, ont pensé que le résidu rouge, qui se forme presque toujours dans la combustion du phosphore, était la variété rouge de sous-oxyde. Mais, d'après les propriétés

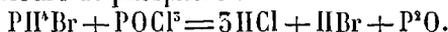
1858. — ⁽⁴⁵⁶⁾ LE VERRIER. *An. Ch. Ph.* (2)-**65**-257-1857. — ⁽⁴⁵⁷⁾ REINITZER et GOLDSCHMIDT. *Ber. Chem. Gesell.* **13**-845-1880. — ⁽⁴⁵⁸⁾ MICHAELIS et PITSCHE. *Ber. Chem. Gesell.* **32**-357-1899; *An. Chem. Pharm. Lieb.* **310**-45-1900. — ⁽⁴⁵⁹⁾ MICHAELIS et AREND. *An. Chem. Pharm.*

qu'il en donne, il paraît bien démontré que ce corps rouge est, tout simplement, du phosphore amorphe⁽⁴⁴⁰⁾. Quant à la variété rouge, obtenue en chauffant le sous-oxyde jaune, il se pourrait qu'elle existât réellement. Goldschmidt et Reinitzer⁽⁴⁵⁷⁾ admettent l'existence de deux états allotropiques du sous-oxyde de phosphore.

Analyse. — Le Verrier avait dosé le phosphore à l'état d'acide phosphorique et était ainsi arrivé à la formule P^4O . Il est cependant difficile d'affirmer que ce corps ne contient pas d'hydrogène, surtout depuis que A. Gautier a découvert le composé P^4O_{11} , dont la composition centésimale est à peine différente de celle de l'oxyde de Le Verrier. Il se pourrait donc que les corps de A. Gautier et de Le Verrier fussent identiques. Aussi certains chimistes⁽⁴⁴¹⁻⁴⁴²⁾ mettent-ils en doute l'existence du sous-oxyde de phosphore.

OXYDE PHOSPHOREUX $P^2O = 78$ (P : 79,49; O : 20,51.)

PRÉPARATION. — Il a été découvert par Besson⁽⁴⁴³⁾, en 1897, en chauffant, en tubes scellés, à 50°, un mélange de bromure de phosphonium et d'oxychlorure de phosphore :



On enlève l'excès d'oxychlorure de phosphore par filtration sur de l'amianté, puis par dessiccation, dans le vide, à 100°.

Besson⁽⁴⁴⁴⁾ a encore indiqué les deux procédés suivants de préparation :

1° On chauffe une dissolution concentrée d'acide phosphoreux, avec un excès de trichlorure de phosphore, dans un appareil à reflux.

2° On fait passer lentement un courant d'air sec à travers une dissolution de phosphore dans le tétrachlorure de carbone, légèrement chauffée.

PROPRIÉTÉS. — Corps solide, pulvérulent, jaune rougeâtre, stable sous l'action de la chaleur jusqu'au delà de 100°. Il est combustible à l'air.

Sa composition est celle d'un anhydride de l'acide hypophosphoreux (Besson). Cependant il ne s'hydrate pas à la température ordinaire et même, si on le chauffe, en tube scellé, avec de l'eau, jusqu'à 140°, il se décompose en donnant de l'hydrogène phosphoré et un peu d'acide phosphoreux, mais pas du tout d'acide hypophosphoreux (Besson)⁽⁴⁴⁵⁾. Ces résultats ne permettent pas de considérer ce corps comme l'anhydride hypophosphoreux.

L'existence de l'oxyde phosphoreux, mise en doute par certains chimistes, a été confirmée par un travail récent de Besson⁽⁴⁴⁵⁾.

ANHYDRIDE PHOSPHOREUX $P^4O^6 = 220$ (P : 56,56; O : 45,64.)

Historique. — On avait remarqué depuis longtemps [Davy, Du-

Lieb. 314-259-1901. — ⁽⁴⁴⁰⁾ SCHRETTER. *Ann. Ch. Ph.* (5)-38-148-1853. — ⁽⁴⁴¹⁾ CHAPMANN et LIBBURY. *J. chem. Soc.* 75-975-1899. — ⁽⁴⁴²⁾ BURGESS et CHAPMANN. *J. chem. Soc.* 79-1275-1901. — ⁽⁴⁴³⁾ BESSON. *C. R.* 124-765-1897. — ⁽⁴⁴⁴⁾ BESSON. *C. R.* 125-1052-1897. — ⁽⁴⁴⁵⁾ BESSON.

long ⁽⁴⁴⁶⁾, Steinacher, Berzélius ⁽⁴⁴⁷⁾] que, en faisant passer un courant d'air sec, très lent, sur du phosphore, celui-ci s'oxyde, avec production de lueurs phosphorescentes et d'un sublimé blanc, pulvérulent, que ses propriétés réductrices firent considérer comme étant de l'anhydride phosphoreux. L'analyse de cette substance a montré qu'elle était constituée par un mélange de beaucoup d'anhydride phosphorique, un peu de phosphore et très peu d'anhydride phosphoreux ^(448 et 449); c'est à la présence du phosphore qu'il devrait sa propriété de se colorer en rouge sous l'influence de la lumière. L'anhydride phosphoreux pur a été préparé, en 1890, par Thorpe et Tutton.

Préparation. — Thorpe et Tutton ⁽⁴⁵⁰⁾ le préparent en faisant passer un courant d'air sec, *pas trop lent*, sur du phosphore, également bien sec. Un tampon de coton de verre arrête tout l'anhydride phosphorique et le phosphore entraîné, et laisse passer l'anhydride phosphoreux qui va se condenser dans un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant. Le produit obtenu est conservé dans un flacon rempli d'anhydride carbonique.

Propriétés. — C'est un corps solide, blanc, d'une odeur alliacée, $D = 1,956$. $PF = 22^\circ$; $PE = 175^\circ$. Sa densité de vapeur correspond à la formule P^4O^6 ; la détermination cryoscopique de son poids moléculaire, en employant le benzène comme dissolvant, conduit au même résultat (Thorpe et Tutton) ⁽⁴⁵⁰⁾. Pour la formule de constitution, voir Tilden et Barnett ⁽⁴⁵¹⁾.

La plupart des propriétés chimiques que nous allons citer ont été indiquées par Thorpe et Tutton ⁽⁴⁵⁰⁾.

L'anhydride phosphoreux est inaltérable jusqu'à 200° ; au delà, il se décompose, surtout au-dessus de 500° , en donnant du peroxyde de phosphore : $2P^4O^6 = 3P^2O^4 + P^2$.

Il rougit à la lumière par suite de la formation de phosphore amorphe.

L'anhydride phosphoreux s'oxyde spontanément, et avec phosphorescence, à l'air ou dans l'oxygène, en donnant de l'anhydride phosphorique; à 70° il se produit une combustion vive. Le soufre agit violemment, à 160° , en donnant un composé d'addition, bien cristallisé, $P^4O^6S^4$.

Contrairement à ce que l'on croyait démontré, l'anhydride phosphoreux serait peu avide d'eau; l'affinité, que l'on avait cru observer, était due à la présence de l'anhydride phosphorique dans les échantillons employés. L'anhydride phosphoreux ne se dissout que très lentement dans l'eau froide en donnant une dissolution d'acide phosphoreux.

L'anhydride phosphoreux absorbe, à froid, de grandes quantités de gaz ammoniac, avec production de phosphore rouge ou de sous-oxyde de

C. R. **132**-1556-1901. — ⁽⁴⁴⁶⁾ DeLONG. An. Ch. Ph. (2)-**2**-141-1816. — ⁽⁴⁴⁷⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie (trad. Esslinger), Paris, 57-1850. — ⁽⁴⁴⁸⁾ REINIZTER. Ber. Chem. Gesell. **14**-1884-1881. — ⁽⁴⁴⁹⁾ COWPER et LEWES. Chem. N. **48**-224-1885. — ⁽⁴⁵⁰⁾ THORPE et TUTTON. Chem. N. **64**-212-1890; **64**-504-1891; J. chem. Soc. **57**-543 et 652-1890; **59**-1019-1891. — ⁽⁴⁵¹⁾ TILDEN

phosphore. Si l'on opère en présence d'un dissolvant, tel que le benzène, la réaction est bien plus régulière; il se produit une amide acide de l'acide phosphoreux $\text{POH}(\text{AzH})^2$.

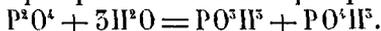
L'anhydride phosphoreux est un réducteur; il transforme l'anhydride et l'acide sulfurique en anhydride sulfureux et en anhydride ou acide sulfurique.

Thorpe et Tutton estiment que les accidents, tels que la nécrose, sont dus aux vapeurs d'anhydride phosphoreux, plutôt qu'au phosphore libre.

PEROXYDE DE PHOSPHORE $\text{P}^2\text{O}^4 = 126$ (P : 49,21; O : 50,79.)

PRÉPARATION. — Nous avons vu que Thorpe et Tutton⁽⁴⁵⁰⁾ l'avaient obtenu en soumettant l'anhydride phosphoreux à l'action d'une température supérieure à 500°. Ces mêmes chimistes⁽⁴⁵²⁾ l'ont aussi préparé en sublimant le produit obtenu dans la combustion lente du phosphore; à 50°.

PROPRIÉTÉS. — C'est un corps solide, cristallisé. L'acide hypophosphorique est un hydrate de ce peroxyde; cependant, quand on traite le peroxyde de phosphore par l'eau, il ne donne pas cet acide, mais, par une réaction analogue à celle qui se produit avec le peroxyde d'azote, on a un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique :



ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE $\text{P}^2\text{O}^5 = 142$ ou $\text{P}^4\text{O}^{10} = 284$ (P : 45,66; O : 54,34.)

Historique. — Il est connu depuis la découverte du phosphore. Sa composition fut déterminée pour la première fois par Lavoisier, en brûlant du phosphore dans l'oxygène; puis par Davy, H. Rose, Berzélius⁽⁴⁵³⁾.

Préparation. — L'anhydride phosphorique se prépare en faisant brûler du phosphore, bien desséché, dans de l'air, également bien sec. Les dispositifs employés, pour réaliser cette combustion et en recueillir les produits, sont classiques^(454 à 456). Schreëter⁽⁴⁵⁷⁾ recommande l'emploi du phosphore rouge.

L'anhydride, ainsi obtenu, n'est pas pur; il contient des oxydes inférieurs du phosphore, et même du phosphore. On transforme toutes ces impuretés en anhydride phosphorique en chauffant le produit impur dans un courant d'oxygène sec^(458 et 459).

L'anhydride phosphorique prend naissance toutes les fois que l'on fait brûler dans l'air ou l'oxygène sec un composé phosphoré combustible.

Propriétés. — Corps solide, blanc, en poudre très légère, volatil au rouge⁽⁴⁶⁰⁻⁴⁶¹⁾. La densité de vapeur de l'anhydride phosphorique

et BARNETT. J. chem. Soc. 69-154-1896. — ⁽⁴⁵³⁾ THORPE et TUTTON. J. chem. Soc. 49-855-1886. — ⁽⁴⁵⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Phys. 80-5-1811; An. Ch. Ph. (2)-2-151-217 et 529-1816. — ⁽⁴⁵⁴⁾ DELALANDE. An. Ch. Ph. (3)-4-117-1841. — ⁽⁴⁵⁵⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. 16-375-1859. — ⁽⁴⁵⁶⁾ GRADOWSKI. An. Chem. Pharm. Lieb. 136-119-1865. — ⁽⁴⁵⁷⁾ SCHREËTER. An. Ch. Ph. (3)-38-131-1853. — ⁽⁴⁵⁸⁾ THRELLFALL. Ph. Mag. (5)-35-1-1895. — ⁽⁴⁵⁹⁾ SHENSTONE et BECK. J. chem. Soc. 63-475-1893. — ⁽⁴⁶⁰⁾ DAVY. An. Ch. Ph. (2)-10-218-1819. — ⁽⁴⁶¹⁾ LAUTE-

correspond à la formule P^4O^{10} [Tilden et Barnett (⁴⁶¹⁻⁴⁶²), West (⁴⁶⁵)].

L'anhydride phosphorique présente, après, une forte insolation, une phosphorescence verdâtre (⁴⁶⁴). Il est attaqué par le fluor au rouge sombre avec formation de fluorure et d'oxyfluorure de phosphore (Moissan).

Le carbone le réduit, au rouge, en donnant du phosphore et de l'oxyde de carbone. Le bore le réduit avec un très grand dégagement de chaleur (Moissan). Il en est de même pour le silicium.

Les métaux, facilement oxydables, le réduisent, avec formation de phosphures, de phosphates et d'oxydes métalliques. Avec le calcium la réduction se produit, au-dessous du rouge, avec explosion (Moissan) (⁴⁶⁵); la fonte de niobium le réduit aussi au rouge sombre (Moissan) (⁴⁶⁶).

L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique donnent la réaction : $2P^2O^5 + 5HCl = POCl^3 + 5PO^3H$; l'acide iodhydrique est sans action (⁴⁶⁷).

La propriété caractéristique de l'anhydride phosphorique est son action sur l'eau, dont il est très avide. Il est très déliquescent et se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur, en produisant un sifflement aigu; c'est le meilleur des desséchants et des déshydratants.

Cette propriété a reçu un grand nombre d'applications : dessiccation des gaz, préparation de SO^5 et de Az^2O^5 (Berthelot) (⁴⁶⁸), préparation de certains anhydrides organiques (Gal et Etard) (⁴⁶⁹), transformation des amides en nitriles.

L'anhydride phosphorique est décomposé par le chlorure de bore d'après : $2P^2O^5 + 4BCl^3 = 2(POCl^3, BCl^3) + P^2O^5, B^2O^5$ (G. Meyer).

Chauffé à 200^0 avec du tétrachlorure de carbone, il est transformé en oxychlorure de phosphore (⁴⁷⁰). Il se combine à l'anhydride sulfurique, à une température peu élevée, en donnant un composé cristallisé $5SO^5, P^2O^5$ (Weber) (⁴⁷²). La soude anhydre et la chaux se combinent très violemment à 100^0 (⁴⁷³).

États allotropiques. — Hautefeuille et Perrey (⁴⁷⁴) ont montré que le produit de la combustion du phosphore était formé de trois variétés différentes d'anhydride, correspondant à trois états allotropiques de ce composé : l'anhydride *cristallisé*, l'anhydride *amorphe* et l'anhydride *vitreux*. L'anhydride cristallisé est très volatil; on le prépare par la sublimation de l'anhydride du commerce à la température de 250^0 . L'anhydride amorphe s'obtient en chauffant le précédent à 440^0 . Quant à l'anhydride vitreux, on le prépare en chauffant, au rouge naissant, l'une des deux variétés précédentes; à cette température l'anhydride fond; il se solidifie en une masse vitreuse et transparente.

L'anhydride cristallisé se dissout rapidement dans l'eau, en produisant

WANN. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **113**-240-1860. — (⁴⁶²) TILDEN et BARNETT. *Chem. N.* **73**-105-1896. — (⁴⁶³) WEST. *J. chem. Soc.* **81**-925-1902. — (⁴⁶⁴) EBERT et HOFFMANN. *Z. ph. Chem.* **34**-80-1900. — (⁴⁶⁵) MOISSAN. *B. Soc. Ch. (3)*-**21**-897-1899. — (⁴⁶⁶) MOISSAN. *B. Soc. Ch. (3)*-**27**-429-1902. — (⁴⁶⁷) BAILEY et FOWLER. *Chem. N.* **58**-22-1888. — (⁴⁶⁸) BERTHELOT. *Ann. Ch. Ph. (3)*-**6**-202-1875. — (⁴⁶⁹) GAL et ETARD. *B. Soc. Ch.* **25**-542-1876. — (⁴⁷¹) GUSTAVSON. *Ber. Chem. Gesell.* **5**-50-1872. — (⁴⁷²) WEBER. *Ber. Chem. Gesell.* **20**-86-1887. — (⁴⁷³) SOUVAY et LUCON. *C. R.* **85**-1166-1877. — (⁴⁷⁴) HAUTEFEUILLE et PERREY. *C. R.* **99**-55-1884. — (⁴⁷⁵) GIRAN.

un sifflement aigu; l'anhydride amorphe se dissout assez lentement; enfin la dissolution de l'anhydride cristallisé est extrêmement lente, elle peut durer plusieurs heures. Toutefois, le résultat final est toujours le même : les dissolutions récentes de ces trois variétés d'anhydride contiennent, à peu près uniquement, de l'acide métaphosphorique⁽⁴⁷⁵⁾.

Le produit de la combustion du phosphore est formé principalement d'anhydride amorphe⁽⁴⁷⁵⁾. Les quantités de chaleurs, dégagées dans les transformations réciproques des trois anhydrides, ainsi que leurs chaleurs de dissolution, ont été mesurées par Giran⁽⁴⁷⁵⁾.

Combinaisons du phosphore, de l'oxygène et de l'hydrogène.

— Ces combinaisons sont nombreuses et, généralement, bien connues. La plupart sont des acides correspondant aux anhydrides que nous venons d'étudier; d'autres sont des acides pyrogénés. Les composés ternaires, formés de phosphore, d'oxygène et d'hydrogène, qui ne sont pas des acides, sont moins bien connus; ils ont été découverts et étudiés par Franke et par A. Gautier.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX $\text{P}^{\text{O}}\text{H}^{\text{H}} = 66,05$ (P : 46,95; O : 48,46; H : 4,59.)

Historique. — Découvert par Dulong⁽⁴⁴⁶⁾, en 1816, sous la forme d'un liquide visqueux et incristallisable, il fut étudié par H. Rose⁽⁴⁷⁶⁾ et obtenu, à l'état cristallisé, en 1874, par Thomsen⁽⁴⁷⁷⁾.

Préparation. — On fait bouillir du phosphore avec une dissolution de sulfure de baryum; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme de l'hypophosphite de baryum, qui est soluble. Cette dissolution est précipitée par l'acide sulfurique étendu, on décante, on concentre le liquide clair jusqu'à consistance sirupeuse et l'on fait cristalliser à 0° [Dulong⁽⁴⁴⁶⁾, Thomsen⁽⁴⁷⁷⁾]. On peut aussi employer l'hypophosphite de calcium que l'on précipite par l'acide oxalique⁽⁴⁷⁸⁾ ou bien l'hypophosphite de sodium et l'acide sulfurique en solution alcoolique^(478 a).

Formation. — L'acide hypophosphoreux prend naissance quand on chauffe, à 200°, du phosphore avec de l'acide phosphorique sirupeux (Oppenheim)⁽⁴²⁷⁾.

Les hypophosphites se forment, en même temps que l'hydrogène phosphoré gazeux, toutes les fois que l'on chauffe du phosphore avec une dissolution alcaline.

Propriétés. — Corps solide, cristallisé en larges feuilles, fusible à + 17°,4 (Thomsen)⁽⁴⁷⁷⁾, 26°,5 (C. Marie)^(478 a). Thomsen⁽⁴⁷⁹⁾ a aussi mesuré sa chaleur de formation et sa chaleur de neutralisation; il a trouvé : $\text{P} + \text{O}^2 + \text{H}^2 = \text{PO}^2\text{H}^2_{\text{sol.}} + 159\,970^{\text{cal.}}$; fondu + 157\,660^{cal.}; diss. + 159\,800^{cal.}; $\text{PO}^2\text{H}^2_{\text{diss.}} + \text{NaOH}_{\text{diss.}} = \text{PO}^2\text{NaH}^2_{\text{diss.}} + 15\,160^{\text{cal.}}$

Thèse, Paris 1905 : An. Ch. Ph. (7)-30-205-1905; C. R. 136-550-1905. — ⁽⁴⁷⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-225 et 361-1827; 12-77 et 288-1828. — ⁽⁴⁷⁷⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 7-994-1874. — ⁽⁴⁷⁸⁾ LEXAU. Pharm. Centralhalle 29-370-1888. — ^(478 a) C. MARIE. C. R. 138-1216-1904. Thèse Paris 1904. — ⁽⁴⁷⁹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 1-194; 2-212 et 225-

L'acide hypophosphoreux, quoique renfermant trois atomes d'hydrogène, est un acide monobasique. Cette monobasicité a été démontrée par Wurtz⁽⁴⁸⁰⁾, par l'analyse des hypophosphites et, thermiquement, par Thomsen⁽⁴⁷⁹⁾.

L'acide hypophosphoreux est réduit, par l'hydrogène naissant, à l'état d'hydrogène phosphoré.

C'est aussi un réducteur très énergique. Ce pouvoir réducteur s'exerce dans la molécule même, car, si on le chauffe, il se change en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré : $2\text{PO}^2\text{H}^2 = \text{PO}^4\text{H}^2 + \text{PH}^2$. D'après Marie, il se forme d'abord, vers 155°, de l'acide phosphoreux qui se décompose à température plus élevée^(478 a).

Il s'oxyde, peu à peu, à l'air libre, en donnant de l'acide phosphoreux⁽⁴⁸¹⁾. Il réduit les chlorures de phosphore⁽⁴⁸²⁾; il réduit aussi, à chaud, l'acide sulfurique, avec dégagement d'anhydride sulfureux et *dépôt de soufre*. Engel⁽⁴⁸³⁾ a employé l'acide hypophosphoreux pour préparer l'arsenic amorphe, par réduction de l'acide arsénieux.

Il réduit la plupart des sels métalliques, en donnant un dépôt de métal; le chlorure mercurique est transformé en chlorure mercurieux⁽⁴⁸⁴⁾. Avec le sulfate de cuivre il se forme un précipité brun rougeâtre d'hydrure de cuivre, Cu^2H^2 , à une température inférieure à 70° (Wurtz)⁽⁴⁸⁵⁾, et du cuivre métallique au-dessus de cette température.

Le permanganate de potassium oxyde l'acide hypophosphoreux et le change en acide phosphorique⁽⁴⁸⁶⁻⁴⁸⁷⁾. L'acide hypophosphoreux forme des sels qui sont, presque tous, très solubles dans l'eau; un certain nombre sont solubles dans l'alcool.

On n'a pas encore pu obtenir d'éthers de l'acide hypophosphoreux.

Caractères et analyse. — L'acide hypophosphoreux est caractérisé par ses propriétés réductrices et par la décomposition qu'il subit sous l'action de la chaleur.

Sa composition se déduit de l'analyse des hypophosphites. Amat⁽⁴⁸⁷⁾ analyse l'acide hypophosphoreux (ou les hypophosphites) au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potassium; cette analyse lui donne la quantité d'oxygène qui a été fixée par l'acide hypophosphoreux pour se transformer en acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHOREUX $\text{PO}^3\text{H}^2 = 82,05$ (P : 37,79; O : 58,51; H : 3,69.)

Historique. — Découvert par Davy en 1812; analysé par Thénard⁽⁴⁸⁸⁾, par Dulong⁽⁴⁸⁹⁾ et par Berzélius⁽⁴⁹⁰⁾; étudié par H. Rose⁽⁴⁹¹⁾.

Préparation. — Un des meilleurs procédés de préparation est encore celui dont le principe fut indiqué par Davy; il consiste à traiter le

1884. — ⁽⁴⁸⁰⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (5)-7-55-1845; 16-190-1846; C. R. 21-149-1845. — ⁽⁴⁸¹⁾ RAMMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 1-185-1868. — ⁽⁴⁸²⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-8-359-1874. — ⁽⁴⁸³⁾ ENGEL. C. R. 96-497-1885. — ⁽⁴⁸⁴⁾ MONTEMARTINI et EGIDI. Gazzet. ch. ital. 32-II-182-1902. — ⁽⁴⁸⁵⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (3)-11-250-1844; C. R. 89-1066-1879; 90-92-1880. — ⁽⁴⁸⁶⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES. An. Ch. Ph. (3)-55-574-1859. — ⁽⁴⁸⁷⁾ AMAT. C. R. 111-676-1890. — ⁽⁴⁸⁸⁾ THÉNARD. An. Ch. Phys. 85-326-1813. — ⁽⁴⁸⁹⁾ DULONG. An. Ch. Ph. (2)-2-141-1816. —

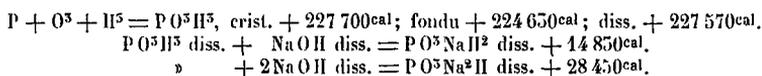
trichlorure de phosphore par l'eau : $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PO}^3\text{H}_3 + 3\text{HCl}$.

Quand le chlorure de phosphore est entièrement décomposé, on chasse l'acide chlorhydrique en évaporant rapidement la dissolution à chaud. On continue l'évaporation dans le vide sec, où l'acide cristallise. Michaelis⁽⁴⁹²⁾ admet que, dans cette décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau, il se forme, comme composé intermédiaire, de l'oxychlorure de phosphore.

Grosheintz⁽⁴⁹⁵⁾ fait passer, dans de l'eau refroidie à 0°, des vapeurs de trichlorure de phosphore entraînées par un courant d'air. On se contente quelquefois de former le trichlorure en présence de l'eau, en faisant passer un courant de chlore sur du phosphore fondu sous l'eau⁽⁴⁹¹⁾. Enfin, Hurtzig et Geuther⁽⁴⁹⁵⁾ décomposent le trichlorure de phosphore au moyen de l'eau que peut fournir l'acide oxalique anhydre.

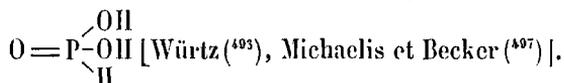
Formation. — L'acide phosphoreux se produit quand on traite par l'eau, soit l'anhydride phosphoreux, soit le tribromure ou les iodures de phosphore.

Propriétés. — Corps cristallisé, déliquescent, fusible à 74° (Hurtzig et Geuther)⁽⁴⁹³⁾, à 70°, 1 (Thomsen)⁽⁴⁷⁰⁾. $D = 1,651$ (Thomsen). Ses chaleurs de formation et de neutralisation sont, d'après Thomsen⁽⁴⁷⁰⁾ :



L'addition d'une troisième molécule de soude ne produit pas de dégagement de chaleur sensible.

L'acide phosphoreux est un acide bibasique [Wurtz⁽⁴⁹⁶⁾, Lieben⁽⁴⁹⁷⁾, Thomsen⁽⁴⁷⁰⁾]; il donne deux espèces de sels, des sels acides $\text{PO}^3\text{H}^2\text{M}$ (Amat)⁽⁴⁹⁸⁾ et des sels neutres PO^3HM^2 . Zimmermann⁽⁴⁹⁹⁾ avait décrit un phosphite trisodique, mais Amat⁽⁴⁹⁸⁾ a montré l'inexactitude de ce résultat. On rappelle cette bibasicité de l'acide phosphoreux au moyen de la formule de constitution suivante :



La première fonction acide de l'acide phosphoreux est décelée par l'hélianthine, la seconde par la phtaléine du phénol (Berthelot)⁽⁵⁰⁰⁾ et par le bleu C4B de Poirrier (Engel)⁽⁵⁰¹⁾.

L'acide phosphoreux est réduit à l'état d'hydrogène phosphoré, par l'hydrogène naissant (Dusart).

Il est très avide d'oxygène et se transforme facilement en acide phos-

⁽⁴⁹⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-2-217-1816. — ⁽⁴⁹¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 8-205-1826; 9-25-215 et 561-1827. — ⁽⁴⁹²⁾ MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. 8-504-1875. — ⁽⁴⁹³⁾ GROSHENTZ. B. Soc. Ch. 27-455-1877. — ⁽⁴⁹⁴⁾ DROGUET. J. Ch. médic. 4-220. — ⁽⁴⁹⁵⁾ HURTZIG et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-159-1859. — ⁽⁴⁹⁶⁾ WURTZ. An. Ch. Ph. (5)-16-190-1846; C. R. 21-554-1845; 83-957-1876. — ⁽⁴⁹⁷⁾ LIEBEN. An. Ch. Ph. (5)-63-92-1861. — ⁽⁴⁹⁸⁾ AMAT. C. R. 108-405-1889; Thèse Paris 1891; An. Ch. Ph. (6)-24-289-1891. — ⁽⁴⁹⁹⁾ ZIMMERMANN. Ber. Chem. Gesell. 7-289-1874. — ⁽⁵⁰⁰⁾ BERTHELOT. C. R. 100-81-1885. — ⁽⁵⁰¹⁾ ENGEL. An. Ch. Ph. (6)-

phorique; ses propriétés réductrices sont, cependant, moins énergiques que celles de l'acide hypophosphoreux. Ce pouvoir réducteur s'exerce aussi dans la molécule car, si on le chauffe, il se décompose en acide phosphorique et hydrogène phosphoré [Davy, Vigier⁽⁵⁰²⁾].

Le brome transforme l'acide phosphoreux en acide phosphorique⁽⁵⁰⁵⁾, avec dégagement d'acide bromhydrique. Tous les oxydants produisent une action analogue (Wurtz). Les chlorures de phosphore transforment aussi l'acide phosphoreux en acides phosphoriques^(505 à 506).

L'acide sulfureux est réduit à chaud, il se dépose du soufre⁽⁵⁰⁷⁾; l'acide sulfurique est réduit à l'état d'anhydride sulfureux, *sans dépôt de soufre*. L'acide phosphoreux réduit l'acide chromique⁽⁵⁰⁸⁾ et le permanganate de potassium [H. Rose⁽⁴⁹¹⁾, Amat⁽⁴⁸⁷⁾], ainsi que la plupart des sels métalliques. Il donne, avec certains composés organiques, des dérivés substitués, tels que l'acide phénylphosphoreux $\text{OPH}(\text{OH})(\text{C}^6\text{H}^5)$ [Michaelis et Ananoff⁽⁵⁰⁹⁾].

Caractères et analyse. — L'acide phosphoreux est caractérisé, comme l'acide hypophosphoreux, par ses propriétés réductrices; on peut différencier ces deux acides par leur action sur l'acide sulfurique.

La composition de l'acide phosphoreux s'établit, comme celle de l'acide hypophosphoreux, par l'analyse de ses sels au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potassium [Amat⁽⁴⁸⁷⁾, Kühling⁽⁵¹⁰⁾].

ACIDE PYROPHOSPHOREUX $\text{P}^2\text{O}^5\text{H}^4 = 146,04$ (P : 42,45; O : 54,78; H : 2,77.)

Historique. — Menschutkine⁽⁵¹¹⁾ avait signalé, depuis longtemps, l'existence d'un acide acétopyrophosphoreux $\text{P}^2\text{O}^5(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})\text{H}^5$. L'étude de l'acide pyrophosphoreux est due surtout à Amat⁽⁵¹²⁾ qui, en 1888, en a préparé le sel disodique et, en 1889, l'acide libre en dissolution.

Préparation. — Pour avoir de l'acide pyrophosphoreux, Amat⁽⁵¹²⁾ commence par préparer du pyrophosphite de baryum en deshydratant le phosphite acide; il décompose ensuite ce sel par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique étendu. Il faut avoir soin d'opérer à 0°, en liqueur très étendue et de conserver la dissolution obtenue dans un flacon entouré de glace. Malgré ces précautions, la liqueur ne se conserve pas et se transforme rapidement en acide phosphoreux; à l'ébullition, la transformation est immédiate.

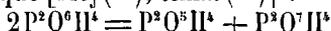
Auger⁽⁵¹³⁾ a préparé de l'acide cristallisé en agitant violemment, pen-

8-564-1886. — ⁽⁵⁰²⁾ VIGIER. B. Soc. Ch. **11**-125-1869. — ⁽⁵⁰³⁾ GUSTAVSON. B. Soc. Ch. **8**-29-1867. — ⁽⁵⁰⁴⁾ KRAUT. An. Chem. Pharm. Lieb. **158**-352-1871. — ⁽⁵⁰⁵⁾ A. GAUTIER. C. R. **76**-49-1873. — ⁽⁵⁰⁶⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-**8**-559-1874. — ⁽⁵⁰⁷⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **39**-252-1841. — ⁽⁵⁰⁸⁾ VLAND. C. R. **124**-148-1897. — ⁽⁵⁰⁹⁾ MICHAELIS et ANANOFF. Ber. Chem. Gesell. **7**-1688-1874. — ⁽⁵¹⁰⁾ KÜHLING. Ber. Chem. Gesell. **33**-2914-1900. — ⁽⁵¹¹⁾ MENSCHUTKINE. C. R. **59**-295-1864; B. Soc. Ch. **2**-122 et 241-1864; An. Chem. Pharm. Lieb. **133**-517-1865. — ⁽⁵¹²⁾ AMAT. C. R. **106**-1400-1888; **108**-1056-1889; Thèse, Paris 1891; An. Ch. Ph. (6)-**24**-289-1891. — ⁽⁵¹³⁾ AUGER. C. R. **136**-814-

[GIRAN.]

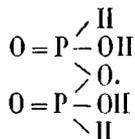
dant 5 heures, un mélange d'acide phosphoreux et de trichlorure de phosphore.

Il se forme aussi de l'acide pyrophosphoreux quand on chauffe de l'acide hypophosphorique [Joly⁽⁵¹⁶⁾, Amat⁽⁵¹³⁾] :



Propriétés. — Les cristaux sont des aiguilles incolores, fusibles à + 38°, très déliquescentes et se dissolvant dans l'eau en fournissant immédiatement une solution d'acide phosphoreux.

L'acide pyrophosphoreux est un acide bibasique; c'est un acide pyrogéné, dont la formule de constitution est :



Sous l'action de la chaleur, l'acide pyrophosphoreux donne de l'acide phosphorique et laisse déposer du phosphure d'hydrogène *solide*, ce qui le distingue de l'acide phosphoreux qui dégage du phosphure gazeux.

Caractères et analyse. — À chaud ou en liqueur concentrée, l'acide pyrophosphoreux donne, avec le nitrate de plomb, un précipité cristallin de nitrophosphite de plomb (Amat). La composition de cet acide a été déterminée par Amat en analysant son sel disodique au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potassium.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE $\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4 = 462,04$ (P : 56,26; O : 59,24; H : 2,49.)

Historique. — Découvert par Pelletier⁽⁵¹⁵⁾, à la fin du siècle dernier, dans l'oxydation lente du phosphore à l'air humide; puis analysé par Dulong⁽⁴⁸⁹⁾. Il porta, pendant longtemps, le nom d'*acide phosphatique* et fut considéré comme un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique auxquels il était, d'ailleurs, toujours associé⁽⁵¹⁶⁾. En 1882, Salzer⁽⁵¹⁷⁾ indiqua un moyen de le préparer à l'état pur et obtint, en même temps, quelques sels de cet acide. Son existence, comme composé défini, fut ainsi démontrée et il prit, dès lors, le nom d'*acide hypophosphorique*.

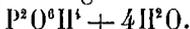
Préparation. — On le prépare habituellement par la méthode de Joly⁽⁵¹⁸⁾, basée sur l'oxydation lente du phosphore à l'air humide et qui n'est, en somme, qu'un perfectionnement de la méthode de Salzer. Deux bâtons de phosphore sont placés verticalement, en croix, dans un flacon à large goulot à moitié rempli d'eau. Une quinzaine de flacons semblables, partiellement fermés par une lame de verre, pour éviter l'inflammation

1905. — ⁽⁵¹⁴⁾ JOLY. C. R. **102**-760-1886. — ⁽⁵¹⁵⁾ PELLETIER. An. Ch. **14**-115-1792; An. Grell. **2**-447-1796. — ⁽⁵¹⁶⁾ PAGELS. J. prakt. Chem. **69**-24-1856. — ⁽⁵¹⁷⁾ SALZER. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-522-1877; **194**-28-1878; **211**-1-1882; Ber. Chem. Gesell. **15**-524-1882. — ⁽⁵¹⁸⁾ JOLY. C. R. **101**-1058 et 1148-1885. — ⁽⁵¹⁹⁾ CORNE. J. Pharm. Ch. (5)-**6**-125-1882. —

du phosphore, sont immergés dans un grand vase rempli d'eau et abandonnés à l'obscurité, dans un endroit frais, pendant quelques jours. Après 48 heures environ, la partie émergente du phosphore a disparu; on décante la liqueur acide, on remet un peu moins d'eau et on recommence. Pour séparer l'acide hypophosphorique des acides phosphoreux et phosphorique auxquels il est mélangé, on s'appuie sur les différences de solubilité des sels de sodium : $P^2O^6Na^2H^2$ (hypophosphate disodique), PO^3NaH^2 (phosphite monosodique) et PO^4NaH^2 (orthophosphate monosodique). Ces trois sels sont neutres à l'hélianthine, mais le premier est très peu soluble dans l'eau froide, tandis que les deux autres y sont très solubles. On verse donc, dans la liqueur acide chaude, du carbonate de sodium jusqu'à saturation à l'hélianthine, on concentre au tiers environ et on laisse refroidir; l'hypophosphite disodique cristallise. Ce sel est ensuite transformé en sel de baryum, que l'on décompose par l'acide sulfurique étendu. La dissolution d'acide hypophosphorique est concentrée dans le vide, où elle laisse déposer de grandes tables orthorhombiques, déliquescentes, de l'hydrate $P^2O^6H^4 + 2H^2O$. Ces cristaux se déshydratent dans le vide sec, en donnant l'acide normal $P^2O^6H^4$.

On a quelquefois préparé de l'acide hypophosphorique en oxydant le phosphore, à 100° , par l'acide azotique étendu, en présence d'azotate de cuivre ou d'azotate d'argent ⁽⁵¹⁰⁻⁵²⁰⁾.

Propriétés. — L'acide hypophosphorique a été étudié surtout par Salzer, puis par Joly ⁽⁵²¹⁾, qui a signalé l'existence d'un second hydrate



L'hydrate $P^2O^6H^4 + 2H^2O$ fond à 62° . L'acide normal, qui est très déliquescent, se liquéfie brusquement à 70° , en même temps qu'il se dédouble en acides pyrophosphoreux et pyrophosphorique [Joly ⁽⁵²¹⁾, Amat ⁽⁵¹²⁾]. A une température plus élevée, l'acide pyrophosphoreux, qui vient de se produire, se décompose seul, en laissant un dépôt de phosphure d'hydrogène solide. L'étude thermique de l'acide pyrophosphorique a été faite par Joly ⁽⁵²¹⁾.

Les cristaux d'acide hypophosphorique normal et ceux de son hydrate, à deux molécules d'eau, sont parfaitement stables quand on les conserve à l'abri de l'air. Mais, en présence d'une petite quantité d'eau, ils se détruisent en quelques jours, en donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide orthophosphorique. Les dissolutions étendues peuvent se conserver longtemps, sans subir d'altération, mais elles sont aussi décomposées, à l'ébullition, ou sous l'action des acides étendus.

L'acide hypophosphorique est tétrabasique; Salzer ⁽⁵²²⁾ a obtenu ses quatre sels de potassium et ses quatre sels de sodium.

Il n'est pas réduit par l'hydrogène naissant et il est peu sensible aux oxydants. Il ne réduit pas les sels métalliques, cependant à chaud, et en

⁽⁵²⁰⁾ PHILIPP, Ber. Chem. Gesell. **16**-749-1887. — ⁽⁵²¹⁾ JOLY, C. R. **102**-110-259-760 et 1065-1886. — ⁽⁵²²⁾ SALZER, An. Chem. Pharm. Lieb. **211**-1-1882; **232**-114-1886. — ⁽⁵²³⁾ BENZL-

liqueur acide, le bichlorure de mercure est transformé en protochlorure (Amat) ⁽⁴⁸⁷⁾.

Caractères et analyse. — L'acide hypophosphorique se distingue des acides phosphoreux et hypophosphoreux par la faiblesse de ses propriétés réductrices. On l'a analysé en utilisant la réduction qu'il exerce, soit sur le permanganate de potassium (Salzer), soit sur le bichlorure de mercure (Amat) ⁽⁴⁸⁷⁾.

ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE $PO^3H^3 = 98,05$ (P : 51,62; O : 65,29; H : 3,09)

Historique. — Décrit, en 1777, par Scheele et, en 1780, par Lavoisier, qui l'obtenaient en oxydant le phosphore par l'acide azotique; sa composition a été déterminée par Berzélius ⁽⁵²³⁾ et par Thénard ⁽⁵²⁴⁾.

Préparation. — 1° Dans les laboratoires. — On fait rarement cette préparation dans les laboratoires, car on trouve, dans le commerce, de l'acide phosphorique à peu près pur. On ne prépare cet acide que lorsqu'on veut l'obtenir tout à fait exempt d'impuretés; on s'adresse alors à l'oxydation du phosphore par l'acide azotique. On introduit, dans une cornue, du phosphore blanc avec 12 à 15 fois son poids d'acide azotique de densité 1,2 (un acide trop concentré agirait très violemment et pourrait provoquer des explosions). Le col de la cornue pénètre à l'intérieur d'un ballon refroidi avec de l'eau. On chauffe avec précaution et juste assez pour que la réaction se produise. Une certaine quantité d'acide azotique distille, tandis que l'acide phosphorique, qui s'est formé, reste dans la cornue. Quand tout le phosphore est dissous, on concentre le liquide jusqu'à consistance sirupeuse. Dans cette préparation, il se produit toujours un peu d'acide phosphoreux (Watson) ⁽⁵²⁵⁾; on le suroxyde en ajoutant de l'acide azotique concentré à la liqueur, ou bien en y faisant passer un courant de chlore. On évapore de nouveau, pour chasser complètement l'acide azotique et le chlore, puis on étend la liqueur d'environ trois fois son volume d'eau et on précipite, par un courant d'hydrogène sulfuré, l'acide arsénique qui était dissous. Le liquide, débarrassé par filtration du sulfure d'arsenic, est concentré jusqu'à consistance sirupeuse. Il faut avoir soin de ne pas dépasser la température de 200° pour éviter la formation d'acides pyrophosphorique et métaphosphorique ^(526 à 528).

L'acide sirupeux, amené par la concentration à une composition correspondant à la formule PO^3H^3 , cristallise par refroidissement ⁽⁵²⁹⁾.

Dans cette préparation, on peut remplacer le phosphore blanc par le phosphore rouge; l'attaque est, alors, bien plus régulière. Le seul inconvé-

LIEB. An. Ch. 80-5-1811; An. Ch. Ph. (2)-2-151-217 et 529-1816. — ⁽⁵²⁴⁾ THÉNARD. An. Ch. 85-526-1813. — ⁽⁵²⁵⁾ WATSON. J. Soc. chem. Ind. 11-224. — ⁽⁵²⁶⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 11-260-1854. — ⁽⁵²⁷⁾ SCHÖNBEIN. J. prakt. Chem. 16-421-1839. — ⁽⁵²⁸⁾ KRAUTHAUSEN. Ar. der Pharm. (3)-10-410-1877. — ⁽⁵²⁹⁾ KRÖMER. B. Soc. Ch. 12-454-1869. — ⁽⁵³⁰⁾ МАВРОС. Ар.

vénient de cette substitution, c'est que le prix du phosphore rouge est plus élevé que celui du phosphore blanc.

L'addition de petites quantités de brome⁽⁵⁵⁰⁾ ou d'iode⁽⁵⁵¹⁾ facilite l'oxydation du phosphore; en présence de l'iode, on obtient même un produit plus pur⁽⁵⁵²⁾. L'acide phosphorique, préparé par l'oxydation du phosphore, revient à un prix élevé; aussi a-t-on cherché à le retirer des phosphates préalablement purifiés par cristallisation.

Ditte⁽⁵⁵³⁾ emploie, comme matière première, le phosphate disodique $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ qu'il traite par de l'acide chlorhydrique concentré; il se forme du chlorure de sodium qui, insoluble dans l'acide concentré, se dépose.

Joly⁽⁵⁵⁴⁾ se sert du phosphate monoammonique $\text{PO}^4\text{H}^3(\text{AzH}^4)$ qu'il décompose par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Nicolas⁽⁵⁵⁵⁾ précipite le phosphate de calcium par de l'acide fluorhydrique.

2° Dans l'industrie. — L'industrie prépare une grande quantité d'acide phosphorique en employant, comme matière première, soit les os calcinés, soit plutôt les phosphates naturels. Les procédés de fabrication sont nombreux; le plus souvent on opère de la manière suivante: le phosphate est traité par la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour précipiter toute la chaux. L'acide sulfurique est séparé du sulfate de calcium au moyen de filtres-presses; il marque alors 10° à 12° B. On le concentre dans des chaudières en plomb jusqu'à ce qu'il marque 50° B.

La matière solide retenue par le filtre (sulfate de calcium imprégné d'acide phosphorique) est livrée à l'agriculture sous le nom de plâtre phosphaté⁽⁵⁵⁶⁾. Le prix de revient de l'acide phosphorique, préparé par cette méthode, est d'environ 0^{fr},50 le degré (kilogramme d'anhydride phosphorique).

Quelques modifications ont été apportées à la méthode précédente par Colson⁽⁵⁵⁷⁾ et par Neustadt⁽⁵⁵⁸⁾.

On a aussi songé à employer, comme matière première, les superphosphates, qui sont surtout formés de phosphate acide de calcium avec une certaine quantité d'acide phosphorique. Scheibler⁽⁵⁵⁹⁾ les traite par l'eau, qui dissout peu de phosphate et de sulfate de calcium et beaucoup d'acide phosphorique. Dans cette dissolution, on précipite successivement le calcium par l'acide sulfurique, puis l'acide sulfurique par le phosphate tribarytique. L'acide phosphorique obtenu contient un peu de phosphate monocalcique. La présence de cette impureté est généralement sans importance pour l'usage en vue duquel Scheibler a imaginé sa méthode (épuration des jus sucrés dans l'industrie sucrière).

Warren⁽⁵⁶⁰⁾ prépare de l'acide phosphorique par l'électrolyse du phosphate de cuivre dissous dans l'acide phosphorique étendu.

der Pharm. (3)-9-551-1876. — ⁽⁵⁵¹⁾ ZIEGLER. Pharm. Centralhalle 26-421-1885. — ⁽⁵⁵²⁾ PETTENKOFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 138-57-1866. — ⁽⁵⁵³⁾ DITTE. C. R. 90-1165-1880. — ⁽⁵⁵⁴⁾ JOLY. C. R. 102-516-1886; B. Soc. Ch. 45-529-1886. — ⁽⁵⁵⁵⁾ NICOLAS. C. R. 111-974-1890. — ⁽⁵⁵⁶⁾ DREYFUS. B. Soc. Ch. 42-219-1884. — ⁽⁵⁵⁷⁾ COLSON. B. Soc. Ch. 33-565-1880. — ⁽⁵⁵⁸⁾ NEUSTADT. Polyt. J. Dingler 159-441-1861. — ⁽⁵⁵⁹⁾ SCHEIBLER. Polyt. J. Dingler 211-

Purification. — L'acide phosphorique, préparé par ces méthodes, est souillé d'acide sulfurique et des impuretés qui proviennent des phosphates naturels (sels alcalins et alcalino-terreux, silice, alumine, oxyde de fer). Plusieurs procédés ont été imaginés pour le purifier :

1° On peut se débarrasser de toutes ces impuretés à la fois en soumettant l'acide impur à un échauffement prolongé de 520° à 550°; l'acide phosphorique se transforme ainsi en acide métaphosphorique et tous les oxydes forment des métaphosphates insolubles. En traitant par l'eau la masse refroidie, on obtient une dissolution d'acide métaphosphorique pur qui, par fixation d'eau, est ensuite transformé en acide orthophosphorique ^(541 et 542);

2° On a proposé de précipiter toutes ces impuretés par l'alcool, que l'on élimine ensuite par distillation, puis on calcine pour détruire les éthers phosphoriques. Cette méthode paraît être d'un prix trop élevé pour être applicable (Watson) ⁽⁵⁴³⁾.

Formation. — Les procédés généraux de formation de l'acide orthophosphorique sont les suivants :

1° Hydratation, surtout à chaud ou en présence des acides forts, de P^2O^5 , PO^3H et $P^2O^2H^1$;

2° Oxydation par Cl, Br, I, ClO^2H , AzO^3H , MnO^4K , etc., des composés moins oxygénés du phosphore (PO^2H^3 , PO^2H^2 , $P^2O^6H^4$);

3° Calcination des acides phosphoreux et hypophosphoreux;

4° Oxydation lente du phosphore à l'air humide; il est alors mélangé d'acides phosphoreux et hypophosphorique;

5° Décomposition par l'eau de PF^5 , POF^3 , PCl^5 , $POCl^3$, PBr^5 , $POBr^3$.

Propriétés physiques. — L'acide phosphorique sirupeux, correspondant exactement à la formule PO^4H^2 , demeure très facilement en surfusion; il cristallise en prismes orthorhombiques ⁽⁵⁴⁵⁾, soit par un abaissement notable de température ⁽⁵⁴⁴⁾, soit au contact d'un cristal déjà formé. La dissolution, un peu moins concentrée, donne, au contact d'un cristal ou par refroidissement, des cristaux clinorhombiques ayant pour formule $2PO^4H^2 + H^2O$ (Joly) ⁽⁵⁴⁵⁾.

L'acide anhydre fond à + 58°,6 (Thomsen) ⁽⁴⁷⁷⁾, à + 41°,75 (Berthelot) ⁽⁵⁴⁶⁾; l'hydrate de Joly fond à + 27°. La densité de l'acide anhydre fondu est égale à 1,884 (Thomsen) ⁽⁵⁴⁷⁾, à 1,880 (Schiff) ⁽⁵⁴⁸⁾.

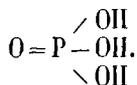
L'acide orthophosphorique se dissout dans l'eau en toutes proportions. La densité des dissolutions de concentrations différentes a été mesurée par John Watts ⁽⁵⁴⁹⁾, leur indice de réfraction a été donné par Gladstone.

Propriétés chimiques. — Sous l'action de la chaleur, l'acide

267-1874. — ⁽⁵⁴⁰⁾ WARREN. Chem. N. 68-66-1895. — ⁽⁵⁴¹⁾ GREGORY. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-94-1845. — ⁽⁵⁴²⁾ MADRELL. Ph. Mag. (3)-30-322-1847. — ⁽⁵⁴³⁾ PÉLIGOT. C. R. 10-695-1840. — ⁽⁵⁴⁴⁾ KRÖNER. Ber. Chem. Gesell. 2-310-1869. — ⁽⁵⁴⁵⁾ JOLY. C. R. 100-447-1885. — ⁽⁵⁴⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-14-441-1878. — ⁽⁵⁴⁷⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-212-1884. — ⁽⁵⁴⁸⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-183-1860. — ⁽⁵⁴⁹⁾ JOHN WATTS. Chem. N. 12-

gences observées par la formation et la destruction de combinaisons intramoléculaires ⁽⁵⁶³⁾.

La véritable valeur thermique de l'acide orthophosphorique serait la moyenne des trois résultats précédents, soit + 49 580^{cal}. L'identité de ses trois fonctions acides lui a fait attribuer la formule de constitution :



L'acide phosphorique, chauffé avec du phosphore, en tube scellé, vers 200°, donne de l'acide phosphoreux, de l'acide hypophosphoreux et de l'hydrogène phosphoré (Oppenheim). Le charbon le réduit, au rouge, avec production de phosphore et d'oxyde de carbone.

Les chlorures de phosphore le transforment en acides métaphosphorique et pyrophosphorique ⁽⁵⁶⁶⁾.

Il décompose l'iodure d'azote avec production d'ammoniaque ⁽⁵⁶⁴⁾.

Avec l'anhydride sulfurique, l'acide phosphorique forme un liquide visqueux, dont la composition répond à la formule PO^4H^5 , 5SO^5 (Adie) ⁽⁵⁶⁵⁾.

L'acide phosphorique possède une grande tendance à s'unir aux oxydes de métalloïdes ou de métaux en donnant des composés qui sont généralement cristallisés. Avec l'acide iodique, il forme l'acide phospho-iodique P^2O^5 , $18\text{I}^2\text{O}^5$, $4\text{H}^2\text{O}$ (Chrétien) ⁽⁵⁶⁶⁾; avec l'acide molybdique, il donne l'acide phosphomolybdique P^2O^5 , $24\text{MoO}^3 + \text{aq}$, dont les sels ont été étudiés par Debray ⁽⁵⁶⁷⁾ et qui est employé en analyse pour déceler les sels de potassium et d'ammonium; avec l'acide vanadique il donne deux composés V^2O^5 , P^2O^5 , $14\text{H}^2\text{O}$ et $2\text{V}^2\text{O}^5$, $5\text{P}^2\text{O}^5$, $9\text{H}^2\text{O}$ (Ditte) ⁽⁵⁶⁸⁾. Enfin on a pu isoler les phosphates d'acide titanique, de zircon et d'acide stannique : P^2O^5 , TiO^2 ; P^2O^5 , ZrO^2 et P^2O^5 , SnO^2 , analogues au phosphate de silice P^2O^5 , SiO^2 (Hautefeuille et Margottet) ⁽⁵⁶⁹⁾.

Quand on met deux bases, telles que la soude et la chaux, ou bien la soude et la baryte, en présence de l'acide phosphorique, il se produit des phénomènes d'équilibre, d'où résultent des sels mixtes dans la composition desquels entrent les deux bases. Des phénomènes analogues se produisent avec l'acide phosphorique et les chlorures alcalino-terreux ⁽⁵⁷⁰⁾.

Les éthers de l'acide phosphorique sont très nombreux et bien connus ⁽⁵⁷¹⁾. L'acide phosphorique, mis en présence de l'éther ordinaire, donne lieu à des phénomènes de partage et d'équilibre chimique ⁽⁵⁷²⁾. Il donne, avec l'albumine, plusieurs combinaisons solubles ⁽⁵⁷³⁻⁵⁷⁴⁾.

(6)-8-564-1886; B. Soc. Ch. 45-521-1886. — ⁽⁵⁶³⁾ DE FORCRAND. C. R. 115-610-1892; An. Ch. Ph. (6)-26-241-1892. — ⁽⁵⁶⁴⁾ CHATTAWAY et STEVENS. Am. Chem. J. 24-331-1900. — ⁽⁵⁶⁵⁾ ADIE. Chem. N. 63-102-1891. — ⁽⁵⁶⁶⁾ CHRÉTIEN. C. R. 123-178-1896; An. Ch. Ph. (7)-15-358-1898. — ⁽⁵⁶⁷⁾ DEBRAY. C. R. 66-702-1868. — ⁽⁵⁶⁸⁾ DITTE. C. R. 102-737-1886. — ⁽⁵⁶⁹⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 102-1017-1886. — ⁽⁵⁷⁰⁾ BERTHELOT. C. R. 132-1277 et 1517-1901; 133-5-1901; An. Ch. Ph. (7)-25-145-153 et 176-1902. — ⁽⁵⁷¹⁾ CAVALIER. An. Ch. Ph. (7)-18-449-1899. — ⁽⁵⁷²⁾ BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 123-344-1896. — ⁽⁵⁷³⁾ WORMS. J. Soc. Ch. Russe 29-680-1897. — ⁽⁵⁷⁴⁾ PANORNOFF. J. Soc. Ch. Russe 31-556-1899; 32-249-

Caractères et analyse. — Les caractères analytiques de l'acide orthophosphorique sont nombreux; on le caractérise surtout au moyen de l'azotate d'argent qui donne, après neutralisation, un précipité *jaune*, d'orthophosphate d'argent, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. L'acide orthophosphorique ne coagule pas l'albumine. Les procédés de dosage de l'acide phosphorique sont nombreux. L'un des plus employés est le suivant :

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien, au moyen d'un mélange de chlorures d'ammonium et de magnésium, en présence d'un grand excès d'ammoniaque. On laisse reposer douze heures, à froid, on filtre et on dessèche le précipité; on le calcine ensuite dans une capsule de platine, ce qui le transforme en pyrophosphate de magnésic; c'est à cet état qu'on le pèse^(575 à 583).

On dose aussi l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammonium^(583 à 586); de phosphate d'uranium⁽⁵⁸⁷⁻⁵⁸⁸⁾; de phosphate d'étain⁽⁵⁸⁹⁻⁵⁹⁰⁾; de phosphate de bismuth⁽⁵⁹¹⁻⁵⁹²⁾; de phosphate d'argent⁽⁵⁹³⁾; de phosphate ammoniacomanganéux⁽⁵⁹⁴⁾; de phosphate de plomb.

Schlœsing⁽⁵⁹⁵⁾ a imaginé une méthode, par voie sèche, dans laquelle l'acide phosphorique est déplacé par la silice, au rouge vif.

L'analyse des phosphates du commerce se fait, d'habitude, par la méthode volumétrique. Le plus souvent, on précipite l'acide phosphorique au moyen d'une liqueur titrée d'acétate d'uranium; on constate la fin de la réaction avec du ferrocyanure de potassium qui donne, avec l'acétate d'uranium libre, un précipité brun rouge de ferrocyanure d'uranium⁽⁵⁹⁶⁻⁵⁹⁷⁾.

On emploie aussi, dans certains cas, les liqueurs titrées de molybdate d'ammonium⁽⁵⁹⁸⁾, d'azotate d'argent⁽⁵⁹⁹⁾ et les liqueurs titrées alcalines, en présence des indicateurs colorés^(600 à 602).

Christensen⁽⁶⁰³⁾ ramène le dosage de l'acide phosphorique à un dosage d'iode et Riegler⁽⁶⁰⁴⁾ à la mesure d'un certain volume d'azote.

Applications. — Newth⁽⁶⁰⁵⁾ recommande l'emploi de l'acide phos-

1900. — ⁽⁵⁷⁵⁾ FRÉSENUS. An. Chem. Pharm. Lieb. **55**-111-1845. — ⁽⁵⁷⁶⁾ KUBEL. Z. anal. Chem. **8**-125-1869. — ⁽⁵⁷⁷⁾ KISSEL. Z. anal. Chem. **8**-164-1869. — ⁽⁵⁷⁸⁾ HEINTZ. Z. anal. Chem. **9**-16-1870. — ⁽⁵⁷⁹⁾ WARRINGTON. An. Chem. Ph. (4)-**1**-477-1864. — ⁽⁵⁸⁰⁾ LASNE. B. Soc. Ch. (3)-**2**-313-1889; **17**-825-1897; C. R. **127**-62-1898. — ⁽⁵⁸¹⁾ NEUBAUER. J. Am. Chem. Soc. **16**-289-1894. — ⁽⁵⁸²⁾ LEO VIGNON. C. R. **126**-1522-1898; **127**-191-1898; B. Soc. Ch. (3)-**19**-860-1898. — ⁽⁵⁸³⁾ AD. CARNOT. C. R. **116**-106-1893; B. Soc. Ch. (3)-**9**-645-1893. — ⁽⁵⁸⁴⁾ WILLIERS et BORG. C. R. **116**-989-1893; B. Soc. Ch. (3)-**9**-486-1893. — ⁽⁵⁸⁵⁾ ROSS. J. Am. Chem. Soc. **16**-504-1894. — ⁽⁵⁸⁶⁾ JOHNSON. J. Am. Chem. Soc. **16**-462-1894; Chem. N. **70**-157-1894. — ⁽⁵⁸⁷⁾ PISANI. C. R. **52**-72-1861. — ⁽⁵⁸⁸⁾ KISSEL. Z. anal. Chem. **8**-167-1869. — ⁽⁵⁸⁹⁾ REISSIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-559-1856. — ⁽⁵⁹⁰⁾ GIRARD. C. R. **54**-468-1862. — ⁽⁵⁹¹⁾ CHANCEL. C. R. **50**-416-1860; **51**-882-1860. — ⁽⁵⁹²⁾ LINossier. B. Soc. Ch. **50**-353-1888. — ⁽⁵⁹³⁾ CHANCEL. C. R. **49**-997-1850. — ⁽⁵⁹⁴⁾ LINDEMANN et MOTTEU. B. Soc. Ch. (3)-**13**-523-1895. — ⁽⁵⁹⁵⁾ SCHLÆSING. C. R. **59**-584-1864; **66**-1045-1868. — ⁽⁵⁹⁶⁾ BURNARD. Chem. N. **17**-90-1868. — ⁽⁵⁹⁷⁾ MULLER. B. Soc. Ch. (3)-**25**-1000-1901. — ⁽⁵⁹⁸⁾ GRETE. Ber. Chem. Gesell. **21**-2762-1888. — ⁽⁵⁹⁹⁾ HOLLEMANN. Z. anal. Chem. **2**-185-1865; Rec. Pays-Bas **12**-1-1805. — ⁽⁶⁰⁰⁾ JOLY. C. R. **102**-516-1886. — ⁽⁶⁰¹⁾ ENGEL. C. R. **102**-431-1886. — ⁽⁶⁰²⁾ CAVALIER. B. Soc. Ch. (3)-**25**-903-1901. — ⁽⁶⁰³⁾ CHRISTENSEN. Z. anal. Chem. **36**-81-1897. — ⁽⁶⁰⁴⁾ RIEGLER. Z. anal. Chem. **40**-653-1901. — ⁽⁶⁰⁵⁾ NEWTH. J. chem. Soc. **79**-915-1901. — ⁽⁶⁰⁶⁾ SAMBET. Chimie minérale, Lyon

phorique pour remplacer l'acide sulfurique dans la préparation de l'éthylène; l'opération est plus facile à conduire et le gaz obtenu est plus pur.

Industriellement, nous avons déjà signalé son application dans la fabrication du sucre, pour l'épuration des sirops. On en emploie aussi de grandes quantités pour la fabrication des « superphosphates riches », utilisés en agriculture.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE $P^2O^7H^4 = 178,04$ (P : 54,82; O : 62,91; H : 2,27)

Historique. — Le sel de sodium de cet acide a été découvert, en 1828, par Clark⁽⁶⁰⁶⁾. L'acide libre a été décrit par Berzélius et Engelhardt⁽⁶⁰⁷⁾, par Gay-Lussac⁽⁶⁰⁸⁾ et par Stromeyer⁽⁶⁰⁹⁾. L'acide pyrophosphorique (ainsi que l'acide métaphosphorique) fut d'abord considéré comme un isomère de l'acide orthophosphorique. La véritable relation qui existe entre les trois acides phosphoriques fut établie par Graham⁽⁶¹⁰⁾ qui montra, dans un travail remarquable paru en 1854, que les constitutions des trois acides phosphoriques étaient celles de trois hydrates de l'anhydride phosphorique.

Préparation. — 1° **Acide dissous.** — Pour obtenir une dissolution étendue, il est commode de décomposer, par un courant d'hydrogène sulfuré le pyrophosphate de plomb mis en suspension dans l'eau. On sépare le sulfure de plomb par filtration et on expose le liquide à l'air libre, dans un large cristalliseur, pendant douze heures, pour le débarrasser du gaz qui s'y était dissous.

Pour préparer des dissolutions plus concentrées, on peut décomposer le pyrophosphate d'argent, délayé dans l'eau, par de l'acide chlorhydrique, en quantité un peu insuffisante pour précipiter tout l'argent. On sépare le chlorure d'argent par filtration, on précipite par l'hydrogène sulfuré le pyrophosphate d'argent qui s'était dissous, on filtre de nouveau, et on chasse l'hydrogène sulfuré dissous par une évaporation à l'air libre⁽⁶⁰⁶⁻⁶⁰⁷⁾.

2° **Acide liquide.** — Il est impossible de l'obtenir en évaporant sa dissolution parce que, dans ces conditions, il se transforme en acide orthophosphorique. On le prépare très facilement en traitant, à 100°, l'acide orthophosphorique par l'oxychlorure de phosphore (Geuther)⁽⁴⁸²⁾.



C'est un liquide sirupeux.

5° **Acide cristallisé.** — Péligot⁽⁶⁰⁸⁾, en 1840, et Zettnow⁽⁶⁰⁹⁾, en 1872, avaient cru observer la formation d'acide pyrophosphorique cristallisé dans l'hydratation lente de l'acide métaphosphorique. Ces observations étaient inexactes⁽⁶⁰⁷⁻⁶¹⁰⁾.

L'acide pyrophosphorique sirupeux est en surfusion à la température ordinaire. On peut le faire cristalliser soit par l'introduction d'un cristal

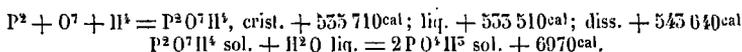
550-1900. — ⁽⁶⁰⁷⁾ GIRAN. Thèse, Paris 1905; An. Ch. Ph. (7)-30-207-1905. — ⁽⁶⁰⁸⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (2)-73-286-1840. — ⁽⁶⁰⁹⁾ ZETTNOW. An. Ph. Chem. Pogg. 145-645-1872. — ⁽⁶¹⁰⁾ GIRAN.

déjà formé, soit par l'action d'un froid rigoureux et prolongé. La cristallisation est toujours extrêmement lente, à cause de la grande viscosité du liquide (Giran)⁽⁶⁰⁷⁻⁶¹¹⁾.

Formation. — 1° Par déshydratation de l'acide orthophosphorique sous l'action de la chaleur (215° environ)⁽⁶¹²⁾; il se produit, en même temps, de l'acide métaphosphorique⁽⁶¹³⁾.

2° Par décomposition de l'acide hypophosphorique, à chaud [Joly⁽⁶¹⁴⁾, Amat⁽⁶¹⁵⁾].

Propriétés. — Petits grains blancs, opaques, ou fines aiguilles; très dur quand il est en masse. Très déliquescent, PF = + 61°. Giran⁽⁶⁰⁷⁻⁶¹¹⁾ a mesuré sa chaleur de formation ainsi que la quantité de chaleur qu'il dégage en se transformant en acide orthophosphorique. Il a trouvé :

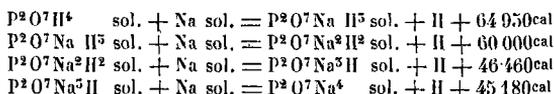


L'acide pyrophosphorique est un acide tétrabasique⁽⁶⁰⁷⁻⁶¹¹⁾. Il possède, cependant, une tendance très marquée à donner naissance, de préférence, aux sels P²O⁷M¹ et P²O⁷M²H². — Chaleurs de neutralisation :

		Thomsen ⁽⁶¹⁵⁾ .	Giran ⁽⁶¹⁴⁾ .
P ² O ⁷ H ⁴ diss.	+ NaOH diss.	= P ² O ⁷ Na H ⁵ diss.	+ 14 580cal
»	+ 2 NaOH diss.	= P ² O ⁷ Na ² H ² diss.	+ 28 640cal
»	+ 5 NaOH diss.	= P ² O ⁷ Na ⁵ H diss.	+ 45 050cal
»	+ 4 NaOH diss.	= P ² O ⁷ Na ⁴ diss.	+ 52 740cal
			+ 15 290cal
			+ 29 940cal
			+ 45 050cal
			+ 50 910cal

Ces résultats montrent que, en dissolution, les deux premières fonctions sont celles d'acides forts, la troisième est celle d'un acide faible, et la quatrième est comparable à une fonction phénol.

Avec des corps, tous solides, les dégagements de chaleur sont :



L'examen de ces résultats et l'application de la théorie des combinaisons intramoléculaires de De Forcrand ont conduit Giran⁽⁶⁰⁷⁻⁶¹¹⁾ à cette conclusion : *L'acide pyrophosphorique est un acide tétrabasique, possédant quatre fonctions acide fort toutes identiques entre elles.* La valeur thermique de chacune de ces fonctions acides est la moyenne des quatre résultats ci-dessus, soit + 54 150cal. La formule de constitution suivante OP—O—PO rappelle l'équivalence de ses quatre fon-



tions.

Les dissolutions d'acide pyrophosphorique sont d'autant plus stables

C. R. 134-711-1902. — ⁽⁶¹¹⁾ GIRAN. C. R. 135-961-1902. — ⁽⁶¹²⁾ GRAHAM. An. Ph. Chem. Pogg. 32-55-1854. — ⁽⁶¹³⁾ BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 123-776-1896; An. Ch. Ph. (7)-41-197-1897. — ⁽⁶¹⁴⁾ GIRAN. C. R. 134-1499-1902. — ⁽⁶¹⁵⁾ THOMSEN. Thermoch. Unters.

qu'elles sont plus étendues. La concentration, l'élévation de température ou la présence d'acides forts⁽⁶¹⁶⁾ provoquent sa transformation plus ou moins rapide en acide orthophosphorique. Cette transformation progressive de la dissolution d'acide pyrophosphorique a été étudiée par Berthelot et André⁽⁶¹⁵⁾, puis par Giran⁽⁶⁰⁷⁾ qui a trouvé qu'elle se produisait suivant la loi énoncée par Berthelot⁽⁶¹⁷⁾ pour les réactions non limitées, à savoir que *la vitesse de transformation est, à chaque instant, proportionnelle à la masse de substance transformable qui se trouve dans la liqueur*. Les chlorures de phosphore transforment l'acide pyrophosphorique en acide métaphosphorique (Geuther)⁽⁴⁸²⁾. L'acide pyrophosphorique donne, avec l'albumine, des combinaisons solubles [Worms⁽⁶¹⁸⁾, Panormoff⁽⁵⁷⁴⁾].

Caractères et analyse. — L'acide pyrophosphorique donne, après neutralisation, avec l'azotate d'argent, un précipité *blanc*, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque; il ne coagule pas l'albumine.

Pour doser l'acide pyrophosphorique, on le transforme en acide orthophosphorique, par ébullition avec de l'acide azotique et on lui applique les procédés de dosage que nous avons indiqués.

Berthelot et André⁽⁶¹⁹⁾ ont donné une méthode qui permet de doser l'acide pyrophosphorique, en présence de l'acide orthophosphorique.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE $\text{PO}^3\text{H} = 80,01$ (P : 38,74; O : 59,99; H : 1,26.)

Historique. — L'acide métaphosphorique paraît avoir été connu, dès le *xvii*^e siècle sous le nom de *verre de phosphore*. Il a été caractérisé, comme composé défini, par Graham⁽⁶⁶²⁾.

Préparation. — On chauffe, dans un creuset de platine, de l'acide orthophosphorique, d'abord avec précaution, tant qu'il se produit une légère ébullition, puis de plus en plus fort, jusqu'au rouge sombre, que l'on maintient pendant dix minutes environ. On laisse refroidir sous une cloche, ou bien, on coule rapidement dans une lingotière en fer.

On le prépare quelquefois par la calcination du phosphate d'ammonium : $\text{PO}^4(\text{AzH}^1)^2\text{H} = \text{PO}^3\text{H} + 2\text{AzH}^3$; il est, alors, moins pur et contient, presque toujours, des traces d'ammoniaque.

L'acide métaphosphorique du commerce renferme une assez grande quantité de soude, destinée à lui donner de la solidité et à le rendre plus facilement maniable.

Formation. — 1^o Par l'action du brome sur l'acide phosphoreux⁽⁶²⁰⁾. 2^o Par l'action des chlorures de phosphore en excès sur les acides orthophosphorique et pyrophosphorique (Geuther)⁽⁴⁸²⁾.

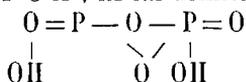
Propriétés. — Corps solide, vitreux, transparent, légèrement mou

1-186-1885. — ⁽⁶¹⁶⁾ WEBER. An. Pl. Chem. Pogg. 76-21-1849. — ⁽⁶¹⁷⁾ BERTHELOT. Mécanique chimique, Paris 2-61-1879. — ⁽⁶¹⁸⁾ WORMS. J. Soc. Ch. Russe. 31-556-1899. — ⁽⁶¹⁹⁾ BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 123-775-1896; 124-261-1897. — ⁽⁶²⁰⁾ GUSTAVSON. B. Ac. Péters-

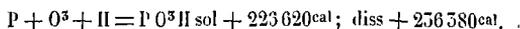
et flexible ⁽⁶²¹⁾. L'acide métaphosphorique est volatil au rouge blanc, mais il ne perd pas d'eau à cette température; cependant, d'après Rose, il se formerait, pendant cette volatilisation, un peu d'anhydride phosphorique.

L'acide métaphosphorique est très déliquescent et se transforme rapidement en une masse pâteuse, si on l'abandonne à l'air. Cette grande affinité pour l'eau le fait employer pour dessécher les gaz. Il se dissout dans l'eau en décrépitant fortement, mais sa dissolution est très lente.

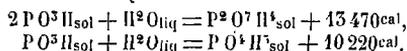
L'acide métaphosphorique est un acide monobasique; on lui donne habituellement la formule de constitution $O=P \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OII} \end{matrix}$. Cependant Tilden et Barnett ⁽⁶²²⁾ ont trouvé que sa densité de vapeur, prise au rouge vif, correspond à la formule $P^2O^6H^2$; ils lui donnent la constitution suivante :



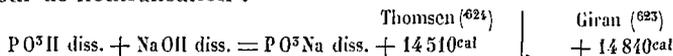
Chaleur de formation (Giran) ⁽⁶²⁵⁾ :



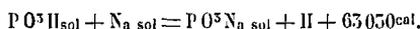
Chaleurs de transformation en acides pyro et orthophosphoriques (Giran) ⁽⁶²⁵⁾.



Chaleur de neutralisation :



C'est donc un acide fort. On arrive à la même conclusion par la considération de corps tous solides; on trouve alors :



Si l'on compare ces résultats avec ceux que donnent les acides ortho et pyro, on voit que *les trois acides phosphoriques solides sont trois acides forts et que leur acidité décroît régulièrement quand l'hydratation augmente.*

Les dissolutions d'acide métaphosphorique s'altèrent très rapidement en donnant, comme résultat final, de l'acide orthophosphorique. Cette transformation est activée par la concentration, l'élévation de température et la présence d'un acide fort ⁽⁶²³⁾. Elle a été étudiée par un certain nombre de chimistes et a donné lieu à des hypothèses diverses. Berzélius pensait qu'il se formait de l'acide phosphorique comme composé intermédiaire; Graham estimait, au contraire, que l'acide méta passait directement à l'état d'acide ortho. Sabatier ⁽⁶²⁶⁾, adoptant cette dernière hypothèse, a étudié avec beaucoup de soin cette transformation par

bourg, 11-299-1867. — ⁽⁶²¹⁾ BRESICIUS. Z. anal. Chem. 6-187-1867. — ⁽⁶²²⁾ TILDEN et BARNETT. Chem. N. 73-103-1896; J. chem. Soc. 69-154-1896. — ⁽⁶²³⁾ GIRAN. C. R. 135-1533-1902. — ⁽⁶²⁴⁾ THOMSEN. Thermochem. Uiters. 1-189-1885. — ⁽⁶²⁵⁾ MONTEMARTINI et EGIDI. Gazzet. ch. ital. 31-394-1901. — ⁽⁶²⁶⁾ SABATIER. C. R. 106-63-1888; 108-738 et 804-1889; An.

la méthode des indicateurs colorés. Berthelot et André⁽⁶²⁷⁾ ont examiné comment variait la composition de cette dissolution en faisant, de temps en temps, des dosages d'acide pyrophosphorique; ils ont trouvé que cet acide se forme réellement. Giran⁽⁶⁰⁷⁾ a repris l'étude de ces transformations par la méthode thermique. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Au début de la dissolution, l'acide *méta* diminue très rapidement, en donnant naissance uniquement à de l'acide *pyro*; il a complètement disparu après quelques jours.

2° L'acide *ortho* ne prend naissance que lorsque l'acide *méta* a presque entièrement disparu; il augmente d'abord très vite, puis de plus en plus lentement, jusqu'à ce que la transformation soit complète.

5° L'acide *pyro* se forme dès le début: il augmente très vite, passe par un maximum et décroît ensuite. Au moment de ce maximum, la dissolution ne contient qu'une très petite quantité des acides *méta* et *ortho*.

Toutes ces transformations sont d'autant plus rapides que les liqueurs sont plus concentrées et que leur température est plus élevée.

Parmi les chlorures de phosphore, le perchlorure agit seul (Geuther)⁽⁴⁸³⁾, d'après la réaction : $\text{PO}^3\text{H} + 2\text{PCl}^5 = 3\text{POCl}^5 + \text{HCl}$.

En chauffant, dans un creuset de platine, un mélange d'acide métaphosphorique et de silice, on obtient une combinaison cristallisée; c'est le phosphate de silice $\text{P}^2\text{O}^5, \text{SiO}^2$ (Hautefeuille et Margottet)⁽⁶²⁸⁾.

L'acide métaphosphorique donne, avec le chlorure de thionyle, un dégagement d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique⁽⁶²⁹⁾.

L'acide métaphosphorique fondu réagit sur le chlorure et sur le bromure de thorium avec production d'un composé cristallisé, le métaphosphate de thorium : $\text{ThO}^2, 2\text{P}^2\text{O}^5$ (Troost et Ouvrard)⁽⁶³⁰⁾.

Il ne donne pas de composé soluble avec l'albumine (Panormoff)⁽⁵⁷⁴⁾.

Caractères et analyse. — L'acide métaphosphorique donne, avec l'azotate d'argent, un précipité *blanc*, et il coagule l'albumine.

Pour doser cet acide, on le transforme, par ébullition, avec de l'acide azotique, en acide orthophosphorique que l'on dose par les méthodes connues.

ACIDES POLYMÉTAPHOSPHORIQUES $(\text{P O}^3\text{H})^n = n \times 80,01$

A l'acide métaphosphorique se rattache toute une série de polymères de cet acide, qui sont :

L'acide dimétaphosphorique	$(\text{P O}^3\text{H})^2 = \text{P}^2\text{O}^6 \text{H}^2$
— trimétaphosphorique	$(\text{P O}^3\text{H})^3 = \text{P}^3\text{O}^9 \text{H}^3$
— tétramétaphosphorique	$(\text{P O}^3\text{H})^4 = \text{P}^4\text{O}^{12} \text{H}^4$
— pentamétaphosphorique	$(\text{P O}^3\text{H})^5 = \text{P}^5\text{O}^{15} \text{H}^5$
— hexamétaphosphorique	$(\text{P O}^3\text{H})^6 = \text{P}^6\text{O}^{18} \text{H}^6$

La plupart de ces acides n'ont pas été isolés; on ne connaît que leurs

Ch. Ph. (6)-18-409-1889; B. Soc. Ch. (5)-1-702-1889. — ⁽⁶²⁷⁾ BERTHELOT et ANDRÉ. C. R. 124-265-1897; An. Ch. Ph. (7)-11-204-1897. — ⁽⁶²⁸⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 96-1052-1885. — ⁽⁶²⁹⁾ MOUREU. B. Soc. Ch. (5)-11-767-1894. — ⁽⁶³⁰⁾ TROOST et OUVRARD. An. Ch.

sels. Cependant Lindbom⁽⁶⁵¹⁾ a indiqué un mode de préparation de l'acide trinétaphosphorique, et Fleitmann⁽⁶⁵²⁾ considère l'acide métaphosphorique ordinaire comme de l'acide hexamétaphosphorique.

La question des acides polymétaphosphoriques est des plus complexes et est encore loin d'être résolue. Il paraît bien certain qu'il existe des acides métaphosphoriques de condensations différentes, mais il est bien difficile d'affirmer quel est le degré de condensation de chacun d'eux. Il suffit, pour s'en convaincre, de constater les nombreuses contradictions que l'on rencontre chez les chimistes qui ont abordé cette délicate question. Ainsi, Jawein et Thillot⁽⁶⁵³⁾ ont trouvé, par la cryoscopie, que les sels réputés dimétaphosphates de sodium et d'ammonium et trimétaphosphate de sodium, ne seraient que des monométaphosphates, tandis que le sel, réputé hexamétaphosphate de sodium, ne serait qu'un tétramétaphosphate. Tammann⁽⁶⁵⁴⁾ a déterminé le poids moléculaire de divers métaphosphates solubles par la méthode des conductibilités électriques. Il a trouvé que les trimétaphosphates de Fleitmann et Henneberg sont des dimétaphosphates et que les dimétaphosphates des mêmes auteurs sont des trimétaphosphates. Ce même chimiste a signalé l'existence d'octo- et de décanétaphosphates, et même d'un métaphosphate de sodium et de magnésium à formule quatorze fois condensée.

Tanatar⁽⁶⁵⁵⁾ avait pensé pouvoir obtenir des résultats plus précis en transformant ces acides en éthers dont il comptait déterminer la densité de vapeur ; mais il lui a été impossible de préparer ces éthers.

Quoique l'étude des acides polymétaphosphoriques soit peu avancée, les travaux dont ils ont été l'objet sont nombreux. Ils ont été étudiés surtout par Fleitmann et Henneberg⁽⁶⁵⁶⁾ et par Maddrell⁽⁶⁵⁷⁾, puis par Lüdert⁽⁶⁵⁸⁾, par Knorre⁽⁶⁵⁹⁾ et par Wiesler⁽⁶⁴⁰⁾.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE HYDROXYLÉ $P^4H(OH) = 142,02$

PRÉPARATION. — Franke⁽⁶⁴¹⁾, qui l'a découvert et étudié, le prépare en faisant un mélange de 4 atomes de phosphore avec 2 atomes d'iode, préalablement dissous dans le sulfure de carbone. Par le refroidissement, la couleur de l'iode disparaît. On verse alors cette dissolution dans de l'eau que l'on porte à 80° ; il se produit un abondant dépôt de flocons jaunes qu'on lave à l'eau et que l'on dessèche, dans le vide, en présence de l'anhydride phosphorique.

On peut encore le préparer en dissolvant l'hydrogène phosphoré solide dans de la potasse alcoolique et précipitant par l'acide acétique (Franke)⁽⁶⁴¹⁾.

Ph. (6)-17-227-1889. — ⁽⁶⁵¹⁾ LINDBOM. Lunds Universit. arsskrift 1874. — ⁽⁶⁵²⁾ FLEITMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 78-233 et 538-1849. — ⁽⁶⁵³⁾ JAWEIN et THILLOT. Ber. Chem. Gesell. 22-654-1889. — ⁽⁶⁵⁴⁾ TAMMANN. J. prakt. Chem. (2)-45-417-1892; Z. ph. Chem. 6-122-1890. — ⁽⁶⁵⁵⁾ TANATAR. J. Soc. Ch. Russe 30-99-1898. — ⁽⁶⁵⁶⁾ FLEITMANN et HENNEBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-304 et 387-1848; An. Ph. Chem. Pogg. 76-8-1849; 78-253 et 538-1849; Annuaire de Millon et Reiset 57-1848; 90-1849; 62-1850. — ⁽⁶⁵⁷⁾ MADRELL. An. Chem. Pharm. Lieb. 61-55-1847; Ph. Mag. (3)-30-322-1847. — ⁽⁶⁵⁸⁾ LÜDERT. Z. anorg. Chem. 5-15-1893. —

PROPRIÉTÉS. — Poudre jaune, plus lourde que l'eau, décomposable à l'air humide.

On connaît un sel de potassium de formule $P^4H(OK)$.

Franke pense que le sous-oxyde de phosphore de Le Verrier est identique avec son composé.

Composés de A. Gautier. — A. Gautier⁽⁶⁴²⁾ a découvert, en 1875, trois composés qui contiennent beaucoup de phosphore uni à de l'hydrogène et à de l'oxygène. Leurs propriétés sont presque semblables, et le chimiste, qui les a découverts, estime qu'ils présentent tous cette particularité que le phosphore qu'ils contiennent s'y trouve à l'état de phosphore rouge. Leurs formules sont P^4OH , P^5H^5O et $P^5H^3O^3$.

— P^4OH . — On le prépare en faisant agir de l'acide phosphoreux cristallisé sur un excès de trichlorure de phosphore, à la température d'ébullition de ce dernier; il se dépose, peu à peu, une substance jaune. Au bout de quelques jours on chasse l'excès de trichlorure par distillation, et on lave le résidu avec de l'eau. On dessèche dans le vide, puis à 140° dans un courant d'anhydride carbonique (A. Gautier)⁽⁶⁴²⁾.

C'est un corps jaune, amorphe, inaltérable à l'air sec, oxydable à l'air humide. Insoluble dans la plupart des dissolvants habituels. Inaltérable à 250° dans un courant d'anhydride carbonique; vers 265° il émet de l'hydrogène phosphoré, et, à 550° , il distille du phosphore. Chauffé à l'air, il s'enflamme vers 260° . Il se combine, à froid, au gaz ammoniac. Il réduit les acides azotique et sulfurique.

Avec les alcalis, il dégage de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène, en même temps qu'il se forme un hypophosphite et un phosphate.

Le carbonate de sodium, bien sec, donne, à chaud, un dégagement d'hydrogène phosphoré, ce qui montre la présence de l'hydrogène dans ce composé. L'existence de l'hydrogène résulte aussi des analyses qui ont été faites par A. Gautier sur ce corps desséché à 240° , ainsi que du dégagement d'hydrogène phosphoré qui a lieu vers 265° . A. Gautier pense que l'oxyde jaune de Le Verrier et ce composé sont identiques.

— P^5H^5O . — A. Gautier⁽⁶⁴²⁾ le prépare en traitant le biiodure de phosphore par un grand excès d'eau, à 80° . Il se produit un précipité jaune qui est recueilli par filtration, lavé et desséché dans le vide, puis à 100° dans un courant de gaz carbonique.

Ses propriétés sont identiques à celles du composé P^4OH . L'action de la chaleur présente cependant une particularité : le composé P^5H^5O commence à émettre de l'hydrogène phosphoré vers 155° et, à 275° , ce dégagement cesse; le résidu répond alors à la formule $P^5H^3O^3$; A. Gautier pense que c'est un composé défini, qui se serait formé d'après la réaction :



⁽⁶³⁹⁾ KNORRE. Z. anorg. Chem. **24**-569-1900. — ⁽⁶⁴⁰⁾ WIESLER. Z. anorg. Chem. **28**-177-1901. — ⁽⁶⁴¹⁾ FRANKE. J. prakt. Chem. (2), **35**-541-1887. — ⁽⁶⁴²⁾ A. GAUTIER. C. R. **76**-49 et 175-

— $P^5H^5O^2$. — On dissout séparément du phosphore et de l'iодоforme dans du sulfure de carbone ou dans du benzène, puis, on mélange les dissolutions. Il se produit un précipité rouge brique. On le filtre, on le lave avec du benzène ou du sulfure de carbone et on le dessèche dans le vide. Ce précipité sec est enfin traité par l'eau bouillante; il se dépose un corps jaune, amorphe, qui a pour composition $P^5H^5O^2$ (A. Gautier) ⁽⁶⁴²⁾.

Ses propriétés sont pareilles à celles du composé P^4OII .

Combinaisons du phosphore, de l'oxygène et des halogènes.

— Les trois acides phosphoriques peuvent donner naissance à des dérivés de substitution dans lesquels chacun de leurs oxhydryles est remplacé par un élément halogène; chaque halogène X peut donc théoriquement former trois de ces dérivés : POX^3 , $P^3O^2X^4$ et PO^2X . En réalité, on ne connaît la série complète que pour les dérivés chlorés; il en existe même un quatrième, $POCl$, qui ne rentre dans aucun des types précédents. Le fluor et le brome ne donnent que le dérivé appartenant au type POX^3 ; quant à l'iode, il ne fournit qu'un seul oxyiodure, de formule assez incertaine. On connaît aussi quelques composés, ayant pour formule POX^3 , et dans lesquels les trois substitutions sont produites par deux halogènes différents.

OXYFLUORURE DE PHOSPHORE $POF^5 = 104$ (P : 29,81; O : 15,58; F : 54,81)

PRÉPARATION. — Moissan, qui l'a découvert, en 1886, a indiqué un certain nombre de procédés de préparation :

1° On fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur le fluorure de zinc anhydre, en chauffant légèrement, dans un tube de cuivre; il se produit du chlorure de zinc et de l'oxyfluorure de phosphore qui se dégage ⁽⁶⁴³⁾.

2° On fait un mélange de trifluorure de phosphore avec la moitié de son volume d'oxygène et l'on fait passer une étincelle électrique; la combinaison se produit avec une violente explosion. On peut aussi faire passer le mélange gazeux sur de la mousse de platine légèrement chauffée ⁽⁶⁴³⁾.

3° Enfin, Moissan ⁽⁶⁴⁴⁾ le prépare encore par l'action de l'acide fluorhydrique bien sec sur de l'anhydride phosphorique, à une température supérieure à 20°. Cette préparation montre que l'on ne peut pas dessécher l'acide fluorhydrique avec l'anhydride phosphorique.

Thorpe et Hambly ⁽⁶⁴⁵⁾ l'ont obtenu en chauffant de la cryolithe avec de l'anhydride phosphorique; le fluorure de sodium agit seul :



PROPRIÉTÉS. — Gaz incolore, d'une odeur piquante, fumant à l'air; liquéfiable à 16° sous la pression de 15 atmosphères et à -50° sous la pression ordinaire : PF = -68°; PE = -40°. (Moissan) ⁽²⁶⁷⁾ Solidifiable,

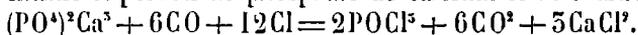
1875; B. ass. franç. pour l'avancement des sciences, Bordeaux 397-1872. — ⁽⁶⁴³⁾ MOISSAN, C. R. 102-1245-1886; B. Soc. Ch. (3)-4-260-1890. — ⁽⁶⁴⁴⁾ MOISSAN, B. Soc. Ch. (3)-5-458-1891. — ⁽⁶⁴⁵⁾ THORPE et HAMBLY, J. chem. Soc. 55-759-1889; Chem. N. 60-254-1889. — ⁽⁶⁴⁶⁾ WURTZ.

en masse neigeuse, par compression à 50 atmosphères et détente. $D = 5,68$ à $5,71$; la densité théorique est $5,60$. Il est absorbé par l'eau qui le décompose immédiatement en acide orthophosphorique et acide fluorhydrique (Moissan).

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE $\text{POCl}_2 = 155,55$ (P : 20,21; O : 10,43; Cl : 69,35)
ou *Oxychlorure orthophosphorique*, ou *Chlorure de phosphoryle*.

Historique. — Découvert par Wurtz⁽⁶⁴⁶⁾, dans l'action ménagée de l'eau sur le perchlorure de phosphore.

Préparation. — Riban⁽⁶⁴⁷⁾ a indiqué une méthode très originale pour préparer, en grandes quantités, l'oxychlorure de phosphore. Elle consiste à le retirer du phosphate tricalcique en traitant ce corps par un mélange de chlore et d'oxyde de carbone, à la température de 500° à 340° , en présence du charbon dont le rôle paraît être entièrement physique. Pratiquement, on emploie du noir animal qui constitue un mélange intime et poreux de phosphate de calcium et de charbon :

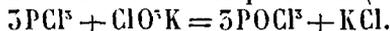


On recueille l'oxychlorure de phosphore dans un récipient refroidi.

L'oxychlorure obtenu est à peu près pur; il contient une petite quantité de chlore libre et d'oxychlorure de carbone, dont on le débarrasse par rectification. Cette méthode permet de passer simplement du phosphate tricalcique naturel à tous les chlorures de phosphore, sans être obligé de préparer du phosphore.

La méthode de Wurtz est aujourd'hui abandonnée, mais on emploie fréquemment un autre procédé plus rapide, fondé sur le même principe, la distillation du perchlorure de phosphore avec de l'acide oxalique anhydre ou de l'acide borique cristallisé⁽⁶⁴⁸⁾.

On peut encore préparer de l'oxychlorure de phosphore en chauffant de l'anhydride phosphorique, soit avec du perchlorure de phosphore⁽⁶⁴⁹⁾, soit avec du chlorure de sodium⁽⁶⁵⁰⁾; et en distillant un mélange de trichlorure de phosphore et de chlorate de potassium⁽⁶⁵¹⁻⁶⁵²⁾ :



Formation. — D'une manière générale, on obtient de l'oxychlorure de phosphore toutes les fois que l'on oxyde le trichlorure ou le pentachlorure. Le trichlorure de phosphore peut être oxydé par l'oxygène sous l'influence des étincelles électriques⁽⁶⁵³⁾, par l'oxygène sec à chaud⁽⁶⁵⁴⁾ et par l'ozone⁽⁶⁵⁵⁾.

Le pentachlorure de phosphore peut être transformé en oxychlorure par l'action de l'oxygène, des oxydes de métalloïdes ou de métaux, et de

An. Ch. Ph. (3)-**20**-472-1847. — ⁽⁶⁴⁷⁾ Riban, C. R. **95**-1160-1882; B. Soc. Ch. **39**-14-1885. — ⁽⁶⁴⁸⁾ Gerhardt, An. Ch. Ph. (5)-**37**-293-1855; **45**-102-1855. — ⁽⁶⁴⁹⁾ Gerhardt et Chiozza, An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-290-1855. — ⁽⁶⁵⁰⁾ Kolbe et Lautemann, An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-240-1860. — ⁽⁶⁵¹⁾ Dervin, C. R. **97**-576-1885. — ⁽⁶⁵²⁾ Ullmann et Fornaro, Ber. Chem. Gesell. **34**-2172-1901. — ⁽⁶⁵³⁾ Troost et Hautefeuille, An. Ch. Ph. (5)-**7**-469-1876. — ⁽⁶⁵⁴⁾ Baudri-

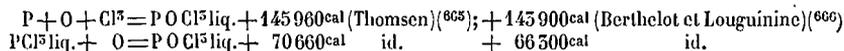
beaucoup de composés organiques contenant les éléments de l'eau (Gerhardt). L'oxychlorure de phosphore prend encore naissance quand on traite la chlorhydrine sulfurique par le phosphore rouge⁽⁶⁵⁰⁾.

Propriétés physiques. — Liquide incolore, très réfringent, fumant à l'air. $D_{120} = 1,7$ (Wurtz); $D_{140} = 1,675$ (Cahours)⁽⁶⁵⁷⁾; $D_{100,5} = 1,662$ (Mendéléjeff); $D_{100} = 1,6957$; $D_{150} = 1,6887$; $D_{150} = 1,64945$; $D_{1100} = 1,5091$ (Buff)⁽⁶⁵⁸⁾; $D_{1070} = 1,50987$ (Thorpe)⁽⁶⁵⁹⁾. Cristallise en lamelles ou en aiguilles. Sa constante diélectrique est: $15,9$ à 22° (Schlundt). $PF = -1^{\circ},5$ (Geuther et Michaelis)⁽⁶⁶⁰⁾; $+2^{\circ}$ (Besson)⁽⁶⁶¹⁾. $PE = 110^{\circ}$ (Wurtz); $107^{\circ},2$ (Thorpe); $107^{\circ},5$ (Riban). $DV = 5,40$ (Wurtz); DV théorique = $5,51$.

Propriétés chimiques. — Le poids moléculaire de l'oxychlorure de phosphore a été déterminé par plusieurs méthodes, qui ont donné des résultats divergents. Par ébullioscopie dans le tétrachlorure de carbone et dans le benzène, on a trouvé $(POCl^3)^2$, tandis que l'ébullioscopie dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme a donné $POCl^3$; la cryoscopie dans le benzène fournit aussi une formule simple (Oddo et Serra)⁽⁶⁶²⁻⁶⁶⁵⁾.

L'oxychlorure de phosphore a été employé par Oddo⁽⁶⁶⁴⁾ comme solvant en cryoscopie.

Chaleurs de formation :



Le phosphore le réduit, à 250° , en donnant naissance au sous-oxyde de Le Verrier⁽⁶⁶⁷⁾; le charbon, au rouge, le transforme en trichlorure (Riban). L'acide bromhydrique le décompose, vers 500° , avec formation des produits de substitution suivants : $POCl^2Br$, $POClBr^2$, $POBr^3$ et PBr^3 (Besson)⁽⁶⁶⁸⁾.

Les métaux l'attaquent à une température peu élevée⁽⁶⁶⁷⁾; il se forme du trichlorure de phosphore, un chlorure et un phosphate métalliques; avec le zinc, il se produit aussi le sous-oxyde de Le Verrier.

Quand on verse de l'oxychlorure de phosphore dans l'eau, il tombe au fond, puis se dissout en donnant de l'acide orthophosphorique et de l'acide chlorhydrique. L'action ménagée donne naissance aux composés P^2O^3Cl , PO^3Cl et PO^4H^3 (Besson)⁽⁶⁶⁹⁾. Le gaz ammoniac est rapidement absorbé en donnant de la triphosphamide (Schiff)⁽⁶⁷⁰⁻⁶⁷¹⁾.

L'oxychlorure de phosphore transforme l'acide orthophosphorique en

MONT. An. Ch. Ph. (4)-2-5-1864. — (655) REMSEN. Ber. Chem. Gesell. 9-1872-1876. — (656) HEU-
MANN et KÖCHLIN. Ber. Chem. Gesell. 15-417-1882. — (657) CAHOURS. An. Ch. Ph. (3)-23-529-
1848. — (658) BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-257-1859; An. Ch. Ph. (3)-59-120-1860.
— (659) THORPE. Proc. Roy. Soc. 24-285-1876. — (660) GEUTHER et MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell.
4-769-1871. — (661) BESSON. C. R. 122-814-1896. — (662) ODDO et SERRA. Gazzet. ch. ital.
29-II-318-1899. — (663) ODDO. Gazzet. ch. ital. 31-II-222-1901. — (664) ODDO. Gazzet. ch. ital.
31-II-158-1901. — (665) THOMSEN. Thermochem. Unters. 2-325-1884. — (666) BERTHELOT et LOUGUININE.
An. Ch. Ph. (5)-6-510-1875. — (667) REINITZER et GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 13-845-1880.
— (668) BESSON. C. R. 122-814-1896. — (669) BESSON. C. R. 124-1099-1897. — (670) H. ROSE.
An. Ph. Chem. Pogg. 24-308-1852; 28-529-1855. — (671) SCHIFF. An. Ch. Ph. (5)-52-112-

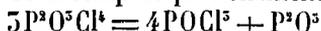
acides pyro- et métaphosphoriques (Geuther) ⁽⁶⁷²⁾; il réduit le chlorate de potassium à l'état de chlorure ⁽⁶⁷²⁾.

L'oxychlorure de phosphore donne, avec les chlorures métalliques, des chlorures doubles cristallisés, tels que : Al^3Cl^6 , $2POCl^3$; $MgCl^2$, $2POCl^3$; $SnCl^4$, $POCl^3$ (Casselmann) ⁽⁶⁷³⁾. Il attaque le fluorure d'argent, vers 100°, en donnant le gaz oxyfluorure de phosphore (Moissan). L'éthylate de sodium le transforme en éther phosphorique ⁽⁶⁷⁴⁾. L'oxychlorure de phosphore est employé, en chimie organique, pour préparer les chlorures acides ⁽⁶⁷⁵⁾.

Oxychlorure pyrophosphorique $P^2O^5Cl^4$ ou *Chlorure de pyrophosphoryle*. — Ce corps a été découvert par Geuther et Michaelis ⁽⁶⁷⁶⁾, en 1871. On le prépare en faisant passer des vapeurs de peroxyde d'azote dans du protochlorure de phosphore placé dans un mélange réfrigérant. Il se produit une réaction assez complexe, donnant naissance, entre autres composés, à de l'oxychlorure pyrophosphorique que l'on sépare par rectification ⁽⁶⁷⁶⁾.

Cet oxychlorure prend encore naissance dans l'action de l'anhydride phosphorique, à chaud, sur l'oxychlorure ⁽⁶⁷⁷⁾ ou sur le perchlorure de phosphore ⁽⁶⁷⁸⁾. Il se forme aussi, comme produit accessoire, quand on prépare l'oxyde P^2O par l'action du bromure de phosphonium sur l'oxychlorure de phosphore (Besson) ⁽⁴⁴⁵⁾.

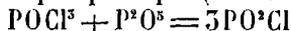
C'est un liquide incolore, fumant à l'air. $D_4 = 1,58$. $PE = 210^0$ à 215^0 . Quand on le distille, il se décompose partiellement d'après l'équation :



L'eau le décompose en acides chlorhydrique et orthophosphorique.

Oxychlorure métaphosphorique PO^3Cl ou *Chlorure de métaphosphoryle*. — Il a été découvert par Gustavson ⁽⁶⁷⁹⁾, en 1871.

On le prépare en chauffant, à 200°, de l'oxychlorure orthophosphorique avec de l'anhydride phosphorique (Gustavson) :



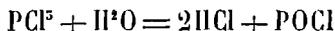
Il se forme, en même temps, un peu de $P^2O^3Cl^2$ (Huntly) ⁽⁶⁷⁷⁾.

Le chlorure de métaphosphoryle prend encore naissance, comme produit secondaire, dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le bromure et sur l'iodure de phosphonium ⁽⁶⁸⁰⁾.

C'est une masse sirupeuse, transparente.

Oxychlorure phosphoreux $POCl$. — Il fut découvert par Besson ⁽⁶⁸¹⁾, en 1897.

On l'obtient par l'action d'une petite quantité d'eau sur le trichlorure de phosphore :



1858. — ⁽⁶⁷²⁾ ODDO. Gazzet. ch. ital. 29-II-550-1899. — ⁽⁶⁷³⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-257-1852; 98-215-1856. — ⁽⁶⁷⁴⁾ CLOEZ. C. R. 44-482-1857. — ⁽⁶⁷⁵⁾ GERHARDT. An. Ch. Ph. (3)-37-285-1855. — ⁽⁶⁷⁶⁾ GEUTHER et MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. 4-766-1871. — ⁽⁶⁷⁷⁾ HUNTLY. J. chem. Soc. 59-202-1891. — ⁽⁶⁷⁸⁾ ODDO. Gazzet. ch. ital. 29-II-550-1899. — ⁽⁶⁷⁹⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 4-855-1871. — ⁽⁶⁸⁰⁾ BESSON. C. R. 124-765-1897. — ⁽⁶⁸¹⁾ BESSON. C. R. 125-771-1897. — ⁽⁶⁸²⁾ RITTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-210-1855. —

Cet oxychlorure reste en dissolution dans l'excès de trichlorure; on l'en retire en chassant le dissolvant au bain-marie, puis dans le vide (Besson).

C'est un corps solide, jaune ambré clair, ayant la consistance de la paraffine; très hygroscopique. Il se dissout dans l'eau en produisant le même bruit que l'anhydride phosphorique. Il est décomposable par la lumière. Le chlore le transforme lentement en POCl^3 (Besson).

Oxybromure de phosphore POBr^3 ou *Oxybromure orthophosphorique* ou *Bromure de phosphoryle*. — Il fut découvert par Baudrimont⁽⁶⁸⁴⁾, en 1864.

On le prépare par l'hydratation ménagée du perbromure de phosphore, soit au moyen de l'acide oxalique desséché (Baudrimont), soit au moyen de l'acide acétique (Ritter)⁽⁶⁸²⁾.

Il est cristallisé en lamelles; fumant à l'air. D à l'état solide = 2,82. PF = 45° (Ritter); 55° (Baudrimont). PE = 195°. DV = 10,06 (Baudrimont).

L'eau le décompose en acides bromhydrique et orthophosphorique.

Oddo⁽⁶⁶⁵⁾ a mesuré son poids moléculaire : la méthode d'ébullition, avec le benzène, indique une faible tendance à la polymérisation; la méthode de congélation le désigne comme monomoléculaire.

Oxyiodure de phosphore. — On n'en a signalé qu'un seul; encore est-il bien mal connu. Il a été trouvé, dans les résidus de la préparation de l'éther éthyliodhydrique, par Burton⁽⁶⁸⁵⁾ qui lui attribue comme formule, soit $\text{P}^3\text{I}^6\text{O}^8$, soit PI^2O^2 . Ce sont des cristaux jaunes d'or, fusibles à 140°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Oxychlorobromure de phosphore POCl^2Br . — Menschutkine le prépare en faisant réagir le brome sur le chlorure éthylphosphoreux :



Il se produit aussi quand on traite le chlorure pyrophosphorique par le perbromure de phosphore⁽⁶⁸⁴⁾.

C'est un liquide incolore, très réfringent. $D_0 = 2,06$. PF = + 15° (Besson)⁽⁶⁶⁸⁾. PE = 156°. L'eau le décompose en acides phosphorique, chlorhydrique et bromhydrique.

Oxybromochlorure de phosphore POClBr^2 . — Il résulte de l'action du chlorure de brome BrCl sur l'oxybromure de phosphore. $D_{30} = 2,45$; PF = 50°; PE = 165° environ (Besson)⁽⁶⁶⁸⁾.

Combinaisons du phosphore et du soufre. — Pelletier⁽⁶⁸⁶⁾, en 1790, et Faraday⁽⁶⁸⁶⁾, en 1818, avaient observé que le soufre et le phosphore, chauffés ensemble, se combinent avec explosion, mais l'étude des sulfures de phosphore est due surtout à Berzélius⁽⁶⁸⁷⁾ et à Lemoine⁽⁶⁸⁸⁾. En

⁽⁶⁸⁵⁾ BURTON. Chem. N. 44-268-1881; Am. chem. J. 3-280-1882. — ⁽⁶⁸⁴⁾ GEUTHER et MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. 4-769-1871. — ⁽⁶⁸³⁾ PELLETIER. An. Ch. 4-1-1790. — ⁽⁶⁸⁶⁾ FARADAY. An. Ch. Ph. 7-71-1818. — ⁽⁶⁸⁷⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 59-465 et 593-1845; An. Chem. Pharm. Lieb. 46-129 et 255-1845. — ⁽⁶⁸⁸⁾ LEMOINE. Thèse Paris 1865. — ⁽⁶⁸⁹⁾ KÉRULÉ. An.

1854, Kékulé⁽⁶⁹⁰⁾ signala la production de sulfures de phosphore au moyen du phosphore rouge et du soufre.

On a décrit un grand nombre de sulfures de phosphore; quelques-uns d'entre eux (P^4S , P^2S , P^2S^{12} et P^8S^{11}) ne sont probablement pas des composés définis; les autres (P^4S^5 , P^2S^5 , P^2S^6 et P^2S^5) existent sûrement.

L'existence réelle des deux sulfures inférieurs du phosphore P^4S et P^2S a été très discutée. Ramme⁽⁶⁹⁵⁾ et Schulze⁽⁶⁹⁵⁾ ont constaté que, à la température ordinaire, la combinaison du soufre et du phosphore se produisait sans dégagement de chaleur appréciable. De plus, Schulze a vérifié que les cristaux déposés par le refroidissement ne sont pas homogènes et que le sous-sulfure P^4S commence par déposer du phosphore, tandis que le protosulfure P^2S dépose d'abord du soufre. Wicke⁽⁶⁹²⁾ estime que ce protosulfure seul constitue un composé défini. Les dissolvants ne permettent pas de résoudre la question, car ils sont les mêmes pour le soufre et pour le phosphore. Lemoine⁽⁶⁹⁰⁾ pense que, au-dessous de 100° , le soufre et le phosphore forment une combinaison chimique, mais une *combinaison faible*.

D'après Isambert⁽⁶⁹⁷⁾, les deux sulfures inférieurs du phosphore sont, à l'état liquide, des dissolutions de soufre ou de sesquisulfure de phosphore dans le phosphore; à l'état solide, ce sont des mélanges, en proportions variables, de phosphore rouge et de sesquisulfure de phosphore.

Enfin, suivant un travail récent de Boulouch⁽⁶⁹⁰⁾, il n'existerait, au-dessous de 100° , que des cristaux mixtes de soufre, de phosphore et un eutectique, fusible brusquement à $9^\circ,8$ et simulant ainsi un composé défini.

Sous-sulfure de phosphore P^4S . — Ce corps fut découvert par Berzélius⁽⁶⁹¹⁾, qui l'avait appelé *hyposulfide phosphoreux*.

Pour le préparer on introduit dans un tube de verre, rempli d'anhydride carbonique, un mélange de 4 atomes de phosphore avec 1 atome de soufre. Le tube est ensuite fermé à la lampe et chauffé au bain-marie; le phosphore fond et le soufre s'y dissout peu à peu. Il faut avoir soin de ne pas dépasser 100° , car, au-dessus de cette température, il peut se produire de très violentes explosions. La réaction peut aussi avoir lieu à froid: le phosphore, mis en présence du soufre, à la température ordinaire, se liquéfie et l'absorbe peu à peu (Wicke)⁽⁶⁹²⁾, (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾.

D'après Schulze⁽⁶⁹⁵⁾, le soufre soluble seul s'unit directement, à froid, au phosphore; le soufre insoluble ne s'y combine que vers 80° .

On peut encore obtenir du sous-sulfure de phosphore, en traitant le phosphore par une dissolution aqueuse ou alcoolique de persulfure de potassium (Schulze)⁽⁶⁹⁵⁾.

Chem. Pharm. Lieb. 90-509-1854. — (690) BOULOUCH. C. R. 135-165-1902. — (691) BERZÉLIUS. Traité de chimie, 2^e édit. franç., Paris 1-817-1845. — (692) WICKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 86-115-1855. — (695) SCHULZE. J. prakt. Chem. (2)-22-115-1880; Ber. Chem. Gesell. 16-2066-1885. — (698) RAMME. Ber. Chem. Gesell. 12-940 et 1550-1879. — (690) LEMOINE. C. R. 96-1650-1885. — (697) ISAMBERT. C. R. 96-1628 et 1771-1885. — (698) LEMOINE. Thèse Paris 1865; C. R.

C'est un liquide incolore et visqueux, cristallisable au-dessous de 0° , insoluble dans l'alcool et l'éther.

A une température légèrement supérieure à 100° , il se décompose, avec une violente explosion, en se transformant en sesquisulfure : $5P^4S = P^4S^5 + 4P^2$ (Lemoine) ⁽⁶⁸⁸⁾. Il est facilement inflammable à l'air.

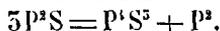
Protosulfure de phosphore P^2S ou *Sulfure hypophosphoreux*.

— Il a été découvert et étudié par Berzélius⁽⁶⁹¹⁾, qui l'appelait *hyposulfide phosphorique*.

On le prépare comme le sous-sulfure, mais en employant seulement 2 atomes de phosphore pour 1 atome de soufre.

C'est un liquide jaune clair, un peu visqueux, d'une odeur désagréable. Il cristallise au-dessous de 0° (Wicke)⁽⁶⁹²⁾, (Schulze)⁽⁶⁹³⁾. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'action d'une température un peu supérieure à 100° le décompose, avec une violente explosion et formation de sesquisulfure (Lemoine) ⁽⁶⁹⁸⁾ :



Il s'enflamme facilement à l'air, un peu moins cependant que le sous-sulfure.

SESQUISULFURE DE PHOSPHORE $P^4S^5 = 220,18$ (P : 56,52; S : 43,68)

Historique. — Découvert et étudié par Lemoine⁽⁶⁹⁸⁾, en 1864. C'est le plus important et le mieux connu des sulfures de phosphore.

Préparation. — Lemoine le prépare au moyen du phosphore rouge qu'il fait réagir, d'après les proportions théoriques, mais en léger excès, sur du soufre en canons pulvérisé. La réaction a lieu à la température de 150° à 160° ; elle est beaucoup moins violente qu'avec le phosphore blanc. On fait un mélange intime des deux métalloïdes *bien secs*, et on le chauffe au bain de sable, dans une cornue spacieuse en grès, jusqu'à ce qu'il se produise une vive projection; cette projection pourrait devenir dangereuse si les corps employés étaient humides. Après le refroidissement, on casse la cornue pour en retirer le sulfure de phosphore, qui se présente sous l'aspect d'un culot jaunâtre, à texture parfois cristalline. Le sesquisulfure ainsi obtenu contient du phosphore rouge; on le purifie en le dissolvant dans le sulfure de carbone d'où on le retire, par évaporation, à l'état cristallisé (Lemoine) ⁽⁶⁹⁸⁾, (Isambert) ⁽⁶⁹⁹⁾.

L'emploi d'un grand excès de phosphore rouge ne donne pas, même à 260° , de combinaison plus riche en phosphore ^(695, 698).

Le sesquisulfure de phosphore, préparé pour la première fois au moyen du phosphore rouge, fut d'abord considéré comme ne pouvant être obtenu qu'au moyen de cette variété allotropique. On a cependant pu le préparer avec le phosphore ordinaire.

Ainsi Lemoine⁽⁷⁰⁰⁾ l'a obtenu en chauffant, au delà de 100° , le sulfure

58-890-1864; B. Soc. Ch. 1-407-1864. — ⁽⁶⁹⁹⁾ ISAMBERT. C. R. 100-555-1885. — ⁽⁷⁰⁰⁾ LEMOINE.

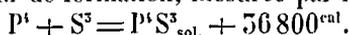
liquide P^4S , obtenu lui-même en partant du phosphore ordinaire.

Isambert⁽⁷⁰¹⁾ le prépare directement au moyen du phosphore blanc; il modère la violence de la réaction en mélangeant les deux métalloïdes avec du sable. Enfin Besson⁽⁷⁰²⁾ a obtenu du sesquisulfure de phosphore en traitant par le gaz hydrogène phosphoré les oxychlorures $SOCl^2$ et $S^2O^5Cl^2$.

Propriétés physiques. — Corps solide, jaune pâle, ressemblant beaucoup au soufre. $D = 2,1$ (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾; $D_{110} = 2,00$ (Isambert)⁽⁷⁰¹⁾. $PF = 166^{\circ}$ (Ramme)⁽⁶⁹³⁾; 142° (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾; 167° (Isambert)⁽⁷⁰¹⁾. $PE = 410^{\circ}-420^{\circ}$ (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾; 580° Isambert⁽⁷⁰¹⁾. $DV_{4400} = 8,15$. $DV_{8500} = 8,12$ (Lemoine)⁽⁷⁰⁰⁾; $DV_{1100} = 7,90$ (Isambert); la densité théorique est égale à 7,62.

Le sesquisulfure de phosphore est très soluble dans le sulfure de carbone, surtout à chaud; le refroidissement lent de cette dissolution saturée permet d'obtenir des cristaux mesurables qui paraissent appartenir au système orthorhombique⁽⁷⁰⁵⁾. Il est aussi soluble dans le protochlorure et dans le chlorosulfure de phosphore. L'alcool et l'éther le décomposent en le dissolvant.

Propriétés chimiques. — Le poids moléculaire du sesquisulfure de phosphore, déterminé par la cryoscopie, correspond à la formule P^4S^5 (Helff)⁽⁷⁰⁴⁾. Sa chaleur de formation, mesurée par Isambert⁽⁷⁰¹⁾, est :



Le chlore et le brome secs le décomposent très vivement; ils l'attaquent aussi en présence de l'eau, il se forme alors de l'acide sulfurique. L'iode est sans action. Le soufre le transforme, vers 200° , en trisulfure P^2S^3 . Le phosphore ordinaire, mis, à froid, au contact du sesquisulfure, se liquéfie et paraît donner P^4S et P^2S (Isambert)⁽⁷⁰¹⁾.

Le sesquisulfure de phosphore est très inaltérable à l'air et dans l'eau à la température ordinaire. Si on le chauffe à l'air à 50° , il s'oxyde lentement et devient phosphorescent; à 100° il s'enflamme; chauffé au dessus de 500° dans un courant d'anhydride carbonique, il s'altère rapidement, en donnant du phosphore rouge⁽⁷⁰⁵⁾.

L'acide azotique l'attaque, à froid, en laissant un faible dépôt de soufre; le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique fumant le dissout complètement.

La potasse, la soude et les sulfures alcalins le décomposent, à froid, avec dégagement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré et production de sulfoxyphosphites alcalins qui peuvent être considérés comme dérivés d'un acide phosphoreux sulfuré PO^2SH^2 (Lemoine)⁽⁷⁰⁶⁾. Lemoine⁽⁶⁸⁸⁾ pense que c'est à l'état de phosphore rouge, que ce métalloïde se trouve dans le sesquisulfure de phosphore.

Thèse Paris 1865; C. R. **96**-1050-1885. — ⁽⁷⁰¹⁾ ISAMBERT. C. R. **96**-1499-1885. — ⁽⁷⁰²⁾ BESSON. C. R. **122**-467-1896; **123**-884-1896; **124**-401-1897. — ⁽⁷⁰³⁾ LEMOINE et CORNU. Thèse de Lemoine 20. — ⁽⁷⁰⁴⁾ HELFF. Z. ph. Chem. **12**-196-1895. — ⁽⁷⁰⁵⁾ MU et SCHEFFER. Ber. Chem. Gesell. **36**-870-1907. — ⁽⁷⁰⁶⁾ LEMOINE. C. R. **98**-45-1884. — ⁽⁷⁰⁷⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-

Application. — Le sesquisulfure de phosphore a été l'objet, pendant ces dernières années, d'une application importante : la fabrication des nouvelles allumettes chimiques s'enflammant par le frottement sur une surface quelconque. Cette substitution du sesquisulfure de phosphore au phosphore a eu surtout pour but d'éviter la nécrose aux ouvriers employés à la fabrication des allumettes. Tout le sesquisulfure employé à cet usage, en France, est fabriqué dans les usines Coignet.

TRISULFURE DE PHOSPHORE $P^2S^5 = 158,18$ ou *Sulfure phosphoreux*.

HISTORIQUE. — Découvert par Serullas⁽⁷⁰⁷⁾, en traitant le protochlorure de phosphore par l'hydrogène sulfuré.

PRÉPARATION. — On fait réagir 2 atomes de phosphore rouge sur 5 atomes de soufre pulvérisé, en opérant comme pour le sesquisulfure. Quand l'opération est terminée, on reprend le produit par le sulfure de carbone qui enlève le sesquisulfure et ne dissout pas le trisulfure; ou bien, on le purifie par distillation^(698 et 708).

Il est difficile d'employer le phosphore blanc, à cause des violentes explosions qui se produisent; Isambert⁽⁷⁰⁹⁾ a cependant pu y arriver en opérant dans un courant d'anhydride carbonique.

PROPRIÉTÉS. — Corps solide, jaune pâle, cristallisé en fines aiguilles. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, dans le proto-chlorure de phosphore et dans le chlorosulfure de phosphore⁽⁶⁸⁸⁾. L'alcool et l'éther le décomposent. PF = 500° environ (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾. PE = 490° (Isambert)⁽⁷⁰⁹⁾; 546° (Recklinghausen)⁽⁷¹⁰⁾. Sa densité de vapeur théorique est égale à 5,48 et Isambert⁽⁷⁰⁹⁾ a trouvé expérimentalement des nombres variant entre 10,2 et 12, ce qui indiquerait une condensation double, correspondant à la formule P^4S^6 .

Le trisulfure de phosphore se combine directement au brome en donnant le sulfobromure pyrophosphorique $P^2S^5Br^4$. Avec les sulfures métalliques, il donne des sulfosels (Berzélius, Baudrimont)⁽⁷¹¹⁾. Il transforme les composés organiques oxygénés en combinaisons sulfurées correspondantes⁽⁷¹²⁾.

BISULFURE DE PHOSPHORE $P^2S^6 = 285,56$ ou *Hexasulfure de phosphore*.

HISTORIQUE. — Découvert par Seiler⁽⁷¹⁵⁾ en 1876; étudié par Ramme⁽⁷¹⁴⁾ en 1879.

PRÉPARATION. — Il se prépare en chauffant à 210°, en tubes scellés, du soufre et du phosphore en présence du sulfure de carbone. On obtient ainsi de beaux cristaux que l'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone (Seiler)⁽⁷¹⁵⁾, (Ramme)⁽⁶⁹⁵⁾. Dervin⁽⁷¹⁴⁾ l'a obtenu en

42-55-1829. — ⁽⁷⁰⁸⁾ MICHAELIS. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **164**-9-1872. — ⁽⁷⁰⁹⁾ ISAMBERT. *C. R.* **102**-1586-1886. — ⁽⁷¹⁰⁾ RECKLINGHAUSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **26**-1514-1895. — ⁽⁷¹¹⁾ BAUDRIMONT. *C. R.* **55**-277-1862; *Ann. Ch. Ph.* (4)-**2**-5-1864. — ⁽⁷¹²⁾ KÉKULÉ. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **90**-509-1854; *Ann. Ch. Ph.* (5)-**42**-240-1854. — ⁽⁷¹³⁾ SEILER. *Dissertat. Göttingen* 1876. — ⁽⁷¹⁴⁾ DERVIN. *B. Soc. Ch.* **41**-455-1884. — ⁽⁷¹⁵⁾ MAM. *Ann. Chem. Pharm.*

soumettant, à l'action de la lumière, une dissolution sulfocarbonique de soufre et de trisulfure de phosphore.

PROPRIÉTÉS. — Cristaux jaunes clairs, fusibles à 296° (Ramme). Il bout à 516°-519° (Recklinghausen)⁽⁷¹⁰⁾. Quand on le distille, il se décompose en donnant, entre autres produits, P⁴S³ et P²S⁵ (Mai)⁽⁷¹⁵⁾. Sa densité de vapeur correspond à la formule P²S⁶ (Ramme).

À 520°, le phosphore ordinaire transforme le bisulfure en sesquisulfure (Ramme).

PENTASULFURE DE PHOSPHORE P²S⁵ = 222,50 ou Sulfure phosphorique.

HISTORIQUE. — Il a été découvert et étudié pour la première fois par Berzélius⁽⁷¹⁶⁾.

PRÉPARATION. — On le prépare par l'action directe du soufre et du phosphore rouge, pris en proportions convenables; la réaction est moins vive qu'avec le trisulfure. On le purifie par distillation dans un courant d'anhydride carbonique (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾, (V. et C. Meyer)⁽⁷¹⁷⁾.

Une dissolution de soufre et de phosphore dans le sulfure de carbone, chauffée à 210° (Ramme)⁽⁶⁹⁵⁾ ou exposée aux rayons solaires (Isambert)⁽⁷⁰⁰⁾, donne naissance à du pentasulfure de phosphore.

PROPRIÉTÉS. — Corps solide, jaune clair, cristallisable par sublimation (Berzélius). PF = 275° (V. et C. Meyer)⁽⁷¹⁷⁾, (Goldschmidt)⁽⁷¹⁸⁾. Il est légèrement soluble dans le sulfure de carbone, insoluble dans le chlorure et le chlorosulfure de phosphore (Lemoine)⁽⁶⁸⁸⁾.

PE = 550° (H = 760^{mm}) (Hittorff)⁽⁷¹⁹⁾; 519° (H = 754^{mm}), 517° (H = 728^{mm}) (Goldschmidt)⁽⁷¹⁸⁾; 520° (Isambert)⁽⁷⁰⁰⁾; 524° (Recklinghausen)⁽⁷¹⁰⁾. DV = 7,65 (V. et C. Meyer)⁽⁷¹⁷⁾; 8,0 (Isambert)⁽⁷⁰⁰⁾; la densité théorique est égale à 7,70. Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorosulfure (Weber)⁽⁷²⁰⁾: P²S⁵ + 3PCl⁵ = 5PSCl⁵. Le pentasulfure de phosphore, traité par le gaz ammoniac, à la température ordinaire, donne P²S⁵, 6AzH³; avec l'ammoniac liquéfié, à -20°, il se produit P²S⁵, 7AzH³ (Stock et Hoffmann)⁽⁷²¹⁾. Il se combine aux sulfures métalliques, en donnant des sulfosels. C'est un agent de sulfuration énergique, qui est employé, en chimie organique, pour préparer des dérivés sulfurés^(712 et 722 à 725).

Persulfure de phosphore P²S¹². — Il a été décrit par Dupré⁽⁷²⁶⁾, puis par Berzélius⁽⁷²⁷⁾.

Pour le préparer on dissout, à chaud, du soufre dans du protosulfure

Lieb. 265-192-1891. — ⁽⁷¹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 46-129 et 255-1845; An. Ph. Chem. Pogg. 59-465 et 593-1845. — ⁽⁷¹⁷⁾ V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 12-609-1879. — ⁽⁷¹⁸⁾ GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 15-505-1882. — ⁽⁷¹⁹⁾ HITTORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 126-196-1865. — ⁽⁷²⁰⁾ WEBER. Monatsb. preuss. Akad. 525-1859. — ⁽⁷²¹⁾ STOCK et HOFFMANN. Ber. Chem. Gesell. 36-514-1905. — ⁽⁷²²⁾ CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-190-1859. — ⁽⁷²³⁾ AUGER. An. Ch. Ph. (6)-22-333-1891. — ⁽⁷²⁴⁾ KOVALEVSKY. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-505-1861. — ⁽⁷²⁵⁾ BERNTHSEN. Ber. Chem. Gesell. 11-505-1878. — ⁽⁷²⁶⁾ DUPRÉ. An. Ch. Ph. (2)-73-455-1840. — ⁽⁷²⁷⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie, 2^e édit.

de phosphore liquide; le persulfure cristallise par le refroidissement.

Il forme de beaux cristaux jaunes et brillants, semblables à ceux du soufre. Faraday⁽⁷²⁸⁾ et Ramme⁽⁶⁹⁵⁾ pensent que ce composé n'est pas autre chose que du soufre. Lemoine ne croit pas, non plus, à son existence.

— P⁸S¹¹. — Ce sulfure a été signalé par Dervin⁽⁷²⁹⁾, qui le considère comme la combinaison P¹S³, 2P²S⁴.

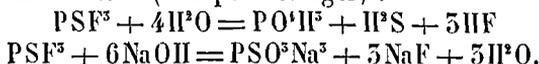
Combinaisons du phosphore, du soufre et de l'hydrogène. — Il existe une série de composés qui dérivent des acides phosphoreux et phosphoriques grâce au remplacement de leur oxygène par un nombre égal d'atomes de soufre. Aucun de ces acides n'a été isolé; on ne les connaît qu'à l'état de sels. Ce sont :

L'acide thiophosphoreux	P S ⁵ H ³ (Ferrand) ⁽⁷⁵⁰⁾ ,
— thiohypophosphorique	P ² S ⁶ H ⁴ (Friedel) ⁽⁷⁵¹⁾ , (Ferrand) ⁽⁷⁵²⁾ ,
— thiophosphorique	P S ⁴ H ³ (Glatzel) ⁽⁷⁵³⁾ ,
— thiopyrophosphorique	P ² S ⁷ H ⁴ (Ferrand) ⁽⁷⁵⁴⁾ .

Combinaisons du phosphore, du soufre et des halogènes. — Une grande partie de ces combinaisons peuvent être considérées comme dérivées des acides thiophosphoriques, par la substitution d'un élément halogène au radical SH; d'autres, dont l'existence est, il est vrai, fort incertaine, ne présentent aucune relation avec la formule de ces acides.

Fluosulfure de phosphore PSF³ ou *Fluorure de sulfophosphoryle*. — On le prépare en chauffant du fluorure d'arsenic, de bismuth ou de plomb avec du pentasulfure de phosphore, dans une atmosphère d'azote, à une température inférieure à 250° (Thorpe et Rodger)⁽⁷⁵⁵⁾. Poulenc⁽⁷⁵⁶⁾ l'a obtenu par l'action du soufre sur le pentafluorure de phosphore.

C'est un gaz incolore, d'une odeur très désagréable; liquéfiable sous la pression de 10 atmosphères. Il est spontanément inflammable à l'air et brûle en donnant de l'anhydride phosphorique, de l'anhydride sulfureux et du pentafluorure de phosphore. L'eau et les alcalis le décomposent suivant les réactions (Thorpe et Rodger) :



CHLOROSULFURE DE PHOSPHORE PSCl³ = 169,41

ou *Chlorure de sulfophosphoryle*.

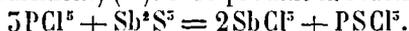
HISTORIQUE. — Il fut découvert par Serullas⁽⁷⁵⁷⁾, qui l'obtenait en fai-

franç. Paris 1-855-1845. — ⁽⁷²⁸⁾ FARADAY. *Ann. Ch. Ph.* (2)-7-71-1818. — ⁽⁷²⁹⁾ DERVIN. *B. Soc. Ch.* 41-453-1884. — ⁽⁷⁵⁰⁾ FERRAND. *C. R.* 122-621-1896. — ⁽⁷⁵¹⁾ FRIEDEL. *C. R.* 119-260-1894. — ⁽⁷⁵²⁾ FERRAND. *B. Soc. Ch.* (5)-13-115-1895. — ⁽⁷⁵³⁾ GLATZEL. *Z. anorg. Chem.* 4-186-1895. — ⁽⁷⁵⁴⁾ FERRAND. *C. R.* 122-886-1896; *Ann. Ch. Ph.* (7)-17-388-1899. — ⁽⁷⁵⁵⁾ THORPE et RODGER. *Chem. N.* 59-256-1889; *J. Chem. Soc.* 53-766-1888; 55-306-1889. — ⁽⁷⁵⁶⁾ POULENC. *C. R.* 113-75-1891. — ⁽⁷⁵⁷⁾ SÉRULLAS. *Ann. Ch. Ph.* (2)-42-25-1829 —

sant agir l'hydrogène sulfuré bien sec sur du perchlorure de phosphore légèrement chauffé.

PRÉPARATION. — On le prépare habituellement par la méthode suivante, due à Baudrimont :

On traite le perchlorure de phosphore par du sulfure d'antimoine, en poudre fine, que l'on projette peu à peu. On agite fréquemment le mélange, puis on rectifie, en recueillant ce qui passe entre 120° et 150° (Weber) ⁽⁷³⁸⁾, (Baudrimont) ⁽⁷³⁹⁾. Il se produit la réaction :



FORMATION. — 1° Action du phosphore sur le chlorure de soufre, S^2Cl^2 , à l'ébullition ^(740 à 742).

2° Décomposition du pentachlorure de phosphore, soit par le sulfure de carbone ^(722 et 743), soit par le pentasulfure de phosphore ^(758 et 744).

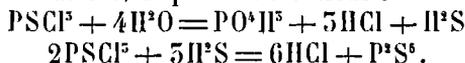
3° Action du soufre sur le trichlorure de phosphore ⁽⁷⁴⁵⁾.

4° Décomposition de l'oxychlorure SOCl^2 par le gaz hydrogène phosphoré ⁽⁷⁴⁶⁾.

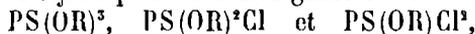
PROPRIÉTÉS. — Liquide incolore, très réfringent, d'une odeur irritante. $D = 1,651$ (Baudrimont); $D_{00} = 1,682$ (Thorpe); $D_{220} = 1,656$ (Chevrier) ⁽⁷⁴⁷⁾. $\text{PF} = -55^\circ$ (Oddo) ⁽⁷⁴⁸⁾. $\text{PE} = 124^\circ$ (Baudrimont, Chevrier); 125° (Serullas); 126° (Thorpe). $\text{DV}_{1030} = 5,965$, $\text{DV}_{2410} = 5,879$, $\text{DV}_{2980} = 5,878$ (Cabours) ⁽⁷⁴⁹⁾; sa densité théorique est égale à 5,866.

Le chlorosulfure de phosphore est soluble dans le sulfure de carbone et dans le benzène; son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement avec ce dernier dissolvant, correspond à la formule PSCl^3 (Oddo) ⁽⁷⁴⁸⁾.

L'acide bromhydrique attaque le chlorosulfure de phosphore, avec formation des dérivés substitués : PSCl^2Br , PSClBr^2 et PSBr^3 , tandis que l'acide iodhydrique donne naissance à l'iodeure PI^5 et à un sulfio-iodure qui paraît avoir pour formule P^2SI^2 (Besson) ⁽⁷⁵⁰⁾. L'eau et l'hydrogène sulfuré le détruisent, d'après les réactions :



La soude le transforme, à l'ébullition, en sulfoxyphosphate PO^5SNa^5 (Wurtz) ⁽⁷⁵¹⁾. Enfin, le chlorosulfure de phosphore donne, avec les phénols, des produits ayant pour formules générales :



dans lesquelles R représente un radical aromatique ⁽⁷⁵²⁾.

— PS^2Cl^3 et PS^2Cl^2 . — L'existence de ces deux composés est fort incertaine; ce sont probablement des mélanges. Ils ont été étudiés, le

⁽⁷³⁸⁾ WEBER, J. prakt. Chem. **77**-65-1859. — ⁽⁷³⁹⁾ BAUDRIMONT, C. R. **53**-468-1861. — ⁽⁷⁴⁰⁾ WEGNER, An. Ch. Ph. (3) **44**-56-1855. — ⁽⁷⁴¹⁾ CHEVRIER, C. R. **63**-1005-1866. — ⁽⁷⁴²⁾ FLEMING, An. Chem. Pharm. Lieb. **145**-56-1868. — ⁽⁷⁴³⁾ RATUKE, Ph. Math. f. Chem. (2) **6**-57-1870. — ⁽⁷⁴⁴⁾ THORPE, Chem. N. **24**-455-1871. — ⁽⁷⁴⁵⁾ HENRY, Ber. Chem. Gesell. **2**-658-1869. — ⁽⁷⁴⁶⁾ BESSON, C. R. **123**-884-1896. — ⁽⁷⁴⁷⁾ CHEVRIER, C. R. **68**-1174-1869. — ⁽⁷⁴⁸⁾ ODDO, Gazzet. ch. ital. **31**-11-222-1901. — ⁽⁷⁴⁹⁾ CABOURS, An. Ch. Ph. (3) **20**-569-1847; **23**-527-1848. — ⁽⁷⁵⁰⁾ BESSON, C. R. **122**-1057 et 1200-1896. — ⁽⁷⁵¹⁾ WURTZ, C. R. **24**-288-1847; An. Ch. Ph. (3) **20**-472-1847. — ⁽⁷⁵²⁾ AUFENRIETH et HILDEBRAND, Ber. Chem. Gesell. **31**-1094-1898. — ⁽⁷⁵³⁾ GLADSTONE.

premier par Baudrimont⁽⁷⁸⁰⁾ et par Gladstone⁽⁷⁸⁵⁾, le second par H. Rose. Ce sont des liquides jaunes, décomposables par l'eau.

Bromosulfure de phosphore PSBr^3 ou *Bromosulfure ortho-phosphorique*. — Préparé pour la première fois par Gladstone⁽⁷⁸⁴⁾, étudié par Baudrimont⁽⁷⁸⁵⁾ et par Michaelis⁽⁷⁸⁶⁾.

PRÉPARATION. — On dissout, dans le sulfure de carbone, parties égales de soufre et de phosphore, puis on y verse, peu à peu, 8 parties de brome. On évapore le dissolvant et on distille, dans un courant d'anhydride carbonique, le produit obtenu. Le bromosulfure se condense à l'état cristallisé⁽⁷⁸⁶⁾. Baudrimont⁽⁷⁸⁵⁾ et Mac-Yvor⁽⁷⁸⁷⁾ ont indiqué d'autres procédés de préparation.

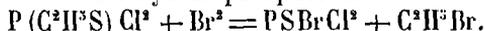
C'est un corps solide, en belles feuilles jaunes citron, d'une odeur piquante. Soluble dans le sulfure de carbone et dans le protochlorure de phosphore, d'où il cristallise en octaèdres réguliers. Il fond à 38° . Il fournit un hydrate $\text{PSBr}^3 + \text{H}^2\text{O}$, qui est un corps jaune, fusible à 55° en se décomposant.

Bromosulfure pyrophosphorique $\text{P}^2\text{S}^3\text{Br}^4$. — Pour le préparer, on traite le trisulfure de phosphore par une dissolution sulfocarbonique de brome; on chasse le dissolvant par évaporation. On reprend par l'éther anhydre qui dissout le bromosulfure pyrophosphorique et laisse une masse visqueuse que Michaelis suppose être du bromosulfure métaphosphorique PS^2Br . La solution éthérée, évaporée dans un courant d'anhydride carbonique, laisse déposer le bromosulfure pyrophosphorique (Michaelis)⁽⁷⁸⁶⁾.

C'est un liquide huileux, jaune clair, d'une odeur piquante, fumant à l'air. Il est décomposable par l'eau.

Iodosulfures de phosphore. — Ouvrard⁽⁷⁸⁸⁾ a obtenu trois iodosulfures de phosphore, $\text{P}^3\text{S}^3\text{I}^3$, $\text{P}^2\text{S}^2\text{I}^3$ et $\text{P}^3\text{S}^4\text{I}^4$ en traitant les iodures P^2I^4 et P^3I^5 par l'hydrogène sulfuré ou par le trisulfure de phosphore. Ce sont des corps facilement cristallisables, solubles dans le sulfure de carbone et assez stables, sauf le dernier.

Chlorobromosulfures de phosphore PSBrCl^2 et PSClBr^2 . — Michaelis⁽⁷⁸⁹⁾ a obtenu le premier de ces deux composés en faisant agir le brome sur le chlorure éthylsulfophosphoreux :



C'est un liquide jaune clair, d'une odeur piquante et aromatique. Il bout à 150° en se décomposant et en donnant naissance au second chlorobromure : $2\text{PSBrCl}^2 = \text{PSCl}^5 + \text{PSClBr}^3$ (Besson)⁽⁷⁸⁰⁾.

Oxysulfures de phosphore. — On connaît deux oxysulfures

Jahresb. 276-1850. — ⁽⁷⁸⁵⁾ GLADSTONE. Ph. Mag. (3)-35-345-1849. — ⁽⁷⁸⁶⁾ BAUDRIMONT. Note 289 et C. R. 53-517-1861. — ⁽⁷⁸⁶⁾ MICHAELIS. Ber. Chem. Gesell. 4-777-1871 ; 5-4-1872 ; An. Chem. Pharm. Lieb. 164-9-1872. — ⁽⁷⁸⁷⁾ MAC-YVOR. Chem. N. 29-116-1874. — ⁽⁷⁸⁸⁾ OUVRARD. C. R. 115-1501-1892 ; An. Ch. Ph. (7)-2-212-1894. — ⁽⁷⁸⁹⁾ MICHAELIS. Ber.

de phosphore : $P^2O^2S^3$ (Besson) ⁽⁷⁶⁰⁾ et $P^4O^6S^4$ (Thorpe et Tutton) ⁽⁷⁶¹⁾. Le premier se prépare en traitant l'oxychlorure de phosphore $POCl^2$ par H^2S à 0^0 ; le second, en chauffant de l'anhydride phosphoreux avec du soufre, à 160^0 . Ce sont des corps cristallisés, décomposables par l'eau.

Sulfate de phosphonium $SO^4(PH^4)^2$. — Buff ⁽⁷⁶²⁾ et H. Rose ⁽⁷⁶⁵⁾ avaient remarqué que l'hydrogène phosphoré est absorbé par l'acide sulfurique, mais le liquide ainsi obtenu était rapidement décomposé. — Besson ⁽⁷⁶⁴⁾ a constaté que, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans de l'acide sulfurique pur, refroidi à -22^0 , ce gaz est absorbé en grande quantité, en même temps que le liquide devient sirupeux et qu'il se dépose, au fond du tube, une masse blanche, cristalline, très déliquescence à l'air, et que l'auteur pense être du sulfate de phosphonium cristallisé. Cette matière n'est stable qu'à une température notablement inférieure à 0^0 .

A côté de ce composé, il faut encore citer : l'acide sulfoxyphosphoreux PO^2SH^3 et l'acide sulfoxyphosphorique PO^2SH^5 .

Le premier n'est connu que par ses sels (Lemoine) ⁽⁷⁶⁵⁾; le second par ses sels (Wurtz) ⁽⁷⁶⁶⁾, (Kubierschky) ⁽⁷⁶⁷⁾, ses éthers (Cloëz) ⁽⁷⁶⁸⁾ et ses amides (Chevrier) ⁽⁷⁶⁹⁾.

Oxychlorosulfure de phosphore $P^2O^2S^2Cl^4$. — On le prépare en faisant agir, à 100^0 , l'hydrogène sulfuré sur l'oxychlorure de phosphore. C'est un liquide incolore, lentement décomposable à l'air (Besson) ⁽⁷⁷⁰⁾.

Combinaisons du phosphore et du sélénium. — Berzélius ⁽⁷⁷¹⁾ a observé, le premier, que le sélénium se combine avec le phosphore. Les séléniures de phosphore ont été étudiés surtout par Hahn ⁽⁷⁷²⁾ et, plus récemment, par J. Meyer ⁽⁷⁷³⁾; leurs formules sont analogues à celles des sulfures indiqués précédemment, mais ils sont moins nombreux; en particulier, on ne connaît pas le sesquiséléniure P^4Se^3 .

Sous-séléniure de phosphore P^4Se . — On le prépare en chauffant, en présence d'un gaz inerte, 1 atome de sélénium avec, au moins, 4 atomes de soufre. Le produit obtenu contient un peu de phosphore rouge, dont on le débarrasse en le filtrant, sous l'eau, avec un linge (Hahn) ⁽⁷⁷²⁾.

C'est un liquide huileux, jaune, cristallisable à -12^0 , soluble dans le sulfure de carbone. Spontanément inflammable à l'air. Les alcalis le décomposent, à chaud, avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

Chem. Gesell. 5-6-1872. — ⁽⁷⁶⁰⁾ BESSON. C. R. 124-151-1897. — ⁽⁷⁶¹⁾ THORPE et TUTTON. Chem. N. 64-504-1891; J. Chem. Soc. 59-1019-1891. — ⁽⁷⁶²⁾ BUFF. An. Ph. Chem. Pogg. 16-565-1829. — ⁽⁷⁶³⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-159-1852. — ⁽⁷⁶⁴⁾ BESSON. C. R. 109-644-1889. — ⁽⁷⁶⁵⁾ LEMOINE. C. R. 93-489-1881. — ⁽⁷⁶⁶⁾ WURTZ. C. R. 24-288-1847; An. Ch. Ph. (3)-20-472-1847. — ⁽⁷⁶⁷⁾ KUBIERSCHKY. J. prakt. Chem. (2)-31-93-1885. — ⁽⁷⁶⁸⁾ CLOËZ. C. R. 24-588-1847; 44-482-1857. — ⁽⁷⁶⁹⁾ CHEVRIER. C. R. 66-748-1868. — ⁽⁷⁷⁰⁾ BESSON. C. R. 109-644-1889. — ⁽⁷⁷¹⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie, 2^e édit. franç. Paris 2-205-1846. — ⁽⁷⁷²⁾ HAHN. J. prakt. Chem. 93-450-1864. — ⁽⁷⁷³⁾ J. MEYER. Z. anorg. Chem. 30-258-1902. — ⁽⁷⁷⁴⁾ BOGEN.

Monosélénium de phosphore P^2Se ou *Sélénium hypophosphoreux*. — Pour l'obtenir, on chauffe 1 atome de sélénium avec 2 atomes de phosphore dans un courant d'hydrogène; la combinaison se produit avec incandescence (Hahn) ⁽⁷⁷²⁾.

C'est un corps solide, rouge clair, peu soluble dans le sulfure de carbone; il est combustible. Les alcalis bouillants le décomposent avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Il donne, avec les séléniums métalliques, des séléniums doubles.

Trisélénium de phosphore ou *Sélénium phosphoreux*. — On le prépare, comme les précédents, en chauffant 3 atomes de sélénium avec 2 atomes de phosphore; la combinaison se produit avec un grand dégagement de chaleur (Hahn) ⁽⁷⁷³⁾.

On obtient un corps solide, de couleur rouge rubis, insoluble dans le sulfure de carbone; il est combustible à chaud. Avec les séléniums métalliques, il fournit des séléniums doubles P^2Se^3 , $2MSe$.

Pentasélénium de phosphore P^2Se^5 ou *Sélénium phosphorique*. — Hahn ⁽⁷⁷⁴⁾ le prépare en chauffant un mélange de 5 atomes de sélénium précipité avec 2 atomes de phosphore fondu jusqu'à ce que la combinaison ait lieu. Bogen ⁽⁷⁷⁴⁾ emploie le phosphore rouge.

C'est un corps solide, rouge brun, insoluble dans le sulfure de carbone, soluble, à chaud, dans le tétrachlorure de carbone d'où il cristallise, par refroidissement, en aiguilles noires ⁽⁷⁷⁵⁾. Il est décomposable par la chaleur et brûle, quand on le chauffe, en laissant un résidu de sélénium. Il se combine aux séléniums métalliques, avec formation de séléniums doubles, tels que : P^2Se^5 , $2CuSe$; P^2Se^5 , $2AgSe$ (Hahn) ⁽⁷⁷²⁾.

Chlorosélénium de phosphore $PSeCl^3$. — Il a été obtenu par Baudrimont ⁽⁷⁸⁰⁾, en traitant le perchlore de phosphore par le chlorure de sélénium $SeCl^4$. C'est un corps jaune qui devient rouge à chaud.

Azoture de phosphore P^5Az^5 . — On ne connaît qu'un azoture de phosphore, P^5Az^5 , que Briegleb et Geuther ⁽⁷⁷⁶⁾ ont obtenu, sous l'aspect d'une masse grise, en faisant passer un courant de vapeurs de perchlore de phosphore sur de l'azoture de magnésium.

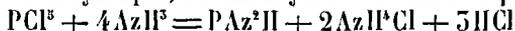
PHOSPHAM $PAz^2H = 60,09$

HISTORIQUE. — Il a été découvert par Davy ⁽⁷⁷⁷⁾, étudié par H. Rose ⁽⁷⁷⁸⁾ et par Wœhler et Liebig ⁽⁷⁷⁹⁾. On le considéra d'abord comme un azoture de phosphore; ce fut Gerhardt ⁽⁷⁸⁰⁾ qui montra qu'il contenait aussi de l'hydrogène.

PRÉPARATION. — On sature le perchlore de phosphore sec par le gaz

An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-57-1862. — ⁽⁷⁷²⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. **152**-181-1869. — ⁽⁷⁷⁶⁾ BRIEGLEB et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-228-1862. — ⁽⁷⁷⁷⁾ DAVY. An. Ph. Gilbert **39**-5-1811. — ⁽⁷⁷⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-295-1852; **28**-529-1853. — ⁽⁷⁷⁹⁾ WÖHLER et LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **11**-159-1854. — ⁽⁷⁸⁰⁾ GERHARDT. An. Ch. Ph.

ammoniac. La réaction se produit avec dégagement de chaleur; quand elle est terminée, on chauffe au rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus, ni acide chlorhydrique, ni chlorhydrate d'ammoniaque :



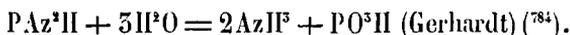
(Wöhler et Liebig, Gerhardt).

Salzmann⁽⁷⁸¹⁾ a obtenu, par cette même méthode, un produit dont la composition diffère sensiblement de celle du phospham, et qu'il considère comme un mélange.

D'autres méthodes de préparation ont été indiquées; ce sont :

L'action des vapeurs de perchlorure de phosphore sur le sel ammoniac chauffé (Liebig et Wöhler). L'action du gaz ammoniac sur le trichlorure de phosphore (H. Rose). L'action du phosphore sur le chloramidure de mercure (Balmain)⁽⁷⁸²⁾. La calcination, au rouge, d'un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque avec du pentasulfure de phosphore ou avec un mélange de phosphore rouge et de soufre en excès (Pauli)⁽⁷⁸³⁾.

PROPRIÉTÉS. — Poudre blanche, légère, infusible et très stable à l'air; insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le phospham est le nitrile du sel $\text{PO}^4(\text{AzH}^4)^2\text{H}$. C'est un composé très stable en présence des réactifs. Calciné au rouge sombre, il ne s'oxyde que lentement en donnant de l'anhydride phosphorique. Il transforme les métaux en phosphures; avec le zinc il se dégage du gaz ammoniac, ce qui prouve bien la présence de l'hydrogène. L'eau le décompose, à chaud, suivant la réaction :



Les alcalis produisent une réaction analogue. Chauffé avec les oxydants (CuO , HgO , ClO^5K , AzO^5K), il détone ou s'enflamme (Liebig et Wöhler). Les alcools méthylique et éthylique agissent, à chaud, sur le phospham, en donnant naissance à des amines secondaires⁽⁷⁸⁵⁾.

Combinaisons du phosphore, de l'azote et des halogènes. —

Le phosphore donne, avec l'azote et le chlore, toute une série de polymères qui répondent à la formule générale $(\text{PAzCl}^2)^n$. Le plus connu est $\text{P}^3\text{Az}^3\text{Cl}^6$. Le chloroazoture PAzCl^2 a été obtenu par Besson⁽⁷⁸⁶⁾ en chauffant le composé $\text{PCl}^5, 8\text{AzH}^3$.

Le polymère $(\text{PAzCl}^2)^4$ se produit dans les mêmes conditions que le chloroazoture $\text{P}^3\text{Az}^3\text{Cl}^6$ (Stokes)⁽⁷⁸⁷⁾. Il forme des prismes fusibles à 123° . On connaît aussi les polymères $(\text{PAzCl}^2)^5$, $(\text{PAzCl}^2)^6$, $(\text{PAzCl}^2)^7$ et un autre d'indice supérieur à 11. Stokes⁽⁷⁸⁸⁾ prépare un mélange de tous ces polymères en chauffant, en tube scellé, un mélange de perchlorure de phosphore et de chlorure d'ammonium; il les sépare ensuite par distillation fractionnée.

Dans ce groupe de corps, il faut encore signaler un autre chloroazoture

(781)-18-188-1846. — (781) SALZMANN. Ber. Chem. Gesell. 7-494-1874. — (782) BALMAIN. Ph. Mag. (5)-24-191-1844. — (783) PAULI. An. Chem. Pharm. Lieb. 101-41-1857. — (784) GERHARDT. C. R. 22-858-1846. — (785) VIDAL. C. R. 112-950-1891; 115-125-1892. — (786) BESSON. C. R.

$P^6Az^7Cl^9$ (Stokes) ⁽⁷⁹⁰⁾ et un bromoazoture $PAzBr^2$ (Besson) ⁽⁷⁹⁴⁾. Ils sont tous deux cristallisés.

CHLOROAZOTURE DE PHOSPHORE $P^5Az^5Cl^6 = 547,82$

PRÉPARATION. — On fait agir l'ammoniac ou le chlorure d'ammonium sur le perchlorure de phosphore. On obtient ainsi une masse blanche que l'on traite par l'eau, et l'on distille; pendant cette opération, $P^5Az^5Cl^6$ est entraîné par la vapeur d'eau et cristallise (Wöhler et Liebig) ⁽⁷⁷⁹⁾, (Wichelhaus) ⁽⁷⁸⁷⁾, (Couldridge) ⁽⁷⁸⁸⁾.

Il se produit aussi dans l'action du perchlorure de phosphore sur le chloramide de mercure ⁽⁷⁸⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Corps solide, cristallisé. $D = 1,95$ (Stokes) ⁽⁷⁹⁰⁾. $PF = 110^0$ (Gladstone) ⁽⁷⁹¹⁾; 114^0 (Wichelhaus) ⁽⁷⁸⁷⁾, (Stokes) ⁽⁷⁹⁰⁾. $PE = 240^0$ (Gladstone); 250^0 à 260^0 (Wichelhaus); 127^0 (15^{mm}) et $256^0,5$ (760^{mm}) (Stokes). $DV = 12,21$ (Gladstone et Holmes); $12,6$ à $12,7$ (Wichelhaus); ces résultats correspondent à la condensation $P^5Az^5Cl^6$, dont la densité de vapeur théorique est $12,0\frac{1}{2}$.

Le chloroazoture de phosphore est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Il se combine au gaz ammoniac et donne naissance au composé : $P^5Az^5Cl^6 (AzH^3)^2$ (Stokes) ⁽⁷⁹²⁾.

Wichelhaus ⁽⁷⁸⁷⁾ et Stokes ⁽⁷⁹³⁾ ont proposé, chacun, une formule de constitution différente.

Phosphomonamide $POAz$. — Ce composé est le nitrile de l'acide métaphosphorique. On le prépare en soumettant la phosphodiamide ou la phosphotriamide à l'action de la chaleur.

C'est une poudre blanche, très stable, et dont les propriétés ressemblent beaucoup à celles du phospham. Elle a été étudiée par Gerhardt ⁽⁷⁹⁵⁾, Schiff ⁽⁷⁹⁶⁾ et Gladstone ⁽⁷⁹⁷⁾. Oddo ⁽⁷⁹⁸⁾ a signalé un polymère $(POAz)^2$.

Fluorophosphamide $PF^3(AzH^3)^2$. — C'est la première anide fluorée connue. Elle a été découverte par Poulenc ⁽⁷⁹⁹⁾ en traitant le chlorofluorure PF^3Cl^2 par le gaz ammoniac. C'est un corps solide, blanc, léger, soluble dans l'eau.

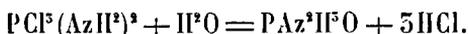
Chlorophosphamide $PCl^3(AzH^3)^2$. — Elle fut entrevue par Grouvelle ⁽⁸⁰⁰⁾; étudiée par Gerhardt ⁽⁷⁹⁸⁾ qui la préparait en traitant le perchlorure de phosphore par un courant de gaz ammoniac.

114-1264-1892. — ⁽⁷⁸⁷⁾ WICHELHAUS. Ber. Chem. Gesell. **3**-165-1870. — ⁽⁷⁸⁸⁾ COULDRIDGE. J. chem. Soc. **53**-598-1888. — ⁽⁷⁸⁹⁾ GLADSTONE et HOLMES. J. chem. Soc. **17**-225-1864. — ⁽⁷⁹⁰⁾ STOKES. Am. Chem. J. **17**-275-1895; **19**-782-1897. — ⁽⁷⁹¹⁾ GLADSTONE. An. Chem. Pharm. Lieb. **76**-74-1850. — ⁽⁷⁹²⁾ STOKES. Am. Chem. J. **20**-740-1898; Ber. Chem. Gesell. **28**-457-1895. — ⁽⁷⁹³⁾ STOKES. Am. Chem. J. **18**-629-1895. — ⁽⁷⁹⁴⁾ BESSON. C. R. **114**-1470-1892. — ⁽⁷⁹⁵⁾ GERHARDT. C. R. **22**-858-1846; An. Ch. Ph. (5)-**18**-188-1846. — ⁽⁷⁹⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **101**-299-1857; **103**-168-1857. — ⁽⁷⁹⁷⁾ GLADSTONE. J. chem. Soc. **22**-15-1869. — ⁽⁷⁹⁸⁾ ODDO. Gazzet. ch. ital. **29**-II-550-1899. — ⁽⁷⁹⁹⁾ POULENC. C. R. **113**-75-1891. — ⁽⁸⁰⁰⁾ GROUVELLE. An. Ch. Ph. **17**-57-1821. — ⁽⁸⁰¹⁾ GERHARDT. C. R. **22**-858-1846; An. Ch. Ph.

Combinaisons du phosphore, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. — Ces composés sont, généralement, des amides de l'acide orthophosphorique ou de l'acide pyrophosphorique.

Gladstone⁽⁸¹¹⁾ a encore signalé l'existence de composés amidés et imidés, dérivés de l'acide tétraphosphorique $P^4O_7(OH)^6$. Ce sont : $P^4O_7(AzH^2)^2(OH)^4$; $P^4O_7(AzH^2)^4(OH)^2$; $P^4O_7(AzH^2)^4.AzH$ et $P^4O_7(AzH^2)^2(AzH)^2$.

Phosphodiamide $PO \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$. — On la prépare en faisant passer du gaz ammoniac sec sur du perchlorure de phosphore jusqu'à saturation. Il se forme ainsi de la chlorophosphamide que l'on décompose ensuite par l'eau :



Quand la réaction est terminée, on évapore au bain-marie (Liebig et Wœhler, Gerhardt)⁽⁸⁰¹⁾.

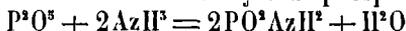
C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau; décomposable par la chaleur et par l'eau bouillante (Gerhardt)⁽⁸⁰¹⁾, (Gladstone)⁽⁷⁹⁷⁾.

Phosphotriamide $PO \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$. — Pour la préparer, on sature l'oxy-

chlorure de phosphore par le gaz ammoniac sec; il se forme, en même temps, du chlorure d'ammonium que l'on enlève en le dissolvant dans l'eau (Schiff)⁽⁸⁰²⁾, (Gladstone et Holmes)⁽⁷⁸⁰⁾.

C'est une poudre blanche, amorphe, décomposable au rouge blanc et par l'eau bouillante (Schiff).

Acide phosphamique $PO \begin{smallmatrix} OH \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$. — Schiff⁽⁸⁰³⁾ l'a préparé par l'action du gaz ammoniac sec sur l'anhydride phosphorique :



Cette réaction dégage une grande quantité de chaleur.

C'est un corps demi-solide, incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool. C'est un acide monobasique dont on connaît plusieurs sels (Schiff).

Stokes⁽⁸⁰⁴⁾ a aussi signalé l'existence de deux autres phosphamides $PO \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ (OH) \end{smallmatrix}$ et $PO \begin{smallmatrix} (AzH^2)^2 \\ OH \end{smallmatrix}$ et a décrit quelques-unes de leurs propriétés.

Phosphate d'hydroxylamine $PO^4H^5(AzH^2O)^3$. — Le phosphate d'hydroxylamine s'obtient en traitant le phosphate de sodium par un sel d'hydroxylamine, ou bien le phosphate dibarytique par le sulfate d'hydroxylamine.

Ce sont de fines aiguilles, un peu solubles dans l'eau⁽⁸⁰⁵⁾. Dans le vide, ce corps distille à 156°, puis se décompose⁽⁸⁰⁶⁾.

(5)-20-255-1847. — (802) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 101-500-1857. — (803) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 103-168-1857; 104-527-1857. — (804) STOKES. Am. Chem. J. 15-198-1895; 16-125 et 154-1894. — (805) KOHLSCHUTTER et HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 307-514-1899. — (806) UHLENBUTH. An. Chem. Pharm. Lieb. 311-417-1900. — (807) GLADSTONE. J. chem. Soc. 21-64 et 261-1868; 22-15-1869. — (808) MENTE. An. Chem.

Acide pyrophosphamique ou *Acide amidopyrophosphorique*

$$\begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{array} \rangle \text{P} - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow$$
 — Il résulte de la transformation spontanée d'une

dissolution aqueuse, d'acide pyrophosphodiamique. C'est un acide tribasique, dont on connaît quelques sels [Gladstone et Holmes⁽⁷⁸⁹⁾, Gladstone⁽⁸⁰⁷⁾, Mente⁽⁸⁰⁸⁾].

Acide pyrophosphodiamique ou *Acide diamidopyrophosphorique*

$$\begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{array} \rangle \text{P} - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow$$
 — Pour l'obtenir, on sature l'oxychlorure

de phosphore par le gaz ammoniac sec; à basse température, puis on traite par l'eau :



[Gladstone et Holmes⁽⁷⁸⁹⁾, Gladstone⁽⁸⁰⁹⁾].

On peut encore le préparer en ajoutant à une dissolution ammoniacale très concentrée, soit de l'anhydride phosphorique, soit du perchlore de phosphore⁽⁸⁰⁹⁾.

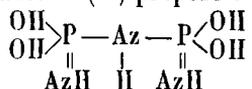
C'est un acide bibasique, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La chaleur et les oxydants le décomposent (Gladstone et Holmes, Gladstone, Schiff).

Acide pyrophosphotriamique ou *Acide triamidopyrophosphorique*

$$\begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{array} \rangle \text{P} - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow \begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{array} \leftarrow$$
 — Pour le préparer, on sature l'oxy-

chlorure de phosphore par le gaz ammoniac, sans refroidir. On chauffe, puis on reprend par l'eau chaude et, enfin, par l'alcool étendu (Gladstone)⁽⁸¹⁰⁾.

C'est une poudre blanche, amorphe, très peu soluble dans l'eau. C'est un acide tétrabasique, ce qui est en contradiction avec la formule développée ci-dessus; aussi Gladstone⁽⁸¹⁰⁾ propose-t-il la suivante :



Acide nitrilopyrophosphorique $\text{P}^2\text{O}^5\text{AzOH}$. — On ne le connaît qu'à l'état de sels de potassium et d'argent (Gladstone)⁽⁷⁹⁷⁾.

Sulfophosphotriamide $\text{PS}(\text{AzH}^2)^3$ ou *Sulfotriphosphamide*. — On l'obtient par l'action du gaz ammoniac sur le chlorosulfure de phosphore [Chevrier⁽⁷⁶⁹⁾, Schiff⁽⁸¹²⁾].

C'est un corps solide, amorphe, blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau. $D = 1,7$.

Fluosulfophosphodiamide $\text{PS}(\text{AzH}^2)^2\text{F}$. — Elle a été découverte

^m Pharm. Lieb. **248**-252-1888. — ⁽⁸⁰⁹⁾ GLADSTONE. J. chem. Soc. **19**-290-1866; **21**-64-261-1868. — ⁽⁸¹⁰⁾ GLADSTONE. J. chem. Soc. (2) **4**-1-1866; **6**-64 et 261-1868. — ⁽⁸¹¹⁾ GLADSTONE. J. chem. Soc. **21**-261-1868. — ⁽⁸¹²⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **101**-305-1857. — ⁽⁸¹³⁾ THORPE

par Thorpe et Rodger⁽⁸¹⁵⁾ dans l'action du gaz ammoniac sec sur le fluosulfure PSF^3 . Elle est décomposable par l'eau.

Acide sulfophosphamique $\text{PS} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OII} \end{smallmatrix}$. — Gladstone et Holmes⁽⁸¹⁴⁾ l'ont obtenu en traitant le chlorosulfure de phosphore par l'ammoniac. C'est un acide bibasique dont on connaît quelques sels.

Acide sulfophosphodiamique $\text{PS} \begin{smallmatrix} (\text{AzH}^2)^2 \\ \text{OII} \end{smallmatrix}$. — On le prépare en traitant le chlorosulfure de phosphore par le gaz ammoniac et dissolvant dans l'eau la masse obtenue⁽⁸¹⁴⁾. Thorpe et Rodger⁽⁸¹⁵⁾ l'ont préparé par l'action du gaz ammoniac sur le fluosulfure de phosphore, ce qui donne naissance au composé $\text{PS}(\text{AzH}^2)^2\text{F}$, que l'on décompose ensuite par l'eau. On connaît cet acide surtout à l'état de sels (Gladstone et Holmes).

H. GIRAN,

Maître de Conférences à la Faculté
des Sciences de Montpellier.

et RODGER, Chem. N. 59-256-1889. — ⁽⁸¹⁴⁾ GLADSTONE et HOLMES, J. chem. Soc. 18-1-1865.

ARSENIC $As = 75$

État naturel. — L'arsenic est un élément qui ne s'oxyde que lentement et superficiellement à froid, on le rencontre à l'état natif. Sous cette forme, il est relativement peu abondant et présente, le plus souvent, l'aspect d'une masse d'un gris foncé, à texture granulaire ou lamellaire, plus rarement cristalline. Cet arsenic natif est impur, il contient généralement de l'antimoine, et souvent aussi du bismuth, du fer ou de l'argent. Sa présence a été constatée dans de nombreux gîtes métallifères (mines du Harz, Vosges, Bohême, Italie, Sibérie, Chili, Nouvelle-Zélande, etc...).

Composition de quelques échantillons d'arsenic natif.

PROVENANCE	As %	Sb %	Bi %	Fe %	Ni %	S %	SiO ₂ %	INSOLUBLES
Joachimstahl ⁽¹⁾	90,91	4,56	»	2,07	4,64	traces	0,55	»
Montréal ⁽²⁾	98,14	1,65	»	»	»	0,16	»	0,15
Marienberg ⁽³⁾	95,86	»	4,61	1,01	»	0,99	»	»
Ophir (Californie) ⁽⁴⁾	90,82	9,18	»	»	»	»	»	»

En revanche, les composés de l'arsenic sont très répandus. Outre les deux variétés dimorphes de l'anhydride arsénieux : l'arsénolite, variété cubique et la claudetite, variété monoclinique, il faut citer, comme dérivés immédiats, d'ailleurs beaucoup plus abondants : le bisulfure As^3S^2 ou réalgar et le trisulfure As^3S^3 ou orpiment. Mais l'arsenic existe surtout en grande quantité à l'état d'arséniures, d'arséniosulfures et d'arsénio-antimoniures métalliques : Nickeline $NiAs$, smaltine $CoAs^2$, domeykite Cu^6As^2 , mispickel $FeAsS$, löllingite $FeAs^2$, leucopyrite Fe^2As^2 , cobaltine $CoAsS$, etc. C'est parmi ces derniers corps que se rangent les véritables minerais d'arsenic. On connaît aussi un très grand nombre de minéraux oxydés, arsénites et arséniates, anhydres ou hydratés.

Mais là, ne s'arrête point la répartition minéralogique de l'arsenic. En dehors de nombreux composés, dont ce métalloïde est l'un des principaux constituants, on rencontre encore cet élément, dans un grand nombre d'autres minéraux [soufres natifs ^(5 à 8), houilles et anthra-

(1) JANOWSKI. Sitz. Akad. Wien. **71**-276-1875. — (2) NEVIL NORTON. Am. J. Sc. (4)-**15**-92-1905. — (3) FRENZEL. Jahrbuch für Min. Geog., 677-1874. — (4) GENTH. Am. J. Sc. **33**-190-1865. — (5) PHIPSON. C. R. **55**-108-1862. — (6) H. SCHEPPI. B. Soc. Ch. (2)-**38**-527-1882. — (7) BLOXAM. J. Chem. Soc. **15**-52-1862. — (8) STEEL. Chem. N. **86**-155-1902. — (9) CAMPBELL.

cites (^{9 à 15}), fers météoriques (^{16 à 21}), pyrites (^{22 à 24}), stibines (²⁵), galènes (²⁶), calcaires (²⁷⁻²⁸), minerais de fer (²⁹⁻²⁷⁻²⁹⁻³⁰), etc...]. Ajoutons que sa présence a été constatée dans beaucoup de roches primitives (⁵⁰⁻⁵¹), dans le sable des rivières (^{28 et 32}), dans les sels gemmes (³⁵), dans l'eau de mer (⁵⁴⁻⁵³) et dans beaucoup d'eaux minérales (⁵⁰). Il en résulte qu'il peut exister assez fréquemment dans le sol (³⁷⁻⁴⁰). Cette question, très importante au point de vue médico-légal, a depuis longtemps appelé l'attention des chimistes, non seulement dans le but de constater l'introduction possible de l'arsenic dans les cadavres ayant séjourné quelque temps dans le sol, mais aussi afin de rechercher si l'assimilation possible de cet élément par les plantes n'entraînait pas sa présence normale, dans l'organisme de l'homme et des animaux. De nombreuses discussions eurent lieu sur ce sujet et, tour à tour, la présence de l'arsenic normal fut niée ou affirmée (⁴¹⁻⁶⁷). L'une des principales causes des contradictions, existant entre les résultats, fournis par les divers expérimentateurs, résidait dans la présence constante de l'arsenic dans les réactifs utilisés et dans les différences de sensibilité des méthodes analytiques

DUGALD. Ph. Mag. (4)-20-504-1860; 21-518-1861. — (10) DAUBRÉE. C. R. 32-827-1851. — (11) R. A. SMITH. Ph. Mag. (4)-20-408-1860. — (12) H. FISCHER et RÜST. Z. Kryst. 7-209-1885. — (13) B. RENAULT et C. EG. BERTRAND. C. R. 117-595-1895. — (14) JOH et YOUNG. J. Soc. Chem. Ind. 21-692-1902. — (15) THORPE. Proc. Chem. Soc. 19-182-1905. — (16) SULLIMAN. Meteoriten in Sammlungen 157. — (17) RÜMLER. An. Ph. Chem. Pogg. 49-591-1840. — (18) BARCELLS. Lithologia meteorica, 1854. — (19) FISCHER et DUFLOS. An. Ph. Chem. Pogg. 72-470 et 575-1847. — (20) WALCHNER. C. R. 23-626-1849. — (21) DAUBRÉE. C. R. 74-1541-1872. — (22) BREITHAUPF et PLATTNER. An. Ph. Chem. Pogg. 77-155-1840. — (23) H. A. SMITH. Chem. N. 23-221-1871. — (24) CARLES. J. Pharm. Ch. (6)-5-557-1897. — (25) REYNOLDS. Chem. N. 5-267-1862. — (26) F. JEAN. B. Soc. Ch. (3)-9-255-1895. — (27) DAUBRÉE. C. R. 47-959-1858. — (28) SANDBERGER. Jahrb. mineral. 158-1882. — (29) CHAMPION et PELLET. B. Soc. Ch. (2)-26-541-1876. — (30) GARRIGOU. C. R. 135-1115-1902. — (31) ARMAND GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-29-1905. — (32) CAMPBELL-DUGALD. Chem. N. 5-212-1861. — (33) ARMAND GAUTIER. C. R. 137-252-1905. — (34) DAUBRÉE. An. Min. (4)-19-669-1851. — (35) ARMAND GAUTIER. B. Soc. Ch. (5)-29-865-1905. — (36) Une bibliographie très complète des eaux arsénicales a été établie dans le Dictionnaire de Meunier-Kraut; nous n'avons pas jugé nécessaire de la reproduire ici. (Handbuch. der anorg. Chem. (2) 2^e partie 541-545-1897). Nous mentionnerons les déterminations récentes de PARMENTIER. C. R. 128-1408-1899 et de BONJEAN. B. Soc. Ch. (5)-23-405 et 408-1900. — (37) ORFILA. J. Chim. Méd. (2)-5-566-1859. — (38) H. BECKER. Ar. der Pharm. (2)-57-129-1849. — (39) SONNENSCHNEIN. Pharm. Zeit. Russland 9-591-1870; Ar. der Pharm. 143-245-1870. — (40) SCHLAGDENHAUFFEN et GARNIER. C. R. 100-1588-1885. — (41) BORY DE SAINT-VINCENT. C. R. 3-749-1856; 20-105-1845. — (42) ORFILA et COURBE. J. Chim. Méd. (2)-5-402 et 652-1859. — (43) CHATIN. C. R. 20-21-1845; An. Ch. Ph. (3)-23-105-1848. — (44) ANDOUARD. C. R. 20-554-1845. — (45) GIRARDIN. C. R. 21-1140 et 1550-1845. — (46) DANGER, FLANDIN et CHEVALIER. J. Chem. Méd. (2)-7-84-1841. — (47) BARBET, FAURÉ et MAGOUTY. J. Chem. Méd. (2) 7-654-1841. — (48) SCHNEIDERMAN et KNOP. J. prakt. Chem. 36-471-1845. — (49) STEINBERG. J. prakt. Chem. 25-584-1842. — (50) PFAFF. Rep. für Pharm. 74-106-1841. — (51) SCHÜBLER. Liebig's Agriculturchem. 7 Aufl. 1-77. — (52) LOUVER. C. R. 19-776-1844. — (53) WILLIAM DAVY. Rép. Chim. pure 1-522-1858-59. — (53 a) STOKLASA. J. Pharm. Ch. (6)-5-XVI-1807. — (54) STEIN. J. prakt. Chem. 51-502; 53-57-1850-51. — (55) DAVY et EDMOND. Rép. Chim. appl. 11-42-1860. — (56) FILHOL. C. R. 39-198-1854. — (57) JACQUELAIN. C. R. 16-50-1845. — (58) O. CARLOL DE PONCY et CH. LIVON. C. R. 88-1212-1879. — (59) ARMAND GAUTIER. C. R. 81-259-1875. — (60 a) C. HEIDRICH. Chem. Zeit. 11-1620-1887. — (61) BOUILLAC. C. R. 119-929-1894. — (62) STOCKMAN et GREY. J. Physiol. 23-576-1898. — (63) COLLINS. J. Soc. Chem. Ind. 21-221-1902. — (64) SCHERBATSCHOFF. Chem. Centr. Bl. 1040-1900. — (65) K. CERNY. Z. physiol. Chem. 34-408-1901. — (66) HÖDLMOSER. Z. physiol. Chem. 33-529-1901. — (67) ZIEMKE. Apoth. Zeitung. 17-22-1902. — (68) ARMAND GAUTIER. C. R. 129-

employées. Dans ces dernières années, à la suite des recherches d'Armand Gautier puis de Gabriel Bertrand, le problème de la présence normale de l'arsenic dans l'organisme de l'homme et des animaux vient de recevoir une solution définitive. Nous ne pouvons mieux faire que de citer ici les conclusions mêmes d'Armand Gautier :

« L'arsenic paraît répandu presque partout comme l'azote et le phosphore. Il existe, en faible proportion, mais sans exception dans les roches primitives, la mer, les terres arables qui le passent à certains végétaux et aux animaux qui s'en nourrissent. Mais chez ceux-ci, il se localise surtout dans les organes d'origine ectodermique. L'arsenic nous semble jouer, dans les cellules où il s'accumule, un rôle comparable à celui du phosphore, mais à un degré éminent, probablement lié à quelques matières spécifiques de la nature des nucléones et des ferments. »

Pour démontrer indiscutablement cette existence de l'arsenic normal dans l'organisme, il fallait surtout se mettre en garde contre toute cause d'introduction accidentelle de ce corps. Or la dissémination artificielle de cet élément est telle, que c'était là, l'un des points les plus délicats de ces recherches. Ainsi que nous l'avons indiqué, les pyrites sont souvent arsenicales; leur grillage donne lieu à une volatilisation d'anhydride arsénieux, qui est entraîné par le gaz sulfureux et, par suite, dans l'acide sulfurique résultant de l'oxydation de ce dernier. On rencontrera donc toujours de l'arsenic dans l'acide sulfurique et aussi dans l'acide chlorhydrique industriels (⁷⁰ et ⁷⁵ et ²³). Ces deux acides seront, par suite, en raison de leurs multiples applications, de véritables distributeurs de ce métalloïde. Ainsi a-t-on pu fréquemment le retrouver dans un grand nombre de produits fabriqués : phosphore ordinaire (⁷⁶), phosphore rouge (⁷⁷ et ^{77 a}), acide bromhydrique préparé avec ce dernier corps (⁷⁸), chlorure de chaux (⁷⁹), perchlorure de fer (⁸⁰), phosphate de calcium (⁸¹), bicarbonate de sodium (⁸² et ³³), ammoniac (⁸³ et ³³), hydrogène sulfuré (⁸⁴ et ³³), certains sels purs du commerce (³⁵), composés pharmaceutiques du bismuth (⁸⁵ à ⁸⁸), chloroforme (⁸⁹), glycérine (⁹⁰ à ⁹³), bières (⁹⁴ à ⁹⁷), vins (⁹⁸⁻⁹⁹), vinaigres (¹⁰⁰), farines (¹⁰¹), glucoses (¹⁰²⁻¹⁰³) et autres matières

929-1899 et **130-284-1900**; **131-561-1900**; **137-293-1905** et B. Soc. Ch. (5)-**29-31-859-863-867-913-1903**; **27-843-1902**. — (⁶⁹) G. BERTRAND. Annales Inst. Pasteur **16-555-1902**; An. Ch. Ph. (7)-**28-242-1903**; B. Soc. Ch. (3)-**29-790-1905**. — (⁷⁰) FÉLIX et LACASSIN. Rép. Chim. appl. **222-1862**. — (⁷¹) HOUZEAU. B. Soc. Ch. (1)-**3-19-1865**. — (⁷²) THORN et WAGNER. B. Soc. Ch. (2)-**25-93-1876**. — (⁷³) HJELT. Polyt. J. Dingler **226-174-1878**. — (⁷⁴) HATTENSAM. Z. angew. Chem. **150-1896**. — (⁷⁵) SEYDEL et WIKANDER. Chem. Zeit. **26-50-1902**. — (⁷⁶) LIEBIG. J. Chim. Méd. (2)-**1-194-1855**. — (⁷⁷) TH. HUSEMANN. Ar. der Pharm. (5)-**15-348-1879**. — (^{77 bis}) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. **33-1695-1900**. — (⁷⁸) SCOTT. J. Chem. Soc. **77-648-1900**. — (⁷⁹) GARNIER. I. Pharm. Ch. (5)-**12-9-1886**. — (⁸⁰) BUCHNER. Chem. Zeit. **2-417-1887**. — (⁸¹) FRÉSENIUS. Chem. Zeit. **12-1262-1888**. — (⁸²) PIRON. J. Chem. Med. (4)-**5-44-1859**. — (⁸³) GOTTHEIL. Pharm. Zeit. **46-99-1901**. — (⁸⁴) BLOXAM. Rép. Chim. pure **3-229-1861**. — (⁸⁵) MORLAND. Pharm. J. **1-1860**. — (⁸⁶) BIRD HERAPATH. Pharm. J. **4-502-1865**. — (⁸⁷) GLENARD. J. Pharm. Ch. (4)-**1-217-1865**. — (⁸⁸) POLECK et THÜMMEL. Ar. der Pharm. (5)-**22-1-1884**. — (⁸⁹) SCHOLVIEN. Apoth. Zeit. **2-92-1887**. — (⁹⁰) ENGEL et BERNARD. C. R. **122-390-1896**. — (⁹²) J. BOUGAULT. J. Pharm. Ch. (6)-**15-527-1902**. — (⁹³) BARTHE. J. Pharm. Ch. (6)-**16-52**; **15-104-1902**. — (⁹⁴) RICHARDSON. J. Soc. Chem. Ind. **21-901-1902**. — (⁹⁵) CARL PEDERSEN. C. R. des travaux des laboratoires le Carlsberg. **5-108-1902**. — (⁹⁶) THOMSON-WILLIAM. Chem. N. **86-179-1902**. — (⁹⁷) THORPE.

alimentaires ⁽¹⁰⁶⁾. Une autre cause d'introduction fréquente de l'arsenic dans l'organisme consiste dans l'emploi pour la fabrication d'objets usuels de métaux et d'alliages provenant de minerais arsenifères (fontes, fers, aciers ^(105 à 107), argent ⁽¹⁰⁸⁾, étain ⁽¹⁰⁹⁾, cuivres, laitons, bronzes ^(110 à 114), etc.). Enfin, il faut encore signaler l'usage, de moins en moins fréquent, il est vrai, de matières colorantes arsénicales dans la fabrication des papiers peints et des tentures ^(115 à 120), et l'emploi de l'anhydride arsénieux pour la conservation des peaux ⁽¹⁵⁰⁾, etc.

Historique. — Les composés de l'arsenic ont été connus dès la plus haute antiquité. Ses sulfures notamment étaient désignés sous les noms de sandaraque et d'arsenic. La première de ces désignations s'appliquait au réalgar, la seconde à l'orpiment. Les anciens connaissaient également l'acide arsénieux, et divers arsénio-sulfures métalliques. Berthelot ⁽¹⁵¹⁾ a constaté, dans son étude des alchimistes grecs, que la préparation de l'arsenic métallique était clairement indiquée dans quelques fragments attribués à Zosime. Il semble toutefois que cette opération ne fut guère connue en Occident avant Albert le Grand ⁽¹⁵²⁾ (1195-1280) qui obtint l'arsenic par la fusion d'une partie d'orpiment avec deux parties de savon. En 1755, Brandt ⁽¹⁵³⁾ donne une préparation de l'arsenic basée sur la réduction de l'anhydride arsénieux par l'huile à la température du rouge. Cette expérience se trouve mentionnée dans un mémoire dans lequel cet auteur soutenait que l'arsenic blanc était une chaux métallique. L'aspect extérieur et la densité de ce corps engagèrent peu après Bronwall ⁽¹⁵⁴⁾ à le classer parmi les métaux. Depuis, par suite de la plus grande précision apportée dans la classification des corps simples, l'arsenic a été rangé parmi les métalloïdes.

Préparation. — L'arsenic est préparé industriellement par la réduction de l'anhydride arsénieux au moyen du charbon ou encore par la décomposition du mispickel sous l'action de la chaleur. L'anhydride

J. Chem. Soc. **83**-974 et 986-1905 — ⁽⁹⁸⁾ BARTHÉLEMY. C. R. **97**-752-1885. — ⁽⁹⁹⁾ KIPPENBERGER. Z. anal. Chem. **42**-509-1903. — ⁽¹⁰⁰⁾ CHEVALLIER. J. Chim. Méd. (5)-**2**-534-1846. — ⁽¹⁰¹⁾ RAEMER et SEFATH. Z. Unters. Natur. Genuss. (5)-411-1902. — ⁽¹⁰²⁾ RITTER et CLOUET. Jahresb. **44**8-1878. — ⁽¹⁰³⁾ SCHWEISSINGER. Chem. Zeit. Rép. **2**-50-1887. — ⁽¹⁰⁴⁾ BERTHOLOT. Z. anal. Chem. **41**-11-1902. — ⁽¹⁰⁵⁾ WOHLER. J. Chim. Méd. (2)-**6**-95-1840. — ⁽¹⁰⁶⁾ CARNOT et GOUTAL. C. R. **131**-92-1900. — ⁽¹⁰⁷⁾ SCHAFHÜLTL. Ph. Mag. (5)-**17**-570-1840. — ⁽¹⁰⁸⁾ LAVINI. J. Chim. Méd. (1)-**1**-552-1825. — ⁽¹⁰⁹⁾ CHEVALLIER. J. Chim. Méd. (2)-**6**-250-1840. — ⁽¹¹⁰⁾ SEXTON. Chem. N. **45**-255-1882. — ⁽¹¹¹⁾ PATTINSON. Chem. N. **45**-456-1882. — ⁽¹¹²⁾ LOHR. C. R. **47**-126-1858. — ⁽¹¹³⁾ SPINGATIS. An. Chem. Pharm. Lieb. **181**-594-1876. — ⁽¹¹⁴⁾ GENTH. Jahresb. **64**6-1858. — ⁽¹¹⁵⁾ TAYLOR. Rép. Chim. appl. **1**-448-1858-59. — ⁽¹¹⁶⁾ RIECKER. Polyt. J. Dingler. **197**-94-1870. — ⁽¹¹⁷⁾ SPRINGMÜHL. Polyt. J. Dingler **205**-474-1872. — ⁽¹¹⁸⁾ NAGER. Chem. Centr. Bl. **4**-285-1875. — ⁽¹¹⁹⁾ GINTL. Polyt. J. Dingler **214**-425-1874. — ⁽¹²⁰⁾ VOM. Ar. der Pharm. (2)-**82**-151-1855. — ⁽¹²¹⁾ HAMBERG. B. Soc. Ch. (1)-**22**-275-1874. — ⁽¹²²⁾ FLECK. Polyt. J. Dingler **207**-446-1875. — ⁽¹²³⁾ FLECK et J. WOLF. Chem. Zeit. **11**-455-1887. — ⁽¹²⁴⁾ SANGER. Am. Chem. J. **13**-452-1891. — ⁽¹²⁵⁾ EMMERLING. Ber. Chem. Gesell. **29**-2728-1896. — ⁽¹²⁶⁾ GOSIO. Ber. Chem. Gesell. **30**-1026-1897. — ⁽¹²⁷⁾ RESSLER. Ar. der Pharm. **237**-240-1899. — ⁽¹²⁸⁾ BIGNELLI. Gazzet. ch. ital. **51**-1-58 et 75-1901. — ⁽¹²⁹⁾ CARL FISCHER. Chem. Centr. Bl. **74**-995-1905. — ⁽¹³⁰⁾ A. RICHE. J. Pharm. Ch. (6)-**3**-104-1896. — ⁽¹³¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-**13**-450-1888. — ⁽¹³²⁾ ALBERT LE GRAND. Theatrum chemicum. **4**-951. Édil. 1615. — ⁽¹³³⁾ BRANDT. Act. Acad. Upsal **3**-59-1755. — ⁽¹³⁴⁾ ROEPER. Histoire de la

arsénieux utilisé est produit accessoirement dans le grillage des minerais arsenifères de cobalt ou de nickel. Il faut encore citer, comme production industrielle de l'arsenic, le traitement des eaux mères de la préparation de la fuschine (¹³⁸ à ¹³⁸). Ces eaux-mères sont neutralisées par de la soude, puis additionnées de carbonate de calcium et de charbon de manière à former une masse solide, que l'on soumet à l'action de la chaleur.

Purification. — L'arsenic industriel n'est jamais pur; outre une petite quantité de matières fixes, il renferme toujours de l'anhydride arsénieux (¹³⁹) et parfois du sulfure d'arsenic. La présence de l'anhydride arsénieux tient à ce que ce corps, possédant une forte tension de vapeur, est partiellement volatilisé avant même d'être réduit par le charbon, au début de l'expérience. Ludwig (¹⁴⁰) avait proposé d'éliminer ces impuretés volatiles, en exagérant en quelque sorte leur volatilité par leur transformation en iodure, pour cela, il chauffait l'arsenic impur avec une petite quantité d'iode. Böttger (¹⁴¹) enlève l'acide arsénieux en traitant l'arsenic par le mélange chromique (acide sulfurique et bichromate de potassium), ou par l'hypochlorite de sodium et l'acide chlorhydrique, puis en lavant à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Le meilleur procédé de purification consiste dans la sublimation de l'arsenic brut dans un courant d'hydrogène. Pour de petites quantités, l'opération peut être faite rapidement dans un tube de verre; pour de fortes proportions, on peut utiliser des matras en verre vert chauffés au bain de limaille de fer. On peut éliminer les premières vapeurs produites en surchauffant légèrement les parois du vase, de façon à chasser, dans un rapide courant d'hydrogène, l'humidité et aussi une petite quantité d'anhydride arsénieux non réduit. Enfin, on peut obtenir de l'arsenic pur en réduisant, par l'hydrogène ou par le carbone, un composé oxygéné pur de l'arsenic : anhydride arsénieux, arséniate, etc.

Formation. — L'arsenic peut aisément être isolé de ses combinaisons par les méthodes générales suivantes :

1° Électrolyse [Riche (¹⁴²), Moissan (¹⁴⁴)].

2° Réduction par voie sèche de l'anhydride arsénieux, de l'anhydride arsénique, d'un arsénite ou d'un arséniate. Les réducteurs peuvent être très variés (hydrogène, carbone, carbure de calcium (¹⁴³), cyanure de potassium, etc.).

3° Réduction par voie humide, par exemple, action d'une solution de chlorure stanneux sur une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux (Bettendorf) (¹⁴⁶).

4° Décomposition de l'hydrogène arsénié par la chaleur.

Chimie 2-455-1866. — (¹³³) TAROURIN et LEMAIRE. B. Soc. Ch. (2)-6-254-1866. — (¹³⁶) RANDU. B. Soc. Ch. (2)-6-254-1866. — (¹³⁷) CL. WINKLER. Chem. Centr. Bl. 7-651-1877 — (¹³⁸) BRUNMEYER. Polyt. J. Dingler 179-388-1866. — (¹³⁹) BETTE. An. Chem. Pharm. Lieb. 33-355-1840. — (¹⁴⁰) LUDWIG. Ar. der Pharm. (2)-97-25-1859. — (¹⁴¹) BÖTTGER. J. prakt. Chem. (2)-2-154-1870. — (¹⁴²) RICHE. An. Ch. Ph. (5)-13-525-1878. — (¹⁴⁴) MOISSAN. C. R. 99-874-1884. — (¹⁴³) TARUGI. Gazzet. ch. ital. 29-500-1890. — (¹⁴⁶) BETTENDORFF. Z. für Chem.

Propriétés physiques. — 1° **Arsenic solide.** — L'arsenic est un solide d'un gris d'acier d'un bel éclat métallique. Il cristallise facilement par sublimation. Par volatilisation lente, il donne des rhomboédres aigus^(147 à 149). Il est isomorphe avec le tellure et l'antimoine (Mitscherlich)⁽¹⁵⁰⁾. Les cristaux artificiels d'arsenic sont identiques aux cristaux naturels, que l'on avait longtemps cru octaédriques et isomorphes avec le soufre^(151 à 154). Zepharowich⁽¹⁵⁵⁾ a rencontré à Joachimsthal (Bohême) de l'arsenic natif en courtes aiguilles très minces.

Les nombres, donnés pour la densité de l'arsenic par les différents auteurs, sont peu concordants. On relève les résultats suivants : 5,76 (Brisson)⁽¹⁵⁶⁾, 5,959 (Guibourt)⁽¹⁵⁷⁾, 5,6281 (Karsten)⁽¹⁵⁸⁾, 5,672 (Hera-path)⁽¹⁵⁹⁾, 5,726, 5,727 et 5,728 à 14° (Bettendorff)⁽¹⁶⁰⁾, 5,707 à 19° (Dunnington et Adger)⁽¹⁶¹⁾.

Le coefficient de dilatation linéaire a été déterminé par Fizeau⁽¹⁶²⁾. A $14^{\circ} \alpha = 0,000\ 005\ 59$. La variation du coefficient, pour 1° est : $\frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} = 4,52$.

L'allongement de l'unité de longueur calculé de 0° à 100° est 0,000 602.

La chaleur spécifique est 0,0814 d'après Regnault⁽¹⁶³⁾ et 0,085 d'après Bettendorff et Wullner⁽¹⁶⁴⁾, ce qui donne respectivement 6,71 et 6,225 comme chaleur atomique.

2° **Arsenic liquide.** — L'arsenic ne fond pas sous la pression ordinaire, il passe directement de l'état solide à l'état gazeux. Chauffé dans un tube de verre peu fusible, il peut prendre l'état liquide, grâce à la pression exercée par sa propre vapeur. Le tube de verre doit être placé dans un tube de fer muni d'un bouchon à vis. L'espace, compris entre les deux tubes, est rempli de sable fin, de façon à empêcher la déformation du tube de verre (Landolt)⁽¹⁶⁵⁾. Mallet⁽¹⁶⁶⁾ a trouvé que le point de fusion de l'arsenic est compris entre le point de fusion de l'antimoine et celui de l'argent. La densité de l'arsenic fondu est 5,709 à 19°.

3° **Arsenic gazeux.** — Sous l'action de la chaleur, l'arsenic émet des vapeurs qui se condensent en prenant l'état solide. D'après Conechy⁽¹⁶⁷⁾ cette sublimation se produirait vers 449°-450° température intermédiaire entre le point de fusion de l'iode de zinc (443°) et celui du chlorure d'argent (457°). Engel avait constaté déjà qu'il n'y avait pas de sublimation apparente au-dessous de 560°⁽²²⁶⁾.

La densité de vapeur de l'arsenic a fait l'objet de nombreuses détermi-

5-492-1870. — ⁽¹⁴⁷⁾ BREITHAUPF. J. prakt. Chem. 4-249-1855. — ⁽¹⁴⁸⁾ G. ROSE. Jahresh. 15-1849. — ⁽¹⁴⁹⁾ A. DE SCHULTEN. B. Soc. Min. 26-117-1905. — ⁽¹⁵⁰⁾ MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (2)-24-270-1825. — ⁽¹⁵¹⁾ ELSNER. J. prakt. Chem. 22-544-1841. — ⁽¹⁵²⁾ KOBELL. J. prakt. Chem. 33-405-1844. — ⁽¹⁵³⁾ FRANKENHEIM. System der Krystalle 28. — ⁽¹⁵⁴⁾ J. COOK. Am. J. Sc. (2)-34-192-1861. — ⁽¹⁵⁵⁾ ZEPHAROVICH. Sitz. Akad. Wien. (2)-74-272-1875. — ⁽¹⁵⁶⁾ BRISSON. Pesanteur spécifique des corps. Paris 1787. — ⁽¹⁵⁷⁾ GUIBOURT. J. Ch. Méd. (2)-55-106-1826. — ⁽¹⁵⁸⁾ KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweiz 65-594-1852. — ⁽¹⁵⁹⁾ HERAPATH. Ph. Mag. 64-521-1824. — ⁽¹⁶⁰⁾ BETTENDORFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-110 1867. — ⁽¹⁶¹⁾ DUNNINGTON et ADGER. Chem. N. 26-97-1872. — ⁽¹⁶²⁾ FIZEAU. C. R. 68-1125-1869. — ⁽¹⁶³⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-73-59-1840. — ⁽¹⁶⁴⁾ BETTENDORFF et WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 133-205-1868. — ⁽¹⁶⁵⁾ LANDOLT. Jahresh. 182-1859. — ⁽¹⁶⁶⁾ MALLET. Chem. N. 26-97-1872. — ⁽¹⁶⁷⁾ CONECHY.

nations (¹⁶⁸ à ¹⁷⁴). Elle est voisine de 10,58 vers 600°, c'est-à-dire que le poids moléculaire correspond à As⁴. Elle décroît à mesure que la température s'élève pour se rapprocher au rouge blanc de la valeur 5,2 correspondant à As² (V. Meyer et Mensching) (¹⁷²), (Meyer et Biltz) (¹⁷⁵). H. Biltz (¹⁷⁴) a trouvé 5,4 à 1700°. La chaleur de volatilisation calculée par De Forcrand (¹⁷³) serait 5158^{cal}. Pour Le Roux (¹⁷⁶), qui a déterminé l'indice de réfraction de la vapeur d'arsenic (1,00114) cette vapeur serait jaune, alors que Schuller (¹⁷⁷) la considère comme incolore. Enfin, à 200° dans l'oxygène dilué, la vapeur d'arsenic est phosphorescente (Joubert) (¹⁷⁸).

Le spectre de l'arsenic a été étudié par Thalèn qui a observé le spectre d'étincelle de son chlorure. Il faut encore citer les déterminations de Kirchhoff (¹⁸⁰), Huggins (¹⁸¹), Huntington (¹⁸²), Hartley et Adeney (¹⁸³), Ciamician (¹⁸⁴).

La réfraction atomique est de 20, 22 d'après Gladstone et 15,4 suivant Haagen.

Propriétés chimiques. — 1° Action des métalloïdes et des métaux. — L'arsenic ne se combine pas directement à l'hydrogène. Ses composés hydrogénés sont en effet fortement endothermiques.

À la température ordinaire, l'arsenic s'enflamme dans le gaz fluor. Il se produit un liquide fumant incolore présentant les caractères du trifluorure d'arsenic. Toutefois, l'action de l'eau donne une solution possédant les propriétés de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique, ce qui semble indiquer l'existence d'un composé plus riche en fluor (Moissan) (¹⁸⁷). Avec le chlore, la réaction a lieu également à froid avec production d'une flamme blafarde, il se forme du trichlorure d'arsenic. La combinaison avec le brome et l'iode s'effectue également avec la plus grande facilité.

L'arsenic ne s'oxyde pas dans l'air ou l'oxygène sec à la température ordinaire mais, au rouge, la combustion se produit avec une flamme violacée et formation de vapeurs blanches d'anhydride arsénieux. Pendant la combustion de l'arsenic, il se dégage une odeur alliécée caractéristique, attribuable, vraisemblablement, à la formation d'une petite quantité d'un sous-oxyde, bien que jusqu'ici l'existence d'un semblable composé n'ait pu être démontrée. En présence de l'air ou de l'oxygène humide et si l'arsenic est finement pulvérisé, l'oxydation se produit assez rapidement à froid; ce corps prend une couleur plus fon-

Chem. N. 41-189-1880. — (¹⁶⁸) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (2)-55-5-1853. — (¹⁶⁹) BINEAU, C. R. 49-799-1859. — (¹⁷⁰) H. DEVILLE et TROOST. C. R. 56-891-1863. — (¹⁷²) MENSCHING et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 20-1855-1887. — (¹⁷⁵) BILTZ et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 22-725-1889. — (¹⁷⁴) BILTZ. Z. ph. Chem. 19-585-1896. — (¹⁷³) DE FORCRAND. C. R. 133-517-1901. — (¹⁷⁶) LE ROUX. An. Ch. Ph. (5)-64-415-1861. — (¹⁷⁷) SCHULLER. Chem. Zeit. 12-271-1888. — (¹⁷⁸) JOUBERT. C. R. 78-1855-1874. — (¹⁷⁹) THALÈN. An. Ph. Ch. (4)-18-244-1869. — (¹⁸⁰) KIRCHHOFF. Sitz. preuss. Akad. 1861. — (¹⁸¹) HUGGINS. Ph. T. Roy. Soc. 159-1864. — (¹⁸²) HUNTINGTON. Am. J. Sc. (5)-22-214-1881. — (¹⁸³) HARTLEY et ADENEY. Ph. T. Roy. Soc. 124-1884. — (¹⁸⁴) CIAMICIAN. Sitz. Akad. Wien. 2-867-1878. — (¹⁸⁵) GLADSTONE. Proc. Roy. Soc. 16-459-1868; 18-49-1870. — (¹⁸⁶) HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — (¹⁸⁷) MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-12-522-1887. — (¹⁸⁸) T. PANZER. Chem. Centr. Bl. II-821-1906. — (¹⁸⁹) LE-

cée, se ternit et l'on constate la production d'acide arsénieux. D'après Panzer⁽¹⁸⁸⁾, la lumière influe sur cette oxydation.

Le soufre, le sélénium et le tellure s'unissent aussi directement à l'arsenic; il en est de même pour le phosphore, l'antimoine et le bismuth, tandis que l'azote, le bore, le silicium et le carbone sont sans action.

L'arsenic se combine très facilement avec les métaux. Il se forme rarement, dans ces combinaisons directes, des composés définis, mais, le plus souvent, un mélange de plusieurs composés ou une solution de ces composés dans un excès du métal ou du métalloïde. Ce fait s'observe dans l'action de l'arsenic sur les métaux alcalins, action qui se produit avec dégagement de chaleur. En opérant avec un grand excès de métal, on peut séparer, par l'emploi de l'ammoniac liquéfié qui dissout le métal alcalin, un arséniure défini et cristallisé (Lebeau)⁽¹⁸⁹⁾. Hugot⁽¹⁹⁰⁾ a obtenu les composés à l'état amorphe par l'action de l'arsenic sur le métal ammonium.

Bien que les arséniures alcalino-terreux aient pu être préparés (Lebeau)⁽¹⁹¹⁾, seule l'action du calcium sur l'arsenic a été observée. Moissan⁽¹⁹²⁾ a montré que l'arsenic s'unissait directement au calcium avec incandescence; l'étude de cette réaction a permis à Lebeau⁽¹⁹³⁾ de préparer l'arséniure As^2Ca^5 .

On a pu obtenir un très grand nombre de composés binaires de l'arsenic avec les métaux par l'union directe du métalloïde ou de sa vapeur avec le métal (Descamps)⁽¹⁹⁴⁾. Granger⁽¹⁹⁵⁾ a préparé ainsi le composé As^2Cu^5 et As^2Cd^5 . Stead⁽¹⁹⁶⁾ a isolé l'arséniure d'étain As^2Sn^5 . Enfin Spring⁽¹⁹⁷⁾, dans des expériences intéressantes, a réalisé, sous l'influence seule de la pression, la combinaison de l'arsenic avec le zinc, le plomb, l'étain, l'argent, le cuivre et le cadmium.

2° Action des composés. — Les gaz acide fluorhydrique et bromhydrique sont sans action sur l'arsenic à l'abri de l'oxygène. Les acides bromhydrique et iodhydrique réagissent à cause de leur dissociation plus facile, ils se comportent alors comme les corps simples eux-mêmes.

L'eau, bien exempte d'oxygène, n'altère pas l'arsenic, mais si l'on abandonne à l'air l'arsenic humide ou placé sous une couche d'eau, l'oxydation se produit lentement et de l'acide arsénieux entre en solution^(198 et 200). Si l'on fait passer un courant d'air sur de l'arsenic ainsi recouvert d'eau on constate facilement, une coloration du liquide en jaune par l'hydrogène sulfuré, après 10 à 15 minutes (Orfila)⁽²⁰¹⁾. En maintenant dans un tube fortement chauffé de la vapeur d'arsenic et de la vapeur d'eau, Regnault⁽²⁰²⁾ a constaté seulement la formation d'une très petite quantité d'hydrogène, formation attribuable à la présence d'une trace d'impureté.

L'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié et l'hydrogène telluré attaquent

BEAU, B. Soc. Ch. (5)-23-250-1900. — ⁽¹⁹⁰⁾ HUGOT, C. R. 127-555-1898; 129-605-1899. — ⁽¹⁹¹⁾ LEBEAU, An. Ch. Ph. (7)-25-470-1902. — ⁽¹⁹²⁾ MOISSAN, C. R. 127-584-1898. — ⁽¹⁹³⁾ LEBEAU, C. R. 128-95-1899. — ⁽¹⁹⁴⁾ DESCAMPS, C. R. 86-1022-1878. — ⁽¹⁹⁵⁾ GRANGER, C. R. 136-1597-1905 et 138-574-1904. — ⁽¹⁹⁶⁾ STEAD, J. Soc. Chem. Ind. 16-200-1897. — ⁽¹⁹⁷⁾ SPRING, B. Ac. Belg. (5)-5-229-1885. — ⁽¹⁹⁸⁾ BOULLAY, J. Pharm. Ch. (5)-13-455-1827. — ⁽²⁰⁰⁾ BÜCHNER, J. Pharm. Ch. 2-421-1842. — ⁽²⁰¹⁾ ORFILA, J. Chim. Méd. (1)-6-4-

l'arsenic avec facilité. L'arsenic n'est pas attaqué par le gaz ammoniac, ni dissous par ce gaz liquéfié.

L'arsenic réagit sur quelques dérivés halogénés des métalloïdes. Le chlorure de soufre fournit du trichlorure d'arsenic et du sulfure d'arsenic ou du soufre. L'acide chlorosulfurique et le chlorure de sulfuryle réagissent également en donnant de l'anhydride sulfureux et du trichlorure d'arsenic (Heumann et Kœchlin)⁽²⁰⁵⁾. Le pentachlorure de phosphore est transformé en trichlorure en fournissant du chlorure d'arsenic. Avec l'oxychlorure de phosphore la réaction est plus complexe, et en même temps que du trichlorure d'arsenic prend naissance, il se forme du chlorure de pyrophosphoryle. $P^2O^5 Cl^4$ (Reinitzer et Goldschmidt)⁽²⁰⁴⁾.

Le trifluorure de phosphore n'a pas d'action sur l'arsenic. Ce dernier corps se volatilise dans le gaz trifluorure de phosphore sans altération (Moissan)⁽²⁰³⁾. Dans l'hexafluorure de soufre, ce métalloïde distille également sans réagir. Il se comporte de la même façon dans le fluorure de sulfuryle (Moissan et Lebeau)⁽²⁰⁶⁾. Le fluorure d'iode au contraire attaque l'arsenic avec énergie en donnant du fluorure et de l'iode d'arsenic (Moissan)⁽²⁰⁷⁾. L'iodeure de cyanogène, chauffé en tube scellé, réagit déjà, à froid, sur l'arsenic pulvérisé, en donnant de l'iodeure et du cyanure d'arsenic (Guenez)⁽²⁰⁸⁾.

L'arsenic se comporte comme un réducteur vis-à-vis de quelques composés oxygénés des métaux et des métalloïdes. Il réduit l'anhydride phosphoreux (Krafft et Neumann)⁽²⁰⁹⁾, l'anhydride vanadique (Ditte)⁽²¹⁰⁾ et un certain nombre d'oxydes métalliques (Böttger⁽²¹¹⁾, Slater)⁽²¹²⁾. L'arsenic déplace l'antimoine de l'antimoniure de lithium (Lebeau)⁽²¹³⁾. Il réagit également sur la siliciure de lithium (Moissan)⁽²¹⁴⁾. Avec l'hydrure de césium, légèrement chauffé, il fournit un composé d'une belle couleur rouge (Moissan)^(214 a).

Parmi les acides minéraux, l'acide azotique est celui qui attaque le plus facilement l'arsenic, en l'oxydant complètement et le transformant en acide arsénique; avec l'acide étendu, l'attaque est lente et il peut y avoir réduction de l'acide azotique avec formation d'ammoniaque (Personne)⁽²¹⁵⁾. A l'abri de l'air, la solution d'acide chlorhydrique est sans action. L'acide sulfurique concentré est réduit (Adie)⁽²¹⁶⁾. Une solution de gaz sulfureux, chauffé en tube scellé à 200° avec de l'arsenic, donne de l'acide arsénieux, de l'acide sulfurique et du soufre (Geitner)⁽²¹⁷⁾. Dans l'acide azothydrique, l'arsenic se dissout en donnant un résidu exempt

1850. — ⁽²⁰²⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-62-564-1856. — ⁽²⁰⁵⁾ HEUMANN et KÖEHLIN. *Ber. Chem. Gesell.* 15-418 et 1756-1882. — ⁽²⁰⁴⁾ REINITZER et GOLDSCHMIDT. *Ber. Chem. Gesell.* 13-850-1880. — ⁽²⁰³⁾ MOISSAN. *An. Ch. Ph.* (6)-6-456-1885. — ⁽²⁰⁶⁾ MOISSAN et LEBEAU. *B. Soc. Ch.* (5)-27-250-1902. — ⁽²⁰⁷⁾ MOISSAN. *C. R.* 135-565-1902. — ⁽²⁰⁸⁾ GUENEZ. *C. R.* 114-1186-1892. — ⁽²⁰⁹⁾ KRAFFT et NEUMANN. *Ber. Chem. Gesell.* 34-565-1901. — ⁽²¹⁰⁾ DITTE. *An. Ch. Ph.* (6)-13-199-1888. — ⁽²¹¹⁾ BÖTTGER. *Polyt. J. Dingler* 206-155-1872. — ⁽²¹²⁾ SLATER. *J. prakt. Chem.* 60-247-1853. — ⁽²¹³⁾ LEBEAU. *B. Soc. Ch.* (5)-27-259-1902. — ⁽²¹⁴⁾ MOISSAN. *B. Soc. Ch.* (3)-27-1205-1902. — ^(214 a) MOISSAN. *B. R.* 126-589-1905. — ⁽²¹⁵⁾ PERSONNE. *B. Soc. Ch.* (1)-4-165-1864. — ⁽²¹⁶⁾ ADIE. *Proc. Chem. Soc.* 15-153-1899. — ⁽²¹⁷⁾ GEITNER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 129-550-1864. — ⁽²¹⁸⁾ CUR-

d'azote, formé entièrement d'anhydride arsénieux (Curtius et Darapsky)⁽²¹⁸⁾.

Les solutions étendues de potasse ou de soude attaquent lentement l'arsenic, cette oxydation est plus rapide à la lumière rouge qu'à la lumière violette d'après Chastaing⁽²¹⁹⁾. Avec les hydrates alcalins fondus, il y a production d'hydrogène, d'arséniate et d'arséniure alcalins [Gehlen⁽²²⁰⁾, Soubeiran⁽²²¹⁾]. L'arsenic est facilement oxydé par les nitrates alcalins en fusion, et par beaucoup d'autres sels oxygénés; mélangé avec le chlorate de potassium il détone sous le choc (Fourcroy et Vauquelin)⁽²²²⁾.

Propriétés physiologiques. — L'arsenic pur, non oxydé superficiellement, paraît ne pas avoir d'influence sensible sur l'organisme.

États allotropiques. — Dans son mémoire sur l'allotropie de quelques corps simples et sur l'isomérisation de leurs combinaisons, Berzélius⁽²²³⁾ (1844) signale deux modifications de l'arsenic qui se produisent quand on sublime l'arsenic dans un courant gazeux. À côté de cristaux rhomboédriques, on observe une masse vitreuse, amorphe, de couleur noire. La première variété ou variété $As\alpha$ est plus oxydable; elle fixe l'oxygène déjà à 40°, tandis que la seconde qu'il appelle $As\beta$ ne s'oxyde qu'au-dessus de 80°. En 1865, Hittorf⁽²²⁴⁾ trouva comme densité pour l'arsenic amorphe compact 4,69 à 17°, et pour la partie pulvérulente 4,72. Deux ans plus tard, Bettendorff⁽²²⁵⁾ reprit l'étude de cette question et montra que l'arsenic β de Berzélius, ou variété vitreuse, prend toujours naissance, quand on refroidit la vapeur à 210°-220°. Il se dépose, à côté de l'arsenic cristallin, dans la sublimation de l'arsenic dans un courant d'hydrogène. Cet arsenic dont la densité est 4,740-4,716 se transforme à 560° en arsenic cristallin et la densité devient 5,72. Il observa, en outre, la formation, dans le tube où se produisait la distillation, d'une vapeur jaune déposant une poudre jaunâtre devenant rapidement grise. Cette dernière modification pulvérulente, qu'il représente par $As\lambda$, est composée de vésicules microscopiques rappelant la fleur de soufre. La densité est 4,71 et elle est très attaquable par l'acide azotique faible. À 558°, cette variété reprend aussi l'état cristallin. Quant à la matière jaune, Bettendorff la considère comme un autre état allotropique de l'arsenic, mais il n'a pu l'étudier à cause de la rapidité de sa transformation. D'après Bettendorff, il existerait donc au moins 4 variétés d'arsenic :

- 1° L'arsenic cristallin ($As\alpha$ de Berzélius);
- 2° L'arsenic amorphe vitreux noir ($As\beta$ de Berzélius);
- 3° L'arsenic amorphe gris pulvérulent ($As\gamma$ de Bettendorff);
- 4° L'arsenic jaune non isolé (Bettendorff).

TIUS et DARAPSKY. *J. prakt. Chem.* **61**-410-1901. — ⁽²¹⁹⁾ CHASTAING. *An. Ch. Ph.* (5)-**41**-169-1877. — ⁽²²⁰⁾ GEHLEN. *An. Ch. Ph.* (2)-**3**-155-1816. — ⁽²²¹⁾ SOUBEIRAN. *An. Ch. Ph.* (2)-**23**-207-1823 et **43**-407-1850. — ⁽²²²⁾ FOURCROY et VAUQUELIN. *An. Ch.* (1)-**24**-257-1797. — ⁽²²³⁾ BERZÉLIUS. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **49**-255-1844. — ⁽²²⁴⁾ HITTORF. *An. Ph. Chem. Pogg.* **126**-218-1865. — ⁽²²⁵⁾ BETTENDORFF. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **144**-110-

En 1885, Engel⁽²²⁶⁾ étudie de nouveau les états allotropiques de l'arsenic. Il identifie avec la variété amorphe $As\beta$ la variété $As\gamma$ et aussi les précipités d'arsenic que l'on obtient par réduction de l'acide arsénieux au moyen du chlorure stanneux, de l'acide hypophosphoreux, du cuivre, de l'électrolyse, etc. Toutes ces diverses espèces d'arsenic ont une densité comprise entre 4,6 et 4,7, leurs propriétés chimiques ne différant que par suite d'une plus ou moins grande division. Enfin, la coloration jaune ne serait due qu'à la vapeur d'arsenic. Engel n'admet donc plus que deux sortes d'arsenic, l'arsenic cristallisé de densité 5,7 et l'arsenic amorphe de densité 4,6 à 4,7. Le premier ne se sublime pas dans le vide à 560°, tandis que, pour le second, la sublimation commence à 260°. Il compare l'arsenic amorphe au phosphore blanc et l'arsenic cristallisé au phosphore rouge⁽²²⁷⁾. Geuther⁽²²⁸⁾, en 1887, considéra comme une nouvelle variété, l'arsenic amorphe qui se produit lorsque l'on décompose par l'eau un mélange de trois parties de trichlorure de phosphore et de deux parties de trichlorure d'arsenic. Cet arsenic aurait une densité de 5,7 à 15°.

L'année suivante, Engel⁽²²⁹⁾ démontra que les conclusions de Geuther étaient erronées et que la densité, trouvée par ce savant, était beaucoup trop faible. Il attribue ces divergences à l'impureté du produit et notamment à la présence d'anhydride arsénieux. Berthelot et Engel⁽²³⁰⁾ ont mesuré la chaleur dégagée dans la transformation des deux variétés d'arsenic en acide arsenique sous l'influence de l'action simultanée du brome et de l'eau. Ils ont trouvé des nombres très voisins, présentant cependant des relations du même ordre que celles qui existent entre les chaleurs de combustion respectives du graphite et du diamant.

A côté de ces deux modifications, dont l'existence ne saurait être discutée, est venue se placer une troisième variété : l'arsenic jaune, dont les principales propriétés sont aujourd'hui bien connues. Cet arsenic jaune se produit lorsque l'on refroidit brusquement au-dessous de 0° les vapeurs d'arsenic. Son existence, depuis longtemps affirmée par divers auteurs^(231 à 237), avait été mise en doute, car on n'avait pu l'isoler d'une façon indiscutable. Rappelons que Bettendorff⁽²²⁵⁾, qui, l'un des premiers, l'avait signalé, avait reculé devant cette difficulté.

G. Linck⁽²³⁸⁾ le prépare en distillant vivement une petite quantité d'arsenic ordinaire, en ayant soin d'entraîner les vapeurs par un courant de gaz carbonique, dans une partie du tube refroidi au-dessous de 0° et placée dans l'obscurité. Les vapeurs incolores d'arsenic se condensent en une poudre jaune.

1867. — ⁽²²⁶⁾ ENGEL. C. R. **96**-497-1885. — ⁽²²⁷⁾ ENGEL. C. R. **96**-1514-1885. — ⁽²²⁸⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. **240**-208-1887. — ⁽²²⁹⁾ ENGEL. B. Soc. Ch. (2)-**50**-194-1888; (5)-**13**-721-1895. — ⁽²³⁰⁾ BERTHELOT et ENGEL. An. Ch. Ph. (6)-**21**-285-1890. — ⁽²³¹⁾ ELSNER. J. prakt. Chem. **22**-544-1844. — ⁽²³²⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **76**-75-1840. — ⁽²³³⁾ COOKE. Am. J. Sc. (2)-**31**-91-1814. — ⁽²³⁴⁾ SCHULLER. An. Ch. Chem. Wiedm. **18**-521-1885; Math. und Naturw. Ber. Ungarn. **6**-94-1889. — ⁽²³⁵⁾ PETERSEN. Z. ph. Chem. **8**-601-1891. — ⁽²³⁶⁾ RETGENS. Z. anorg. Chem. **4**-405-1895; **6**-517-1894. — ⁽²³⁷⁾ MAC LEOD. Chem. N. **70**-159-1894. — ⁽²³⁸⁾ LINCK. Ber. Chem. Gesell. **32**-888-1899; **33**-2284-1900. — ⁽²³⁹⁾ ERDMANN et UNRUH

Erdmann et Unruh⁽²⁵⁰⁾ chauffent l'arsenic au-dessus de 560° dans un tube d'aluminium à la pression ordinaire et entraînent les vapeurs par l'acide carbonique. Ces vapeurs sont condensées en présence de sulfure de carbone maintenu à 0°, l'arsenic jaune reste en solution. Pour refroidir la vapeur aussi rapidement que possible; on la mélange, dès la sortie du tube avec de l'anhydride carbonique refroidi à — 20°. L'arsenic jaune a pu être isolé de sa solution sulfocarbonique par concentration à 15°-20° et refroidissement à — 70° dans le mélange d'anhydride carbonique et d'éther.

La densité de l'arsenic jaune n'a pu être déterminée. Il cristallise dans le système cubique. Il ne se conserve qu'à l'abri de la lumière et à une température inférieure à — 65°. A — 60° il est déjà partiellement transformé en arsenic brun.

La solubilité, dans le sulfure de carbone, est assez notable. Elle est de 11 gr. pour 100^{cm3} de sulfure de carbone à + 46°; elle décroît avec la température et s'annule vers — 85°. La benzine et l'éther en dissolvent une petite quantité.

La solution sulfo-carbonique d'arsenic jaune laisse déposer lentement un précipité de couleur rouge adhérent aux parois du vase qui, d'après Erdmann et Unruh, serait une autre variété d'arsenic.

Le poids moléculaire de l'arsenic jaune correspond d'après ces mêmes auteurs à As⁴.

Caractères et analyse. — L'arsenic est facile à caractériser par la propriété qu'il possède de se volatiliser dans un gaz inerte en donnant un anneau miroitant. Cet anneau d'arsenic se déplace aisément quand on le chauffe. Il est soluble dans les hypochlorites alcalins, et dans l'acide azotique. La solution, obtenue avec ce dernier réactif évaporée à sec, fournit avec l'azotate d'argent en solution neutre une coloration rouge brique due à la formation d'arséniate d'argent. Chauffé avec une trace d'iode, cet anneau donne des cristaux microscopiques hexagonaux d'iodure, d'un jaune orange.

Poids atomique. — Le poids atomique de l'arsenic a été déterminé pour la première fois d'une façon assez précise par Berzélius⁽²⁵⁰⁾, en 1840; il utilisa l'action du soufre sur l'anhydride arsénieux et donna le nombre 75,02. En 1845, Pelouze⁽²⁵¹⁾ fit l'analyse du chlorure d'arsenic purifié en y dosant le chlore par le procédé volumétrique de Gay-Lussac; il trouva, pour poids atomique, 75,00. L'analyse du chlorure d'arsenic faite de nouveau par Dumas⁽²⁵²⁾, en 1859, le conduisit au nombre 74,95. La même année, Wallace⁽²⁵³⁾ déduisait de la composition du bromure d'arsenic le nombre 74,229. Kessler⁽²⁵⁴⁾, en 1861, employait l'oxydation de l'anhydride arsénieux par le chlorate de potassium et

Z. anorg. Chem. **32**-457-1902. — ⁽²⁵⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-**5**-174-1817. — ⁽²⁵¹⁾ PELOUZE. C. R. **20**-1047-1845. — ⁽²⁵²⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-**55**-174-1859. — ⁽²⁵³⁾ WALLACE. Ph. Mag. (4)-**18**-279-1859. — ⁽²⁵⁴⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **113**-154-1861. — ⁽²⁵⁵⁾ CLARKE.

adoptait la valeur 75,15. Clarke⁽²⁴⁵⁾, dans son ouvrage sur les poids atomiques admettait, en 1882, pour As le nombre 75,9, et V. der Plaats⁽²⁴⁶⁾, en se servant des déterminations de Stass, calculait le poids atomique de l'arsenic qu'il trouvait égal à $75 \pm 0,5$. De nouvelles expériences furent faites, en 1896, par Hibbs⁽²⁴⁷⁾, qui utilisait l'action du gaz chlorhydrique sur l'arséniate de sodium à une température bien inférieure au point de fusion de ce sel. Enfin, plus récemment, Clarence Ebaugh⁽²⁴⁸⁾ fit une série de déterminations comprenant :

1°	Transformation de l'arséniate d'argent en chlorure	(Valeur moyenne As = 75,004).
2°	— — — — — en argent	(Valeur moyenne As = 74,975).
3°	— — — — — de l'arséniate de plomb en chlorure	(Valeur moyenne As = 75,022).
4°	— — — — — en bromure	(Valeur moyenne As = 75,004).

La valeur moyenne déduite de ces différentes expériences est 75,008, nombre très voisin de celui actuellement adopté : $\text{As} = 75$.

Valence. — L'arsenic est le plus souvent tri ou pentavalent : cependant, il paraît être heptavalent dans quelques composés organiques.

Usages. — L'arsenic a peu d'usages. On l'utilise pour la destruction des insectes sous forme de poudre généralement appliquée à la surface de feuilles de papier. Ces dernières, légèrement humectées d'eau, sont abandonnées à l'air ; l'arsenic s'oxyde superficiellement et la petite quantité d'acide arsénieux produite est suffisante pour jouer son rôle destructeur. L'arsenic est, en outre, employé en petite quantité pour la fabrication du plomb de chasse.

Combinaisons de l'arsenic et de l'hydrogène.

On connaît deux hydrures d'arsenic, un hydrure solide AsH dont l'étude est encore fort incomplète, et l'hydrure gazeux ou hydrogène arsénic AsH_3 . Ces composés n'ont pas été rencontrés dans la nature.

HYDRURE SOLIDE D'ARSENIC $\text{AsH} = 76,01$ (As : 98,67 ; H : 1,32)

L'existence de cet hydrure paraît avoir été observée pour la première fois par Davy⁽²⁴⁹⁾ et par Gay-Lussac et Thénard⁽²⁵⁰⁾. Il semble se produire dans un assez grand nombre de réactions, mais jusqu'ici aucune n'a pu fournir un véritable procédé de préparation.

Formation. — 1° *Par électrolyse.*

Par l'électrolyse de l'eau, en utilisant une électrode négative constituée par un fragment d'arsenic, Davy⁽²⁴⁹⁾ avait observé la production d'hydrure solide. Magnus⁽²⁵¹⁾ ne put en obtenir qu'une très petite quantité et Soubeiran⁽²⁵²⁾ ne réussit point à en préparer par ce moyen. Par contre, Olszewski⁽²⁵³⁾, en décomposant par le courant électrique une solu-

Atomic. Weigh. Washington 188-1882. — ⁽²⁴⁶⁾ V. DER PLAATS. *AN. CH. PH.* (6)-7-499-1886. — ⁽²⁴⁷⁾ HIBBS. *B. SOC. CH.* (3)-18-615-1897. — ⁽²⁴⁸⁾ CLARENCE EBAUGH. *J. AM. CHEM. SOC.* 24-489-1902. — ⁽²⁴⁹⁾ DAVY. *Phil. Trans.* 51-1810. — ⁽²⁵⁰⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. *Recherches physico-chimiques* 1-252-1811. — ⁽²⁵¹⁾ MAGNUS. *AN. PH. CHEM. POGG.* 17-526-1829. — ⁽²⁵²⁾ SOUBEIRAN. *AN. CH. PH.* (2)-43-407-1850. — ⁽²⁵³⁾ OLSZEWSKI. *Ar. der Pharm.* (3)-13-565-1878. —

tion aqueuse d'acide arsénieux avec des électrodes en platine, constata la formation d'hydrure solide.

2° *En décomposant par l'eau ou les acides certains arséniures métalliques.*

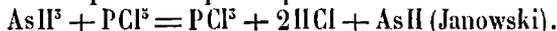
L'action de l'eau sur les arséniures alcalins fournit, en même temps que l'hydrogène arsénié gazeux, de l'hydrogène solide sous forme de flocons bruns (Gay-Lussac et Thénard)⁽²⁵⁰⁾, mais, d'après Janowski⁽²⁵⁴⁾, le produit, ainsi préparé, ne serait qu'un mélange, si l'on n'a soin de prendre de l'arséniure de sodium à peu près pur.

L'attaque des alliages de zinc et d'arsenic, par l'acide chlorhydrique, donne également de l'hydrogène arsénié gazeux et une matière insoluble de couleur foncée, mais, ici encore, il semble se former un mélange d'arsenic et d'hydrure solide⁽²⁵⁵⁻²⁵⁶⁾. Blondlot⁽²⁵⁷⁾ a constaté la formation d'un composé dont la teneur en hydrogène correspondait sensiblement à As^2H dans l'attaque du zinc par l'acide sulfurique en présence d'acide nitrique. Il est possible que l'on se trouve encore ici en présence d'un mélange.

3° *Par destruction incomplète de l'hydrogène arsénié AsH^3 .*

Gay-Lussac et Thénard⁽²⁵⁰⁾ avaient indiqué la formation d'hydrure solide dans la décomposition incomplète de l'hydrogène arsénié par le chlore. D'après Wiederhold⁽²⁵⁵⁾, la matière brune, ainsi produite, serait un mélange d'arsenic et d'hydrure. Berzélius⁽²⁵⁸⁾ la considère comme de l'arsenic très divisé exempt d'hydrogène. Suivant Brunn⁽²⁵⁹⁾, l'hydrure gazeux donne lentement, en présence d'un peu d'air, de l'hydrure solide. On peut encore rapprocher de ces modes de formation la décomposition de l'hydrogène arsénié par l'effluve (Ogier) et par la chaleur (Retgers)⁽²⁵⁹⁾.

Enfin Janowski⁽²⁶¹⁾, en traitant ce dernier gaz par le pentachlorure de phosphore, a obtenu un produit répondant sensiblement à la formule AsH , c'est le corps le plus pur qui paraît avoir été préparé jusqu'ici. Sa formation peut être représentée par l'équation suivante :



Propriétés. — Ses propriétés sont très mal connues, on le décrit généralement comme une poudre brune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé dans le vide, il donne de l'hydrogène et de l'arsenic.

HYDRURE D'ARSENIC GAZEUX $AsH^3 = 78,05$ (As : 96,11; H : 3,88)

Historique. — L'hydrogène arsénié a été préparé par Scheele⁽²⁶²⁾ en 1775, en faisant agir l'acide arsénique, qu'il venait de découvrir, sur le zinc. En 1798, Proust⁽²⁶³⁾ signala sa formation dans l'action de l'acide sulfurique sur quelques arséniures et aussi dans la réduction de l'acide

⁽²⁵⁴⁾ JANOWSKI. Ber. Chem. Gesell. **6**-216-1875. — ⁽²⁵⁵⁾ WIEDERHOLD. An. Ph. Chem. Pogg. **118**-615-1865. — ⁽²⁵⁶⁾ ENGEL. C. R. **77**-1545-1875. — ⁽²⁵⁷⁾ BLONDLOT. An. Ch. Ph. (5)-**68**-186-1865. — ⁽²⁵⁸⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie. édit. franç. **2**-247-1846. — ⁽²⁵⁹⁾ BRUNN. Ber. Chem. Gesell. **22**-5205-1889. — ⁽²⁶⁰⁾ OGIER. An. Ch. Ph. (5)-**20**-17-1880. — ⁽²⁶¹⁾ JANOWSKI. Ber. Chem. Gesell. **8**-1656-1875. — ⁽²⁶²⁾ SCHEELÉ. Opuscule **2**-26-1775. — ⁽²⁶³⁾ PROUST. An.

arsénieux, par l'hydrogène naissant produit par l'acide sulfurique et le zinc. Il fut étudié ensuite par Stromeyer⁽²⁶⁴⁾ puis par Soubeiran⁽²⁶⁵⁾.

Préparation. — Le procédé, décrit par Soubeiran⁽²⁶⁵⁾ pour la préparation de l'hydrogène arsénié, est encore fréquemment employé. Il fournit un gaz mélangé d'une petite quantité d'hydrogène libre. Il consiste à faire réagir l'acide sulfurique étendu sur l'arséniure de zinc; ce dernier est obtenu en chauffant dans une cornue de grès, parties égales de zinc en fine grenaille et d'arsenic pulvérisé. D'après Ogier⁽²⁶⁶⁾, le gaz peut ne renfermer que 1 pour 100 d'hydrogène libre.

Janowski⁽²⁶⁴⁾ obtient un gaz exempt d'hydrogène libre en décomposant par l'eau ou mieux, par l'acide chlorhydrique étendu, l'arséniure de sodium résultant de l'action de l'hydrogène arsénié impur sur le sodium. De notre côté, nous avons utilisé, pour la préparation de l'hydrogène arsénié pur, la décomposition de l'eau par l'arséniure de calcium. Ce dernier corps se forme aisément au four électrique par la réduction de l'arséniate de chaux par le charbon. Il réagit sur l'eau très régulièrement comme le carbure de calcium et donne de l'hydrogène arsénié très pur (Lebeau)⁽²⁶⁶⁾.

Purification. — Pour obtenir ce gaz rigoureusement pur, nous avons adopté le procédé suivant. Le gaz, résultant de l'une des préparations ci-dessus, est débarrassé de la majeure partie de son humidité par son passage dans une enceinte refroidie à -20° , puis desséché complètement à l'aide d'une série de tubes en U remplis d'acide métaphosphorique. L'hydrogène arsénié, ainsi privé d'eau, est ensuite liquéfié au moyen d'un mélange d'anhydride carbonique et d'acétone. L'ébullition du gaz liquéfié fournit un produit d'une grande pureté. On peut avantageusement employer les tubes à boules décrits par Moissan⁽²⁶⁷⁾ pour la préparation des gaz purs.

Formation. — L'arsenic et l'hydrogène ne s'unissent pas directement, mais l'hydrogène arsénié se forme dans un assez grand nombre de réactions :

1^o *Réduction des acides arsénieux et arsénique et de leurs sels par l'hydrogène naissant.* — Cette réduction peut se faire en milieu acide ou alcalin. Dans le premier cas, la transformation de l'arsenic en hydrogène arsénié est plus complète. En milieu acide, on emploie généralement l'hydrogène produit en présence même des composés arséniés par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc. Un très grand nombre d'observations ont été faites concernant le rôle des différents métaux susceptibles d'être substitués au zinc^(268 à 272) et aussi le remplacement de

Ch. Ph. (1)-28-215-1798. — ⁽²⁶⁴⁾ STROMMEYER, Comment. Soc. Gött. 16-141. — ⁽²⁶⁵⁾ SOUBEIRAN, An. Ch. Ph. (2)-43-407-1850. — ⁽²⁶⁶⁾ LEBEAU, An. Ch. Ph. (7)-25-470-1902. — ⁽²⁶⁷⁾ MOISSAN, C. R. 137-365-1904. — ⁽²⁶⁸⁾ DRAPER, Polyt. J. Dingler 204-520-1872. — ⁽²⁶⁹⁾ BUCHNER, Rep. für Pharm. 59-25-1869. — ^(269 bis) DUPASQUIER, C. R. 14-511-1842. — ⁽²⁷⁰⁾ THIELE, Dissert. Halle 25-1890. — ⁽²⁷¹⁾ HARDING, Ber. Chem. Gesell. 14-2092-1887. — ⁽²⁷²⁾ ABEL et FELD, Jahrb. 865-1861. — ⁽²⁷³⁾ BECKURTS, Ar. der Pharm. (3)-22-681-1884. —

l'acide sulfurique par d'autres acides (²⁷⁵ et ²⁷⁴). La réduction des composés arséniés, en milieu alcalin, se fait en présence du zinc (²⁷⁵ à ²⁷⁷) ou de l'aluminium (²⁷⁸ et ²⁷⁹) et d'une lessive alcaline. On utilise aussi l'amalgame de sodium (E. W. Davy) (²⁸⁰). En présence d'ammoniac ou de sel ammoniac et de zinc, Himmelmann a également observé la réduction d'une liqueur arsenicale, avec formation d'hydrogène arsénié.

La production d'hydrogène arsénié, par réduction des sulfures, a fait l'objet de quelques discussions. Bloxam (²⁸¹) et Meyrs (²⁸²) ont constaté la présence de l'hydrogène arsénié dans l'hydrogène sulfuré préparé avec le sulfure de fer arsenical; récemment, A. Gautier (²⁸⁴) a de nouveau vérifié ce fait. Cependant, d'après Otto, le sulfure d'arsenic fondu et pulvérisé n'est pas réduit par l'hydrogène naissant. Ces résultats, en apparence contradictoires, peuvent s'expliquer par suite de la composition complexe du sulfure de fer dans lequel l'arsenic n'existe vraisemblablement pas à l'état de sulfure. En traitant une pyrite arsenicale par le zinc et l'acide sulfurique, Rey (²⁸⁶) a observé la production d'hydrogène arsénié; ici encore ce n'est pas le sulfure d'arsenic qui entre en réaction.

2° *Par électrolyse.* — Dans l'électrolyse des solutions arsénieuses, aqueuses ou acides, il se produit une petite quantité d'hydrogène arsénié (²⁸⁷ à ²⁸⁹ et ²⁸⁵).

3° *Action de l'eau ou des acides étendus sur les arséniures métalliques.* — Les arséniures alcalins et alcalino-terreux décomposent l'eau à la température ordinaire. Ces composés ont été souvent employés pour obtenir l'hydrogène arsénié (²⁸⁴, ²⁸⁶ et ²⁹⁰⁻²⁹¹). Parmi les autres arséniures métalliques, ce sont les composés du zinc (²⁹²), du magnésium, d'aluminium (²⁹³) ou de l'étain (²⁸⁴) qui ont été aussi préconisés pour la préparation de ce gaz.

Propriétés physiques. — L'hydrogène arsénié est un gaz incolore, d'une odeur alliée très désagréable. Il se liquéfie facilement dans le mélange d'anhydride carbonique solide et d'acétone. Il donne alors un liquide incolore bouillant à -55° ; à -119° , il se prend en une masse blanche fusible à $-115^{\circ},5$ (Olszewski) (²⁹⁴).

La densité de cet hydrure a été déterminée par Dumas (²⁹⁵) qui a trouvé le nombre 2,695 la densité calculée étant 2,6949.

^{275 bis} FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-261-1827. — (²⁷⁴) BLONDLOT. An. Ch. Ph. (5)-**68**-186-1865. — (²⁷⁵) FLEITMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **77**-127-1851. — (²⁷⁶) REICHARDT. Ar. der Pharm. (5)-**21**-592-1885. — (²⁷⁷) HAGER. Jahresh. 901-1877. — (²⁷⁸) GARCINOISE. Chem. N. **27**-189-1875. — (²⁷⁹) JOHNSON. Chem. N. **38**-501-1878. — (²⁸⁰) E. W. DAVY. Chem. N. **33**-58-1876. — (²⁸¹) HIMMELMANN Jahresh. 881-1868. — (²⁸²) BLOXAM. Jahresh. 645-1860. — (²⁸³) MEYRS. An. Chem. Pharm. Lieb. **159**-127-1871. — (²⁸⁴) A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-**30**-871 et 817-1905. — (²⁸⁵) R. OTTO. Ber. Chem. Gesell. **12**-216-1885. — (²⁸⁶) S. REY. Chem. N. **34**-147-1876. — (²⁸⁷) BLOXAM. Rep. Chim. pure **5**-150-1860. — (²⁸⁸) DONNY et LYNCH. Jahresh. 870-1869. — (²⁸⁹) WOLFF. Pharm. Centralhalle 608-1886. — (²⁹⁰) SÉRULLAS. J. Phys. **91**-125 et 170-1820; **93**-115-1821. — (²⁹¹) SAUNDERS. Chem. N. **79**-66-1899. — (²⁹²) VOGEL. J. prakt. Chem. **6**-545-1855. — (²⁹³) FONZES-DIACON. C. R. **130**-1515-1900. — (²⁹⁴) OLSZEWSKI. Ph. Mag. (5)-**39**-188-1895. — (²⁹⁵) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-**33**-557-1826; **44**-289-1850. —

L'hydrogène arsénié est peu soluble dans l'eau qui en dissout 1/5 de son volume (Berzélius) ⁽²⁹⁶⁾.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène arsénié purifié, parfaitement sec, peut se conserver assez longtemps sans altération notable. Berthelot a observé sa décomposition lente en tube scellé, même à l'obscurité. Sous l'action de la chaleur, la décomposition se produit très facilement. D'après Brunn ⁽²⁹⁹⁾, elle commence à 250°. L'étincelle électrique donne lieu à une destruction rapide et complète (Berthelot). Nous avons vu précédemment que, sous l'influence de l'effluve, Ogier ⁽²⁹⁰⁾ avait constaté la production d'hydrogène et d'un hydrure solide. Il se forme aussi une petite quantité d'arsenic (Klobukow) ⁽²⁹⁸⁾. Cette instabilité de l'hydrogène arsénié s'explique par sa nature endothermique. Sa chaleur de formation, déterminée par Ogier, est — 56700 cal. Aussi peut-on le faire détonner sous l'action d'une capsule de fulminate (Berthelot) ⁽²⁹⁵⁾.

Le chlore réagit à froid sur l'hydrogène arsénié en donnant du gaz chlorhydrique et de l'arsenic ou de l'hydrure d'arsenic. Si le chlore est en excès, il se produit du chlorure d'arsenic. Le brome se comporte d'une façon analogue. L'iode fournit lentement, à froid, rapidement à chaud de l'iode d'arsenic et de l'acide iodhydrique ^(295 et 300 à 305).

L'oxygène, pur et sec, n'a pas d'action sensible à la température ordinaire sur l'hydrogène arsénié mais le mélange des deux gaz détonne par l'étincelle électrique ou par l'approche d'une flamme; chauffé dans une cloche en présence de soufre, l'hydrogène arsénié fournit du sulfure d'arsenic et de l'hydrogène sulfuré (Gay-Lussac et Thénard, Soubeiran). Le phosphore donne de l'arséniure de phosphore et de l'hydrogène.

Les métaux alcalins décomposent l'hydrogène arsénié à température peu élevée, en donnant un arséniure et de l'hydrogène. Le gaz liquéfié ne donne pas de réaction comparable à celle de l'ammoniac liquide, il ne se produit point de métaux-arséniures (Lebeau) ⁽³⁰⁴⁾. Mais l'hydrogène arsénié gazeux réagit sur les solutions ammoniacales des métaux ammoniacaux en donnant l'arséniure alcalin correspondant (Lebeau). Le calcium, chauffé en présence de ce gaz, donne de l'arséniure de calcium mélangé d'hydrure. Le gaz liquéfié attaque lentement ce métal qu'il transforme en un produit brun rougeâtre qui retient de l'hydrogène arsénié et qui, chauffé dans le vide, laisse de l'arséniure de calcium pur. Le calcium ammonium, en solution dans l'ammoniac liquide, donne naissance à un produit jaune cristallin qui se dissocie à 150° dans le vide en laissant de l'arséniure de calcium As^3Ca^2 (Lebeau) ⁽³⁰³⁾. Le zinc, le cadmium, l'étain, le cuivre et beaucoup d'autres métaux, chauffés dans l'hydrogène

⁽²⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. *Traité de chimie*, édit. franç. 2-249-1846. — ⁽²⁹⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 93-645-1881. — ⁽²⁹⁸⁾ KLOBUKOW. Z. anal. Chem. 29-129-1890. — ⁽²⁹⁹⁾ BRUNN. An. Ch. Ph. (5)-27-191-1882. — ⁽³⁰⁰⁾ HIRSSON. C. R. 67-56-1868. — ⁽³⁰¹⁾ JACOBSEN. Ber. Chem. Gesell. 20-1099-1887. — ⁽³⁰²⁾ O. BRUNN. Ber. Chem. Gesell. 21-2548-1888. — ⁽³⁰³⁾ PARSONS. Chem. N. 35-255-1877. — ⁽³⁰⁴⁾ LEBEAU. B. Soc. Ch. (5)-23-251 et 540-1900. — ⁽³⁰⁵⁾ LEBEAU. Sur la préparation et les propriétés des arséniures alcalino-terreux. Jouve et

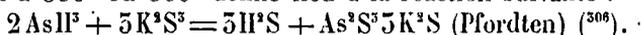
arsénié, décomposent ce gaz en se transformant en arséniures (Gay-Lussac et Thénard, Dumas) ⁽²⁹⁵⁾.

L'hydrogène arsénié réagit sur un très grand nombre de corps composés.

D'après Janowski ⁽²⁸⁴⁾, le gaz chlorhydrique humide décompose l'arséniure d'hydrogène avec production des flocons bruns qui, sur les parois du vase, forment un dépôt d'éclat métallique. On n'a pas obtenu de composés correspondant aux chlorures d'ammonium et de phosphonium.

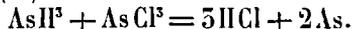
L'eau distillée, exempte d'oxygène, ne décompose pas l'hydrogène arsénié, mais l'eau aérée produit lentement un dépôt brun d'arsenic ou d'hydrure solide (Brunn) ⁽²⁸⁹⁾. En présence de matières oxydantes dissoutes, il peut y avoir oxydation complète avec formation d'acide arsénieux ou arsénique. Ainsi se comportent l'eau de chlore, l'eau de brome, les solutions d'hypochlorites, etc.

L'hydrogène sulfuré, pur et sec, est sans action à la température ordinaire et l'on peut conserver quelque temps le mélange des deux gaz sur le mercure, mais la présence de l'air entraîne la formation de sulfure d'arsenic ⁽²⁸⁹⁾. A la température d'ébullition du mercure, il y a formation de trisulfure d'arsenic et d'hydrogène sulfuré (Myers) ⁽²⁸⁵⁾. Il se sépare aussi de l'hydrogène libre. Cette décomposition se produirait déjà à 250° (Pfordten) ⁽³⁰⁶⁾. L'hydrogène arsénié, dirigé sur du sulfure de potassium maintenu à 350° ou 360° donne lieu à la réaction suivante :



L'étude de l'action de l'hydrure d'arsenic gazeux sur les composés halogénés des métalloïdes a été faite, pour quelques-uns d'entre eux. Janowski ^(284 et 281) a étudié les réactions produites par les deux chlorures de phosphore, elles sont représentées par les équations suivantes : $\text{PCl}^3 + \text{AsH}^3 = \text{PAs} + 3\text{HCl}$ et $\text{PCl}^5 + \text{AsH}^3 = \text{PCl}^3 + \text{AsH} + 2\text{HCl}$.

Le même auteur ⁽²⁸⁴⁾ formule ainsi l'action sur le trichlorure d'arsenic :



Le bromure de bore se combine à l'hydrogène arsénié liquéfié pour donner le composé $\text{BoBr}^3\text{AsH}^3$, corps qui se décompose spontanément à 0° et qui brûle dans l'oxygène à - 50° (Stock) ⁽³⁰⁷⁾.

L'hydrogène arsénié se conduit comme un réducteur vis-à-vis de la plupart des composés oxygénés des métalloïdes. Il réduit l'anhydride sulfureux (Parsons) ⁽³⁰⁵⁾, l'acide sulfurique ^(282 et 308 à 312), l'acide azotique, etc. L'acide azotique très concentré serait sans action (Simon) ⁽³¹⁵⁾. Ces propriétés réductrices ont été également observées avec les oxydes métalliques. L'oxyde de cuivre donne de l'eau et de l'arséniure de cuivre. Il réduit les acides chromique et permanganique le premier en liqueur alcaline seulement ^(303 et 314-315). Les hydrates de potassium et de

Boyer. Paris 13-1899. — ⁽³⁰⁶⁾ Pfordten. Ber. Chem. Gesell. **17**-2899-1881. — ⁽³⁰⁷⁾ Stock. Ber. Chem. Gesell. **34**-949-1901. — ⁽³⁰⁸⁾ Aimé. J. Pharm. Ch. **21**-87-1855. — ^(308 a) Gavazzi. Rend. R. Acad. Sc. 85-1886-87. — ⁽³⁰⁹⁾ Lyttkens. Z. anal. Chem. **22**-147-1885. — ⁽³¹⁰⁾ Lens. Z. anal. Chem. **22**-148-1885. — ⁽³¹¹⁾ Humbert. J. prakt. Chem. **94**-592-1865. — ⁽³¹²⁾ Tivoli. Chem. Zeit. Rep. 217-1887. — ⁽³¹³⁾ Simon. An. Ph. Chem. Pogg. **41**-565-1857. — ⁽³¹⁴⁾ Jones. Chem. N. **37**-56-1877. — ⁽³¹⁵⁾ Tivoli. Gaz. chim. ital. **19**-650-1889. — ⁽³¹⁶⁾ Kœhn et Sagger. Ber.

sodium donnent à chaud de l'arsénite de potassium et de l'hydrogène ⁽²⁶⁵⁾. L'attaque a lieu lentement, à froid, par la potasse solide, d'après Kühn et Saeger ⁽⁵¹⁶⁾.

L'action de l'hydrogène arsénié, sur les dérivés halogènes et sur les sels métalliques anhydres, est assez peu connue. Le chlorure cuivrique fournit de l'arséniure de cuivre et de l'acide chlorhydrique (Kane) ⁽⁵¹⁷⁾. Les chlorures de mercure sont également décomposés (Dumas) ⁽²⁰⁵⁾.

L'hexachlorure de tungstène, chauffé de 200° à 500° dans un courant d'hydrogène arsénié, donne l'arséniure $TuAs^3$. Avec le gaz liquéfié, il se forme un chloroarséniure Tu^2AsCl^6 (Defacqz) ⁽⁵¹⁸⁾.

Les réactions, qui se produisent en présence des solutions salines ont fait l'objet d'études plus complètes. A cause de son application à la recherche de l'arsenic, l'action sur la solution d'azotate d'argent a été plus particulièrement étudiée ^(377-513 et 519 à 525 a). La solution étendue fournit, avec l'hydrogène arsénié, un précipité d'argent métallique et de l'acide arsénieux, alors que la solution concentrée paraît donner une combinaison d'azotate d'argent et d'arséniure d'argent ⁽⁵²⁶⁾.

Le sulfate et les chlorures de cuivre, en solution, donnent un précipité noir d'arséniure de cuivre ^(268 et 520). La solution de bichlorure de mercure est réduite en fournissant du chlorure de mercure et de l'arsenic (Mayençon et Bergeret) ⁽⁵²⁷⁾. D'après Rose ⁽⁵²⁸⁾, il se produirait un chloroarséniure de mercure $AsHg^5Cl^6$. Partheil, Amost et Gronover ⁽⁵²⁹⁾ ont repris l'étude de cette réaction et montré qu'il y avait dégagement d'acide chlorhydrique avec substitution progressive de $HgCl$ à H , de manière à former les composés $AsH^2(HgCl)$, $AsH(HgCl)^2$ et $As(HgCl)^3$. L'hydrogène arsénié, réagissant sur ce dernier corps, fournit l'arséniure As^2Hg^3 .

L'hydrogène arsénié réagit également sur les sels d'or, de platine, de rhodium. Suivant le degré de concentration et la température des solutions, il peut se former des composés arséniés des métaux correspondants, ou simplement la précipitation du métal réduit ^(268-513, 268 et 530).

L'action de l'hydrogène arsénié, sur les composés organiques, a été assez peu étudiée. On connaît cependant un très grand nombre de corps formant le groupe des arsines qui peuvent être envisagés comme ses dérivés de substitution et qui présentent des analogies de formules très grandes avec les dérivés correspondants de l'hydrogène phosphoré, les phosphines.

Propriétés physiologiques. — L'hydrogène arsénié est très toxique. Sa présence, dans l'hydrogène impur, a souvent donné lieu à des accidents mortels. Gehlen et Bullacker sont morts à la suite d'intoxica-

Chem. Gesell. 23-1798-1890. — ⁽⁵¹⁷⁾ KANE. An. Ph. Chem. Pogg. 44-471-1858. — ⁽⁵¹⁸⁾ DEFACQZ. C. R. 132-158-1901. — ⁽⁵¹⁹⁾ LASSAIGNE. J. Chim. Méd. (2)-6-685-1840. — ⁽⁵²⁰⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-287-1860. — ⁽⁵²¹⁾ REICHARDT. Ar. der Pharm. (5)-47-1-1881; 21-590-1885. — ⁽⁵²²⁾ SENDERENS. C. R. 104-1887. — ⁽⁵²³⁾ PREIS et RAYMANN. Jahresb. 435-1887. — ⁽⁵²⁴⁾ R. OTTO. Ar. der Pharm. (5)-21-585-1885. — ⁽⁵²⁵⁾ POLECK et THÜMML. Ar. der Ph. (5)-22-1-1884. — ^(525 a) GUTZEIT'S. Pharm. Z. 263-1879. — ⁽⁵²⁶⁾ DOWZARD. J. Chem. Soc. 79-715-1901. — ⁽⁵²⁷⁾ MAYENÇON et BERGERET. C. R. 79-118-1874. — ⁽⁵²⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 51-425-1840. — ⁽⁵²⁹⁾ PARTHEIL, AMOST, GRONOVER. Ar. der Pharm. 237-121-1899. — ⁽⁵³⁰⁾ TIVOLI.

tions par ce gaz au moment de leurs recherches. Il ne faut pas oublier cette propriété lorsque l'on gonfle des aérostats avec l'hydrogène impur provenant de la décomposition de l'acide sulfurique arsenical par du zinc ou du fer.

Caractères et analyse. — L'hydrogène arsénié est un gaz des plus faciles à caractériser. Il suffit d'employer quelques-unes des nombreuses réactions que nous venons de signaler. L'un des caractères les plus sensibles est sa décomposition par la chaleur avec mise en liberté d'arsenic, dont la présence se constate aisément même pour de très faibles quantités. Nous avons indiqué comment cette réaction était appliquée à la recherche de l'arsenic.

La composition de l'hydrogène arsénié peut être établie par sa transformation complète sous l'action de la chaleur en hydrogène et arsenic. On peut chauffer le gaz seul ou en présence d'un métal dans une cloche courbe. Gay-Lussac et Thénard ⁽³⁵⁰⁾ ont constaté, en opérant en présence d'étain, que 100 parties de ce gaz fournissent environ 150 parties d'hydrogène.

Combinaisons de l'arsenic et du fluor. — On ne connaît que le trifluorure d'arsenic AsF_3 . Il semble se former cependant un pentafluorure dans l'électrolyse du trifluorure et dans l'action du fluor sur ce dernier corps (Moissan) ⁽³⁵¹⁻³⁵²⁾. L'existence de ce composé est d'autant plus vraisemblable, que Marignac ⁽³⁵³⁾ a préparé des composés doubles du pentafluorure d'arsenic avec les fluorures de potassium et de sodium.

TRIFLUORURE D'ARSENIC $AsF_3 = 152$ (As : 56,82; F : 45,18)

Historique. — Le trifluorure d'arsenic fut découvert, en 1826, par Dumas ⁽³⁵⁴⁾, dans l'action du mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium sur l'anhydride arsénieux. Il fut étudié, l'année suivante, par Unverdorben ⁽³⁵⁵⁾. Il fut ensuite l'objet de nouvelles recherches de la part de Mac Ivor ⁽³⁵⁶⁾ (1874), puis de Thorpe ⁽³⁵⁷⁾ (1877) et finalement de Moissan ⁽³⁵⁸⁾ qui en fit une étude très complète.

Préparation. — On utilise généralement la réaction de Dumas. Moissan ⁽³⁵⁹⁾ place dans une cornue de verre tubulé de 4 litres, 2 kg d'acide sulfurique et 1 kg d'un mélange à poids égaux de fluorure de calcium et d'anhydride arsénieux bien secs. Le fluorure d'arsenic est condensé dans un récipient de plomb entouré d'eau glacée et rectifié ensuite au bain-marie à 65°. Ce corps est conservé dans des bouteilles en platine.

Gazzet. ch. ital. **14**-487-1884. — ⁽³⁵⁴⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-**12**-472-1887. — ⁽³⁵²⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-**24**-224-1891. — ⁽³⁵³⁾ MARGINAC. B. Soc. Ch. (1)-**8**-527-1867. — ⁽³⁵⁴⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-**31**-433-1826. — ⁽³⁵⁵⁾ UNVERDORBEN. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-516-1827. — ⁽³⁵⁶⁾ MAC IVOR. Chem. N. **30**-169-1874; **32**-258-1875. — ⁽³⁵⁷⁾ THORPE. Proc. T. Roy. Soc. **25**-122-1877. — ⁽³⁵⁸⁾ MOISSAN. Le fluor et ses composés 190. Steinheil. Paris, 1900. — ^(359 a) MOISSAN. C. R. **136**-786-1905. — ⁽³⁵⁹⁾ MOISSAN. C. R. **99**-874-1884. — ^(359 a) MOISSAN.

Formation. — La formation du fluorure d'arsenic a été constatée dans un certain nombre de réactions :

1° Action du fluor sur l'arsenic et sur son chlorure (Moissan) ⁽⁵³⁸⁾. Cette réaction se produit encore avec le fluor liquide (Moissan) ^(538 a).

2° Action du pentafluorure d'iode sur l'arsenic (Moissan) ^(539 a).

3° Action du fluor sur les arséniures alcalins et alcalino-terreux (Lebeau).

4° Action de l'acide fluorhydrique anhydre ou des fluorures acides sur l'anhydride arsénieux (Dumas).

5° Action du fluorure d'argent ou du fluorure de plomb sur le trichlorure d'arsenic (Moissan) ⁽⁵³⁸⁾.

Propriétés physiques. — Le trifluorure d'arsenic est un liquide incolore, très mobile, fumant à l'air.

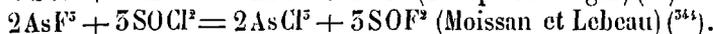
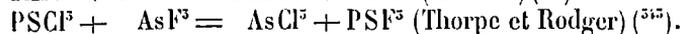
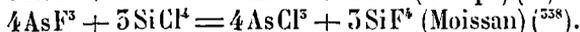
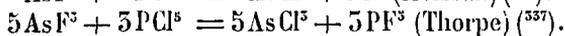
Il bout à la température de 65° sous 750 mm. (Moissan) ⁽⁵³⁹⁾. Antérieurement, divers auteurs ont donné les nombres suivants : 65° (Unverdorben) ⁽⁵³⁵⁾, 64-66° (Mac Ivor) ⁽⁵³⁶⁾, 60°,4 (Thorpe) ⁽⁵⁴⁰⁾. Il se solidifie à — 8°,5 (Moissan) ⁽⁵³⁹⁾. Sa densité à l'état liquide est 2,75 (Moissan) ⁽⁵³⁹⁾, 2,75 (Unverdorben) ⁽⁵³¹⁾, 2,66 (Mac Ivor) ⁽⁵³⁶⁾, 2,6659 de 0° à 4° et 2,4497 au point d'ébullition (Thorpe) ⁽⁵⁴⁰⁾. Il conduit mal l'électricité (Moissan).

Propriétés chimiques. — Chauffé dans le verre, le fluorure d'arsenic attaque ce dernier en produisant du fluorure de silicium et de l'anhydride arsénieux $4\text{AsF}^3 + 5\text{SiO}^2 = 5\text{SiF}^4 + 2\text{As}^2\text{O}^5$ (Moissan) ⁽⁵³⁸⁾.

L'eau décompose ce fluorure, à la température ordinaire, en donnant les acides fluorhydrique et arsénieux.

Le fluorure d'arsenic fixe le gaz ammoniac en se transformant en une poudre blanche qui, abandonnée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique jusqu'à cessation de perte d'ammoniac, présente la composition suivante $\text{AsF}^3 \cdot 5\text{AzH}^3$. Avec l'hydrogène phosphoré, il se forme du phosphure d'arsenic et du gaz fluorhydrique (Besson) ⁽⁵⁴¹⁾.

L'action des composés halogénés des métalloïdes sur le fluorure d'arsenic conduit à des réactions intéressantes se produisant généralement à la température ordinaire, qui ont permis la préparation des dérivés fluorés de ces éléments :



Les chlorures de carbone et de soufre ne réagissent pas à froid (Moissan) ⁽⁵³⁸⁾.

Combinaisons de l'arsenic et du chlore. — On connaît, depuis

C. R. 135-564-1902. — ⁽⁵⁴⁰⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 37-385-1880. — ⁽⁵⁴¹⁾ BESSON. C. R. 110-1258-1890. — ⁽⁵⁴²⁾ MOISSAN. C. R. 100-272-1885. — ⁽⁵⁴³⁾ THORPE et RODGER. J. Chem. Soc. 53-766-1888; 55-506-1889. — ⁽⁵⁴⁴⁾ MOISSAN et LEBEAU. C. R. 130-1456-1900. —

longtemps, le trichlorure d'arsenic dont la découverte est attribuée à Glauber (1648). Les nombreux essais, tentés en vue d'obtenir le composé pentachloré dont l'existence paraissait probable, ont été longtemps infructueux; en 1902 seulement, Baskerville et Bennet⁽⁵³⁵⁾ ont réussi à préparer à très basse température le composé AsCl_5 .

TRICHLORURE D'ARSENIC $\text{AsCl}_3 = 181,55$ (As : 41,56; Cl : 58,64)

Préparation. — On emploie généralement, pour la préparation du trichlorure d'arsenic, l'action directe du chlore sur l'arsenic. L'opération peut se faire en plaçant l'arsenic dans une cornue de verre tubulée, traversée par un courant de chlore. Le col de la cornue est en communication avec un récipient refroidi, dans lequel vient se condenser le chlorure. Ce dernier renferme un excès de chlore qui le colore en jaune; on le purifie par distillation sur de l'arsenic pulvérisé.

Modes de formation. — Le trichlorure d'arsenic prend naissance dans un très grand nombre de réactions dont beaucoup pourraient servir pour sa préparation. On peut les grouper ainsi :

1° *Action sur l'arsenic métalloïdique de composés chlorurants* : chlorures et oxychlorures des métalloïdes [S^2Cl^2 (³⁴⁶⁻³⁴⁷), SO^2Cl^2 , $\text{SO}^2\text{O}(\text{HCl})$ (³⁴⁸), PCl_5 et POCl_3 (³⁴⁹⁻³⁵⁰)]; chlorures métalliques [HgCl_2 (^{350 a}), MgCl_2 (³⁵¹), AzII^+Cl (³⁵²), etc.]. En présence d'oxygène, l'acide chlorhydrique donne également du trichlorure (³⁵⁵⁻³⁵⁴).

2° *Action des chlorurants sur l'anhydride arsénieux* : chlore (³⁵⁵⁻³⁵⁶), acide chlorhydrique (³⁵⁷), chlorures et oxychlorures métalloïdiques (S^2Cl^2 (³⁵⁸), PCl_3 (³⁵⁹), PCl_5 et POCl_3 (³⁵⁰ et ³⁶⁰), SiCl_4 (³⁶¹), chlorures métalliques seuls (AzII^+Cl) (³⁶²).

3° *Action des chlorurants sur l'anhydride arsénique* : chlore (³⁵⁶), acide chlorhydrique seul (³⁶³ à ³⁶⁶) ou en présence de chlorures ou sels métalliques (³⁶⁷), chlorures métalloïdiques (PCl_3 , PCl_5) (³⁵⁹⁻³⁶⁰). Dans ce groupe de réactions, nous pouvons ranger l'action du chlorure d'ammonium sur les arséniate alcalins (³⁷²).

(³⁴⁶) BASKERVILLE et BENNETT. J. Am. Chem. Soc. (24)-1070-1902. — (³⁴⁶) CHEVRIER. C. R. 63-1003-1865. — (^{346 a}) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-584-1850. — (³⁴⁷) ODDO et SERRA. Gazzet. ch. ital. 29-II-555-1899. — (³⁴⁸) HEUMANN et KECHELY. Ber. Chem. Gesell. 15-418 et 1756-1882. — (³⁴⁹) DAUDRIMONT. An. Ch. Ph. (4)-2-11-1864. — (³⁵⁰) REINITZER et GOLDSCHMIDT. Monatsch. Chem. I-427-1881. — (^{350 a}) CAPITAINE. J. Pharm. Ch. (2)-25-525-1859. — (³⁵¹) L'HÔTE. J. Pharm. Ch. (5)-10-254-1884. — (³⁵²) SELMI. Jahresb. 1699-1884. — (³⁵⁵) NAPOLI. Chem. Centr. Bl. 842-1854. — (³⁵⁴) DITTE et METZNER. C. R. 115-956-1892. — (³⁵⁵) BLOXAM. J. Chem. Soc. 18-62-1865. — (³⁵⁶) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 112-624-1861. — (³⁵⁷) WALLACE. Ph. Mag. (4)-561-1852. — (³⁵³) PRINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 223-357-1884. — (³⁵⁹) MICHAELIS. Jahresb. 280-1870. — (³⁶⁰) HERTZIG et GEUTHNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-172-1859. — (³⁶¹) RAUTER. An. Chem. Pharm. Lieb. 270-250-1892. — (³⁶²) DE LUYNES. C. R. 44-1554-1857. — (³⁶³) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 52-64-1841. — (³⁶⁴) LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 11-149-1827. — (³⁶⁵) FRÉSENIUS et SOUCHAY. Z. anal. Chem. 448-1862. — (³⁶⁶) MAYRHOFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 158-526-1871. — (³⁶⁷) E. FISCHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 208-182-1881. — (³⁶⁸) GLASSEY et LUDVIG. Ber. Chem. Gesell. 1110-1885. — (³⁶⁹) GOOCH et DANNER. Z. anorg. Chem. 6-268-1894. — (³⁷⁰) GOOCH et PHELPS. Z. anorg. Chem. 7-125-1895. — (³⁷¹) HUFSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 2245-1884. — (³⁷²) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 116-455-1862. — (³⁷³) NILSON. J. prakt. Chem. (2)-12-

4° *Action des chlorurants sur les sulfures d'arsenic* : chlore⁽³⁷³⁾, chlorures métalloïdiques⁽³⁷⁴⁾, acide chlorhydrique et chlorures métalliques^(375-376 a), chlorures métalliques⁽³⁷⁷⁻³⁷⁸⁾.

Nous avons vu que l'hydrogène arsénié donnait du trichlorure d'arsenic avec un excès de chlore, et que, le trichlorure d'arsenic prenait aussi naissance dans l'action du trifluorure d'arsenic sur quelques chlorures métalloïdiques.

Propriétés physiques. — Le trichlorure d'arsenic est, à la température, ordinaire, un liquide incolore, fumant à l'air.

PE : 132° (Dumas) ; 128° pour $h = 754$ mm. (Haagen⁽³⁷⁹⁾) ; 155°,8 pour $h = 756,9$ (Pierre)⁽³⁸⁰⁾ ; 150°,2 pour $h = 760$ (Thorpe)⁽³⁸¹⁾.

PF : 18° (Besson)⁽³⁸²⁾ ; — 16° (Haase)⁽³⁸³⁾. Sa densité, à l'état liquide, est : 2,205 à 0° (Pierre)⁽³⁸⁰⁾ ; 2,1766 (Wallace)⁽³⁸⁷⁾ ; 2,1668 à 20° (Haagen)⁽³⁷⁹⁾ ; 2,172 (Bequerel)⁽³⁸⁴⁾ ; 2,2050 de 0° à 4° et 1,91815 au point d'ébullition (Thorpe)⁽³⁸¹⁾.

La densité de vapeur a été déterminée par Dumas qui a trouvé 6,501, la densité calculée étant 6,2868. Chaleur spécifique de la vapeur 0,11224 (Regnault)⁽³⁸⁵⁾.

L'indice de réfraction, pour le rouge, est 1,592, pour le vert 1,6125 et pour le violet 1,6248 (Haagen)⁽³⁷⁹⁾. Énergie réfractive spécifique (0,2752)⁽³⁸⁶⁾. Équivalent de réfraction 49,50⁽³⁸⁶⁾. Le chlorure d'arsenic, bien exempt d'eau, ne conduit pas mal l'électricité (Buff)⁽³⁸⁷⁾. Constante diélectrique, d'après Schlundt⁽³⁸⁸⁾, 12,55 à 21°.

Le trichlorure d'arsenic se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'alcool⁽³⁸⁹⁾, l'éther et dans quelques composés organiques. Il est également soluble dans le cyanogène liquide (Tsentnerschwer)⁽³⁹⁰⁾.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du trichlorure d'arsenic est, d'après Berthelot⁽³⁹¹⁾, 69 400^{cal} pour AsCl_3 liquide et 71 590^{cal}, d'après Thomsen⁽³⁹²⁾.

Le fluor réagit violemment sur le chlorure d'arsenic en donnant du fluorure d'arsenic et du chlore (Moissan)⁽³⁸⁸⁾. Le chlore se dissout abondamment dans le chlorure d'arsenic^(386 et 393) ; à — 25°, la solution renferme pour 1 atome d'arsenic 4,52 de chlore⁽³⁹⁴⁾. Par élévation de la température ou par l'action d'un courant d'air, le chlore s'élimine complètement⁽³⁸²⁾. A température plus basse, il se produit du pentachlorure

527-1875. — ⁽³⁷⁴⁾ BAUDRIMONT. C. R. **64**-569-1867. — ⁽³⁷⁵⁾ RIEKHER. N. Jahrbuch. Pharm. **36**-9-1871. — ^(375 a) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-455-1852. — ⁽³⁷⁶⁾ J. CLARK. Ber. Chem. Gesell. **24**-921-1891. — ^(376 a) FYFE. J. prakt. Chem. **55**-105-1852. — ⁽³⁷⁷⁾ LUDWIG. Ar. der Pharm. (2)-**97**-55-1859. — ⁽³⁷⁸⁾ FRÉSENUS. Z. anal. Chem. **25**-200-1880. — ⁽³⁷⁹⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-295-1868. — ⁽³⁸⁰⁾ PIERRE. An. Ch. Ph. (5)-**15**-325-1845. — ⁽³⁸¹⁾ THORPE. Jahresh. 20-1880. — ⁽³⁸²⁾ BESSON. C. R. **109**-940-1889. — ⁽³⁸³⁾ HAASE. Ber. Chem. Gesell. **26**-1052-1895. — ⁽³⁸⁴⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-**12**-54-1877. — ⁽³⁸⁵⁾ REGNAULT. Mém. Acad. Sc. **26**-200-1862. — ⁽³⁸⁶⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-117-1867. — ⁽³⁸⁷⁾ BUFF. An. Ch. Ph. (5)-**59**-122-1860. — ⁽³⁸⁸⁾ SCHLUNDT. J. of ph. Chem. **5**-505-1901. — ⁽³⁸⁹⁾ DE LUYNES. C. R. **50**-851-1860. — ⁽³⁹⁰⁾ TSENTNERSCHWER. J. Soc. Ch. Russe **33**-545-1901. — ⁽³⁹¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**15**-209-1877. — ⁽³⁹²⁾ J. THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **16**-37-1885. — ⁽³⁹³⁾ JANOWSKY. Ber. Chem. Gesell. 1656-1875. — ⁽³⁹⁴⁾ SLOAN. Chem. N. **44**-205-1881 ;

(Baskerville et Bennett)⁽³⁴⁶⁾. A la température ordinaire, l'iode se dissout sans réagir (Sloan)⁽³⁹⁴⁾. A 100° il se fait un chloriodure (Gramp)⁽³⁹⁵⁾.

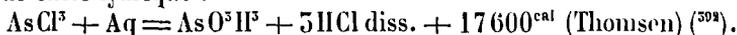
L'oxygène transforme, au rouge, le trichlorure d'arsenic en oxychlorure (Berthelot)⁽³⁹⁶⁾.

En présence de chlorure d'aluminium, le trichlorure d'arsenic réagit sur le phosphore. Il se produit un composé phospho-arsénié du chlorure d'aluminium qui se décompose par l'eau en $AlCl^3$, $AsCl^3$ et PCl^3 et en une poudre violet noir répondant à la formule PAs^3O^2 (Ruff)⁽³⁹⁷⁾.

Un très grand nombre de métaux sont susceptibles de décomposer le chlorure d'arsenic à haute température; tels sont : le zinc, le magnésium⁽³⁹⁸⁻³⁹⁹⁾, le plomb, l'étain, le cuivre, le mercure^(400 et 400 a). Avec le nickel, Granger et Didier⁽⁴⁰¹⁾ ont réussi à préparer l'arséniure As^3Ni^5 .

L'acide iodhydrique fournit, à chaud, avec le trichlorure d'arsenic, de l'acide chlorhydrique et de l'iodure d'arsenic.

L'eau, en petite quantité, donne l'oxychlorure $AsOCl$, mais l'addition d'un excès de ce liquide produit finalement de l'acide arsénieux et de l'acide chlorhydrique :



L'action de l'hydrogène sulfuré a été étudiée par Ouvrard⁽⁴⁰²⁾. Elle a permis à cet auteur de préparer plusieurs chlorosulfures d'arsenic.

Le gaz ammoniac est rapidement absorbé par le trichlorure d'arsenic pour donner, suivant Persoz, $AsCl^3 \cdot 5AzH^3$ ⁽⁴⁰³⁾, et, d'après H. Rose⁽⁴⁰⁴⁾, $AsCl^3 \cdot 7AzH^3$. Besson⁽⁴⁰⁵⁾ a analysé le produit résultant de l'action du gaz ammoniac en excès, après l'avoir laissé sous une cloche de verre en présence d'acide sulfurique; il a obtenu des nombres correspondant à la formule $AsCl^3 \cdot 4AzH^3$. L'hydrogène phosphoré ne donne point de combinaison comparable, mais réagit en donnant du phosphure d'arsenic et de l'acide chlorhydrique^(393 et 405). L'hydrogène arsénié est également décomposé, suivant l'équation : $AsH^3 + AsCl^3 = 3HCl + 2As$ (Janowsky)⁽²⁸⁴⁾.

Le peroxyde d'azote produit l'oxydation du trichlorure d'arsenic avec formation d'oxychlorure d'azote⁽⁴⁰⁶⁾. L'anhydride arsénieux le dissout en donnant l'oxychlorure $AsOCl$ ^(357 et 360). L'acide phosphoreux et le trichlorure de phosphore, en présence de l'eau, le réduisent ainsi qu'il a été mentionné antérieurement^(286, 261 et 407).

Le trichlorure d'arsenic fournit, avec le trisulfure d'arsenic, des sulfochlorures (Ouvrard)⁽⁴⁰²⁾. Avec un sulfocyanure métallique, Miquel^(407 a) a obtenu une petite quantité de sulfocyanure d'arsenic.

On connaît l'action de quelques chlorures de métalloïdes : le penta-

Chem. N. 46-194-1885. — (395) GRAMP. Ber. Chem. Gesell. 1725-1874. — (396) BERTHELOT. C. R. 86-859-1878. — (397) O. RUFF. Ber. Chem. Gesell. 34-1749-1901. — (398) SEUBERT et SCHMID. An. Chem. Pharm. Lieb. 267-257-1892. — (399) ROUSSIN et COMAILLE. Z. anal. Chem. 6-100-1867. — (400) FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. 9-267-1827. — (400 a) DUMAS. An. Ch. Ph. Pogg. (2)-33-357-1827. — (401) GRANGER et DIDIER. B. Soc. Ch. (5)-23-506-1900. — (402) OUVRARD. C. R. 116-1516-1895. — (403) PERSOZ. An. Ch. Ph. (2)-44-520-1850. — (404) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 52-62-1841. — (405) BESSON. C. R. 110-1258-1890. — (406) GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-8-854-1875. — (407) J. THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 265-55-1891. — (407 a) MIQUEL. An. Ch. Ph. (5)-41-552-1877. — (408) CRONANDER. B. Soc.

chlorure de phosphore fournit le composé $\text{PCl}^3 \cdot \text{AsCl}^3$ (Cronander)⁽⁴⁰⁸⁾; le bromure de bore est transformé en chlorure (Tarible)⁽⁴⁰⁹⁾; le tétrabromure de carbone à 150-200° donne aussi du chlorure (Gustavson)⁽⁴¹⁰⁾.

Quelques chlorures métalliques se dissolvent sans altération, tel le trichlorure d'or (Lindet)⁽⁴¹¹⁾, d'autres fournissent des chlorures doubles. Gesenheimer⁽⁴¹²⁾ a préparé le composé $2 (\text{Ir}^2\text{P}^5\text{Cl}^{15}) 5 \text{AsCl}^3$.

Comme la plupart des composés de l'arsenic facilement décomposables par l'eau et les acides dilués, le trichlorure d'arsenic est très toxique.

Le trichlorure d'arsenic a été fréquemment utilisé pour la préparation des dérivés organiques de l'arsenic.

PENTACHLORURE D'ARSENIC $\text{AsCl}^5 = 252,25$

Pour le préparer, Baskerville et Bennett⁽³⁴³⁾ ont saturé de chlore le trichlorure d'arsenic refroidi par la neige carbonique. En laissant dégager l'excès de chlore à -55° , ils ont obtenu un liquide jaune verdâtre, soluble dans le sulfure de carbone et dans l'éther. La solution étherée abandonnée, à -50° , des cristaux jaunes qu'une faible élévation de température décompose aisément.

TRIBROMURE D'ARSENIC $\text{AsBr}^3 = 514,88$ (As : 25,82; Br : 76,18)

Préparation. — Le tribromure d'arsenic est le seul composé binaire de brome et d'arsenic qui soit connu. On peut le préparer par l'action directe du brome sur l'arsenic. Sérullas⁽⁴¹⁵⁾, qui l'a obtenu ainsi pour la première fois en 1828, projetait l'arsenic en poudre dans du brome placé dans une cornue de verre tubulée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action, et distillait ensuite le bromure formé. Jory⁽⁴¹⁴⁾ préfère l'action de la vapeur de brome sur un excès d'arsenic.

Propriétés. — Le bromure d'arsenic est un solide formant de beaux prismes incolores, fusibles à 20° , d'après Sérullas, et à 51° , suivant Walden⁽⁴¹⁵⁾. Il bout à 220° (Sérullas). Sa densité est 5,66 (Bödecker)⁽⁴¹⁶⁾. Densité à l'état liquide à 25° 5,540 (Retgers)⁽⁴¹⁷⁾. Constante cryoscopique, 206 (Tolloczko)⁽⁴¹⁸⁾.

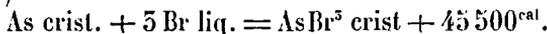
Ce bromure est soluble dans le sulfure de carbone, l'iode de méthylène (Retgers)⁽⁴¹⁷⁾, le bromure de bore (Tarible)⁽⁴⁰⁹⁾. Il dissout facilement un certain nombre d'iodes et permet d'obtenir des liquides très denses. Retgers⁽⁴¹⁷⁾ a déterminé les densités de quelques-unes de ces solutions. Le tribromure saturé d'iode d'arsenic est liquide à 15° et a une densité de 5,661 à cette température. Voici quelques autres déterminations :

Ch. (5)-19-499-1898. — ⁽⁴⁰⁹⁾ TARBILE. C. R. 132-206-1901. — ⁽⁴¹⁰⁾ GUSTAVSON. An. Ch. Ph. 5)-2-200-1874. — ⁽⁴¹¹⁾ LINDET. An. Ch. Ph. (6)-11-215-1887. — ⁽⁴¹²⁾ GEISENHEIMER. An. Ch. Ph. (6)-23-274-1891. — ⁽⁴¹³⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-38-518-1828. — ⁽⁴¹⁴⁾ JORY. J. Pharm. Ch. (6)-12-312-1900. — ⁽⁴¹⁵⁾ WALDEN. Z. anorg. Chem. 29-371-1902. — ⁽⁴¹⁶⁾ BÖDECKER. Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen. Leipzig, 1860. — ⁽⁴¹⁷⁾ RETGERS. Z. ph. Chem. 11-342-1895. — ⁽⁴¹⁸⁾ TOLLOCZKO. Chem. Centr. Bl.

Solution d'iode d'antimoine.	PF 40 ^o	d = 5,720
— de bromure d'antimoine.	PF 47 ^o	D = 5,685
— d'iode d'arsenic et d'antimoine.	PF 51 ^o	D = 5,801
— d'iode de zinc.	PF 15 ^o	D = 3,75

L'iode de mercure se dissout également dans le bromure d'arsenic.

La chaleur de formation du tribromure d'arsenic a été déterminée par Berthelot ⁽³⁹⁶⁾ :



Au rouge, l'oxygène le décompose, avec mise en liberté de brome et production d'oxybromure. L'eau, en petite quantité, fournit l'oxybromure AsOBr , puis, par de nouvelles additions, de l'acide arsénieux (Sérullas ⁽⁴⁴³⁾, Wallace ⁽⁴⁴⁹⁾).

Le gaz ammoniac est absorbé par le bromure d'arsenic en donnant un solide jaune paille répondant à la formule $\text{AsBr}^3 \cdot 3 \text{ AzH}^3$ (Besson) ⁽⁴⁰³⁾. Landau avait antérieurement signalé le composé $\text{AsBr}^3 \cdot 7 \text{ AzH}^3$ ⁽⁴³⁰⁾. Le tétrachlorure de carbone est partiellement transformé en bromure à 150-200^o (Gustavson) ⁽⁴¹⁰⁾. Le tribromure d'arsenic se combine facilement aux éthers (Nicklès) ⁽⁴²¹⁾.

Combinaisons de l'arsenic et de l'iode. — L'iode et l'arsenic s'unissent directement et forment plusieurs combinaisons parmi lesquelles le biiodure AsI^2 et le triiodure AsI^3 sont les mieux connus. Göpel ⁽⁴²²⁾ a signalé un protoiodure AsI résultant de l'action d'un excès d'hydrogène arsénié sur une solution alcoolique d'iode. L'existence de ce composé n'a pas été confirmée. Enfin, Sloan ⁽⁴²³⁾ a décrit un pentaïodure AsI^5 .

BIODURE D'ARSENIC $\text{AsI}^2 = 528,7$ ou $\text{As}^2\text{I}^4 = 657,4$

Préparation. — Bamberger et Philipp ⁽⁴²⁴⁾ préparent ce composé en chauffant en tube scellé à 250^o, pendant 7 à 8 heures, une partie d'arsenic avec 2 parties d'iode; après refroidissement, on chauffe de nouveau le tube à 150^o, en le plaçant verticalement de façon à sublimer le biiodure dans la partie supérieure. On l'obtient encore par l'action de l'arsenic sur le triiodure en solution sulfocarbonique, en tube scellé à 150^o-190^o. Cette dernière réaction n'est pas complète et il reste du triiodure non décomposé.

Propriétés — Le biiodure cristallise en prismes d'un rouge cerise foncé. Il se dissout dans le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, et l'alcool.

L'eau le décompose lentement à froid et rapidement à chaud, en donnant du triiodure et de l'arsenic. La solution alcoolique s'altère de la même manière.

TRIIODURE D'ARSENIC $\text{AsI}^3 = 455,55$

Préparation. — Le triiodure d'arsenic peut se préparer par l'action

1-989-1901. — ⁽⁴¹⁹⁾ WALLACE. J. prakt. Chem. 78-119-1859. — ⁽⁴²⁰⁾ LANDAU. Inaug. Dissert. Berlin, 1888. — ⁽⁴²¹⁾ NICKLÈS. C. R. 48-857-1859. — ⁽⁴²²⁾ GÖPEL. Ar. der Pharm. 60-141-1849. — ⁽⁴²³⁾ SLOAN. Chem. N. 46-104-1882. — ⁽⁴²⁴⁾ BAMBERGER et PHILIPP. Ber.

directe de l'iode sur l'arsenic, soit seuls soit en présence d'un dissolvant (⁴²³⁻⁴³²). On peut, par exemple, traiter un poids donné d'arsenic par la quantité calculée d'iode. Le mélange, additionné de sulfure de carbone ou de chloroforme, est placé dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Lorsque la coloration violette, due à l'iode libre, a disparu, on décante la solution, on l'évapore à sec ou on la concentre. Par refroidissement, l'iodure cristallise.

Un certain nombre de réactions peuvent encore être utilisées, pour la préparation de ce triiodure, notamment l'action de l'iode sur l'anhydride arsénieux (⁴³³) et sur les sulfures d'arsenic (⁴³⁴), l'action de l'iodure de potassium sur l'anhydride arsénieux (⁴³⁵) ou sur le trichlorure en solution chlorhydrique (Bamberger et Philipp) (⁴³⁴).

L'acide iodhydrique, réagissant sur le trichlorure (⁴³⁶) ou sur l'anhydride arsénieux (⁴³⁷), donne également le triiodure. Enfin ce dernier prend encore naissance dans l'action de l'iode en excès sur l'hydrogène arsénié (⁴³⁸):

Propriétés. — Le triiodure est un solide rouge cristallisant en tables hexagonales (Friedlaender) (⁴⁴¹) $D = 4,59$ (Bœdecker) (⁴⁴⁶) $PF. 146^{\circ}$ (Carnelley) (⁴⁴⁵) $PE (394-414^{\circ})$ (Carnelley et Carleton-Williams) (⁴⁴⁴) $D V : 16,1$. $D V$ calculée : $15,79$ (Wurtz) (⁴⁴⁶).

Les principaux dissolvants du triiodure d'arsenic sont : le chloroforme, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le toluène, les xylènes, l'iodure de méthylène. Cent parties de ce dernier corps dissolvent 17,4 parties d'iodure à 12° (Retgers) (⁴²⁸).

La chaleur de formation, à l'état solide, en parlant des éléments est $+ 13\,500 \text{ cal}$ (Berthelot) (⁵⁰⁶). Sublimé en présence de l'air, il s'oxyde partiellement. Chauffé en tube scellé dans l'azote il se dissocie déjà à 165° (Sloan) (⁴²⁵).

En présence d'une grande quantité d'eau, le triiodure d'arsenic se dissout et la solution, de couleur jaune, possède une réaction acide. Cette solution distillée laisse déposer de l'iodure cristallisé sans formation d'iode libre, ni d'acide iodhydrique. Par évaporation lente à l'air, il se dépose un oxyiodure [Plißon (⁴²⁵) Wallace (⁴¹⁰)].

L'hydrogène sulfuré sec ne réagit pas à froid sur l'iodure d'arsenic. A 200° , une partie de l'iodure se volatilise et est entraîné par le courant

Chem. Gesell. 2644-1881. — (⁴²³) PLISSON. *Ann. Ch. Ph.* (2)-**39**-265-1828. — (⁴²⁶) WIGGERS. *Graham-Otto*. **2**-462-1881. — (⁴²⁷) NICKLÈS. *C. R.* **48**-857-1859; **50**-872-1860. — (⁴²⁸) RETGERS. *Z. anorg. Chem.* **3**-544-1805. — (⁴²⁹) BETTE. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **33**-340-1840. — (⁴³⁰) SÉRULLAS et HOTTOT. *J. Pharm. Ch.* **14**-40-1828. — (⁴³¹) SÉRULLAS. *Ann. Ch. Ph.* (2)-**38**-319-1828. — (⁴³²) THOMSON. *Rep. für Pharm.* **67**-860-1859; *J. Chim. Méd.* (2)-**5**-385-1859. — (⁴³³) BRAME. *Jahresh.* 354-1851. — (⁴³⁴) SCHNEIDER. *J. prakt. Chem.* (2)-**34**-512-1886; (2)-**36**-498-1887. — (⁴³⁶) GÖPEL. *Ar. der Pharm.* **60**-129-1849. — (⁴³⁶) HAUTEFEUILLE. *C. R.* **64**-704-1867. — (⁴³⁷) BARCOCK. *Ar. der Pharm.* (3)-**9**-455-1877. — (⁴³⁸) MEURER. *Ar. der Pharm.* (2)-**52**-1-1847. — (⁴³⁹) HUSSON. *C. R.* **67**-56-1868. — (⁴⁴⁰) JACOBSEN. *Ber. Chem. Gesell.* 1999-1887 et 2546-1888. — (⁴⁴¹) FRIEDLAENDER. *Z. Kryst.* **3**-214-1879. — (⁴⁴³) CARNELLEY. *J. Chem. Soc.* **45**-409-1884. — (⁴⁴⁴) CARNELLEY et CARLETON-WILLIAMS. *J. Chem. Soc.* **37**-125-1880. — (⁴⁴⁵) DICTIONNAIRE DE WURTZ. *Théorie atomique* I-465. — (⁴⁴⁶) WALLACE. *Chem. Centr.* Bl.

gazeux, tandis que l'autre portion se transforme en un iodosulfure cristallisé $\text{As}^2\text{S}^3\text{I}$ (Ouvrard) ⁽⁴⁴⁷⁾. Le gaz ammoniac est absorbé lentement, avec production d'un corps jaune clair volumineux qui, abandonné dans une cloche sur l'acide sulfurique, perd de l'ammoniac et présente finalement la composition $\text{AsI}^5\text{4AzII}^2$. Ce produit peut de nouveau fixer de l'ammoniac à 0°; la quantité retenue correspond à $\text{AsI}^5\text{12AzII}^5$ (Besson) ⁽⁴⁰⁵⁾. Par l'action du gaz ammoniac sur l'iodure d'arsenic en solution éthérée, Bamberger et Philipp ⁽⁴²⁴⁾ avaient obtenu le corps $\text{AsI}^5\text{5AzII}^5$. L'hydrogène phosphoré ne donne pas de combinaison, mais réagit suivant l'équation $\text{PH}^5 + \text{AsI}^5 = \text{PAs} + \text{5HI}$ (Besson) ⁽⁴⁰⁵⁾.

Le sulfure d'arsenic, maintenu en fusion avec un excès d'iode, donne une masse soluble dans le sulfure de carbone. La solution, ainsi obtenue, abandonne d'abord de l'iodure d'arsenic puis l'iodosulfure AsSI^2 (Ouvrard) ⁽⁴⁴⁷⁾ avec un excès de sulfure il se forme AsS^2I (Schneider) ⁽⁴⁵¹⁾.

L'action du triiodure d'arsenic sur les dérivés halogènes des métaux alcalins a été étudiée par Nicklès ⁽⁴²⁷⁾ et par Wähler ⁽⁴⁴⁸⁾. Monier ⁽⁴⁴⁹⁾ réussit à le combiner avec l'iode de plomb.

Pentaiodure d'arsenic $\text{AsI}^5 = 709,25$. — Le pentaiodure d'arsenic est un composé brun cristallin qui se produit, suivant Sloan ⁽⁴²³⁾, par l'action de l'arsenic sur l'iode à 150°. On emploie ces deux corps dans les proportions correspondant à la formule et l'on opère en tube scellé.

Ce corps fond à 70°. Sa densité est 5,95. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il est facilement dissociable.

Combinaisons de l'arsenic et de l'oxygène. — On ne connaît, en réalité, que deux combinaisons binaires oxygénées de l'arsenic : l'anhydride arsénieux As^4O^5 et l'anhydride arsenique As^2O^5 . Le sous-oxyde As^2O , décrit par Berzélius ⁽⁴⁵⁰⁾ et de Bonsdorff, ne paraît être qu'un mélange d'arsenic et d'anhydride arsénieux. Son existence, niée par divers auteurs, n'a jamais été nettement démontrée jusqu'ici ^(451 à 454).

ANHYDRIDE ARSÉNIEUX $\text{As}^4\text{O}^5 = 596$ (As : 75,75 ; O : 24,24)

Historique. — L'anhydride arsénieux est connu depuis longtemps, on le trouve mentionné dans les écrits des alchimistes du moyen âge sous le nom d'*arsenic blanc*. Ses propriétés toxiques étaient bien connues et malheureusement assez fréquemment appliquées. Roger Bacon ⁽¹³⁵⁾ indique sa préparation par sublimation d'un mélange d'orpiment et de limaille de fer. Il le décrit comme un corps blanc transparent. Il fut étudié notamment par Macquer, Bergmann, Scheele. Sa composition fut établie par Proust, Berzélius ⁽⁴⁵⁰⁾, Thomson ⁽⁴⁵¹⁾.

509-1859. — ⁽⁴⁴⁷⁾ OUVRARD. C. R. 117-107-1895. — ⁽⁴⁴⁸⁾ WÄHLER. Z. anorg. Chem. 4-455-1895. — ⁽⁴⁴⁹⁾ MOSNIER. An. Ch. Ph. (7)-42-574-1897. — ⁽⁴⁵⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. (1)-80-9-1811; An. Ch. Ph. (2)-5-179-1817; (2)-11-257-1819. — ⁽⁴⁵¹⁾ THOMSON. An. Ch. 93-289-1815. —

Préparation. — L'anhydride arsénieux s'obtient industriellement comme produit secondaire de certaines opérations métallurgiques. Il se forme en grande quantité dans le grillage des minerais arsénifères de nickel, de cobalt, d'argent, d'étain. On le prépare aussi par grillage des pyrites arsenicales. Généralement, l'opération du grillage se fait dans un four à réverbère, les vapeurs d'anhydride arsénieux sont dirigées dans des chambres où elles se refroidissent, et se condensent à l'état de poudre blanche (fleur, ou farine d'arsenic). C'est l'anhydride arsénieux brut.

Le raffinage est des plus simples ; il consiste en une sublimation qui est effectuée dans des récipients cylindriques dont la partie supérieure, où doit se produire la condensation, est segmentée de manière à pouvoir être démontée aisément pour permettre de recueillir l'anhydride sublimé. L'anhydride arsénieux venant d'être ainsi préparé, a l'aspect vitreux, il devient peu à peu opaque et porcelané.

Cet anhydride arsénieux raffiné commercial contient toujours une petite quantité d'impuretés, parmi lesquelles se trouvent, le plus fréquemment, de l'antimoine (⁴⁵⁰⁻⁴⁵⁸), du sulfure d'arsenic et du soufre. On le purifie des produits sulfurés par sublimation après l'avoir mélangé d'un peu de potasse. On peut toujours l'obtenir très pur par oxydation de l'arsenic

Variétés allotropiques. — L'anhydride arsénieux forme trois variétés bien distinctes que nous étudierons successivement. On connaît deux variétés cristallines : les anhydrides arsénieux octaédrique et prismatique et une variété amorphe : l'anhydride vitreux.

1° **Anhydride arsénieux octaédrique** (système cubique). — L'anhydride arsénieux octaédrique est la variété cristalline la plus anciennement connue. Elle se produit lorsque la vapeur d'anhydride arsénieux est condensée sur une paroi froide et aussi par cristallisation par voie humide (⁴⁵⁹). Elle se rencontre dans la nature ; on la désigne sous le nom d'arsénite ou d'arsénolithe, elle est isomorphe avec la senarmonite SB^2O^5 . Cet anhydride octaédrique se produit encore dans la transformation lente de l'anhydride vitreux (⁴⁶¹) $D = 3,695$ (Guibourt) (⁴⁶²), $3,529$ (Taylor) (⁴⁶³), $3,7202$ (Karsten) (⁴⁶⁴), $3,70$ (Groth) (⁴⁶⁴). Winkler (⁴⁶⁶) a trouvé $3,6461$ pour la densité prise dans le pétrole et $3,6285$ à $12^{\circ}5$ pour la densité prise dans l'eau.

Sous l'action de la chaleur, l'anhydride arsénieux octaédrique se volati-

(⁴⁵²) BUCHNER. Rep. für Pharm. **21**-28-1825. — (⁴⁵³) MITCHELL. Am. J. Sc. **19**-122-1825. — (⁴⁵⁴) REGENS. Z. anorg. Chem. **4**-405-1895. — (⁴⁵⁵) HÖFFER. Histoire de la chimie **1**-509-1866. — (⁴⁵⁶) STRENG. Jahresb. 171-1860. — (⁴⁵⁷) WIGGENS. An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-547-1842. — (⁴⁵⁸) KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-207-1855. — (⁴⁵⁹) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **101**-565-1857. — (⁴⁶¹) HAUSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-188-1850. — (⁴⁶²) GUIBOUT. J. Chem. Med. **1**-2-55 et 106-1826. — (⁴⁶³) TAYLOR. Ph. Mag. **9**-482. — (⁴⁶⁴) KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweigg. **65**-594-1852. — (⁴⁶⁵) GROTH. Vierteljahrscr. Pharm. **18**-560. — (⁴⁶⁶) WINKLER. J. prakt. Chem. (2)-**31**-247-1885. — (⁴⁶⁷) FIZEAU. An.

lise sans fondre, mais, sous pression, il devient liquide en donnant la variété vitreuse. Le coefficient de dilatation, déterminé par Fizeau, est 0,000 125 78. L'anhydride arsénieux octaédrique se dissout lentement dans l'eau; il est moins soluble que la variété vitreuse, aussi les solutions aqueuses de cette dernière laissent-elles déposer à la température ordinaire des cristaux octaédriques. Les déterminations de la solubilité sont nombreuses et peu concordantes, nous mentionnerons les plus récentes. A 15°, une partie d'anhydride octaédrique se dissout dans 817 parties d'eau et après une longue agitation dans 572 parties seulement (Godwin Clayton)⁽⁴⁶⁸⁾. 100 cm³ d'eau pure en dissolvent 0^{gr},8507 (Chodounsky)⁽⁴⁶⁹⁾. Winkler⁽⁴⁶⁶⁾ a trouvé 1,72 pour 100 d'eau. En présence d'acide chlorhydrique, la solubilité est plus grande⁽⁴⁶⁶⁾. L'alcool absolu en dissout 0,025 pour 100 à 15° et 5,402 à l'ébullition. L'addition d'eau augmente la solubilité (Girardin)^(469 bis).

2° **Anhydride arsénieux prismatique.** — Cette variété dimorphe de l'anhydride arsénieux a été découverte par Wöhler⁽⁴⁷⁰⁾ dans les produits condensés, au milieu du four d'une usine de bleu de cobalt. Elle fut, plus tard, rencontrée par Claudet⁽⁴⁷¹⁾ dans les fissures d'une mine de pyrite de San Domingo (Portugal) où sa formation était attribuée à la combustion spontanée des pyrites arsenicales. Cette variété naturelle fut désignée sous le nom de claudetite. Plusieurs auteurs le signalèrent dans les produits de grillage des minerais arsenifères^(472 à 475). L'anhydride arsénieux prismatique prend naissance par la condensation de la vapeur d'anhydride sur une paroi portée à une température supérieure à 250°. Debray⁽⁴⁷⁶⁾ a montré, dans une expérience élégante, la production des 3 variétés. Il chauffe un tube scellé contenant de l'anhydride arsénieux en le maintenant vertical et de façon que la partie inférieure soit à 400°, la partie supérieure étant seulement à 200°. On observe la formation d'anhydride octaédrique dans la partie maintenue à 200° et dans le bas du tube se trouve de l'anhydride vitreux; dans les parties médianes, l'anhydride s'est déposé sous la forme prismatique.

Par voie de dissolution, il se produira de l'anhydride prismatique toutes les fois que la cristallisation pourra se faire à température élevée; par dissolution dans l'acide sulfurique au 1/4 en tube scellé par cristallisation dans les solutions alcalines saturées d'anhydride arsénieux [Pasteur⁽⁴⁷⁷⁾, Nordenskjöld⁽⁴⁷⁸⁾, Scheurer-Kestner⁽⁴⁷⁵⁾, Hirzel⁽⁴⁷⁹⁾, Wohler⁽⁴⁸⁰⁾]. Kühn⁽⁴⁸¹⁾ l'a isolé de la solution résultant de l'action de l'acide azotique sur l'arsénite d'argent.

Ch. Ph. (4)-8-361-1860. — ⁽⁴⁶⁸⁾ GODWIN CLAYTON. Chem. N. 64-27-1891. — ⁽⁴⁶⁹⁾ CHODOUNSKY. Chem. Centr. Bl. 569-1889. — ^(469 bis) GIRARDIN. J. Pharm. Ch. (5)-46-269-1864; B. Soc. Ch. (1)-3-458-1865. — ⁽⁴⁷⁰⁾ WÖHLER. An. Ch. (2)-51-201-1852. — ⁽⁴⁷¹⁾ CLAUDET. B. Soc. Ch. (1)-10-250-1868; J. Chem. Soc. (2)-6-170-1868. — ⁽⁴⁷²⁾ ULRICH. Jahresb. 175-1858. — ⁽⁴⁷³⁾ SCHEURER-KESTNER. B. Soc. Ch. (2)-10-544-1868. — ⁽⁴⁷⁴⁾ GROTH. An. Ph. Chem. Pogg. 137-414-1869. — ⁽⁴⁷⁵⁾ DEBRAY. B. Soc. Ch. (2)-2-9-1864. — ⁽⁴⁷⁷⁾ PASTEUR. J. Pharm. Ch. (5)-14-399-1848. — ⁽⁴⁷⁸⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-612-1861. — ⁽⁴⁷⁹⁾ HIRZEL. Z. Pharm. 81-1851. — ⁽⁴⁸⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-565-1857. — ⁽⁴⁸¹⁾ KÜHN. Ar. der Pharm. (2)-69-267-1852. — ⁽⁴⁸²⁾ DES

L'anhydride arsénieux est souvent considéré, à tort, comme isodimorphe avec l'anhydride antimonieux. Des Cloizeaux ⁽⁴⁸²⁾ a montré que l'anhydride prismatique était clinorhombique et non orthorhombique. Rinne ⁽⁴⁸⁵⁾ est arrivé à la même conclusion.

$D = 4,15$ (Groth) ⁽⁴⁷⁴⁾ D (claudetite) $= 5,85$ (Claudet) ⁽⁴⁷¹⁾. Dureté 2,5.

Par sublimation l'anhydride prismatique redonne la variété octaédrique.

Anhydride arsénieux amorphe ou vitreux. — L'anhydride arsénieux, fondu en tubes scellés, ou récemment préparé par condensation de la vapeur sur une paroi chauffée à 400° environ, possède la transparence et l'aspect du verre. $D = 5,7585$ (Guibourt) ⁽⁴⁶²⁾, 5,798 (Taylor) ⁽⁴⁶⁵⁾, 5,7026 (Karsten) ⁽⁴⁶⁴⁾, 5,884 (Filliol) ⁽⁴⁸⁴⁾, 5,729 à 47°, 2 (Herapath) ⁽⁴⁸³⁾. Winkler a trouvé, en opérant avec l'eau, 42°, 5 $D = 5,7165$ et, avec le pétrole, $D_{120,5} = 4,6815$. Sa dureté est comparable à celle du spath d'Islande (Hausmann) ⁽⁴⁶¹⁾.

La solubilité de l'anhydride arsénieux vitreux dans l'eau est plus grande que celle de l'anhydride octaédrique. Cette constatation a fait l'objet de nombreuses déterminations ^(462 et 486 à 488). D'après Bacaloglo ⁽⁴⁸⁰⁾ 100 p. d'eau dissolvent 1 p. 2 à 20° et 2 p. 5 à 25°. Buchner ⁽⁴⁶⁰⁾ a trouvé 5 p. 55 pour 100 après dissolution à l'ébullition et abandon pendant 24 heures à 15°. — La solution n'est pas stable, elle abandonne peu à peu des cristaux d'anhydride octaédrique. La teneur s'abaisse et tend à se limiter à celle qui correspond à la solubilité de la variété octaédrique. Winkler ⁽⁴⁶⁶⁾ a montré qu'une solution saturée, contenant 5,506 d'anhydride pour 100, ne renfermait plus, après 22 jours, que 1,707, nombre qui correspond très sensiblement à la solubilité de l'anhydride octaédrique. L'alcool dissout 1,060 pour 100 d'anhydride vitreux à 45°, la solubilité décroît par addition d'eau contrairement à ce que l'on observe avec l'anhydride octaédrique (Girardin) ^(469 bis). Il se dissout faiblement dans l'éther et dans le sulfure de carbone (Winkler) ⁽⁵⁰⁰⁾.

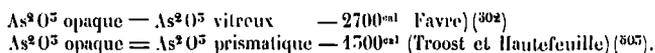
L'anhydride arsénieux vitreux est plus soluble dans la solution d'acide chlorhydrique que dans l'eau. Une solution chaude, saturée, abandonne, pendant le refroidissement, des cristaux octaédriques avec dégagement de chaleur et production d'une lueur; ce phénomène ne se produit point si l'on part de l'anhydride octaédrique (Rose) ⁽⁴⁹¹⁾. En général, la solubilité de l'anhydride arsénieux augmente par la présence des acides minéraux (Bacaloglo) ⁽⁴⁸⁰⁾. La glycérine ⁽⁴⁹²⁾, les huiles grasses, l'essence de térébenthine ⁽⁴⁹³⁾ en dissolvent de petites quantités.

A l'abri de l'air et de l'humidité, l'anhydride vitreux conserve longtemps sa transparence; mais, abandonné à l'air, il devient peu à peu opaque. Cette opacité correspond à la transformation de l'anhydride vitreux en

CLOIZEAUX. C. R. 105-96-1887. — ⁽⁴⁸⁵⁾ RINNE. Z. deutsch. Gesell. Geol. 62. — ⁽⁴⁸⁴⁾ FILLIOL. 42-An. Ch. Ph. (5)-21-415-1847. — ⁽⁴⁸³⁾ HERAPATH. Ph. Mag. 64-521-1824. — ⁽⁴⁸⁶⁾ FISCHER. J. Chem. Ph. Schweig. 12-455-1814. — ⁽⁴⁸⁷⁾ KLAAPROTH. An. Ch. (1)-88-210-1813. — ⁽⁴⁸⁸⁾ BUSSY. C. R. 24-774-1847; J. Pharm. Ch. (5)-12-521-1847. — ⁽⁴⁸⁰⁾ BACALOGLO. J. prakt. Chem. 83-411-1861. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BUCHNER. B. Soc. Ch. (1)-20-445-1875. — ⁽⁴⁹¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 35-481-1855. — ⁽⁴⁹²⁾ CAP. Rép. Chim. appl. 3-556-1861. — ⁽⁴⁹³⁾ SELMI. Ber.

anhydride octaédrique^(461 et 494). Le changement s'effectue plus rapidement à 100° (Regnault)⁽⁴⁹⁵⁾. Il a lieu également si l'on place un fragment d'anhydride vitreux, sous l'eau, tandis que l'alcool le ralentit d'autant plus qu'il est plus concentré^(498 et 499). Winkler⁽⁵⁰⁰⁾ a expliqué le mécanisme de ce phénomène en se basant sur la facilité de transformation de l'arsenic vitreux en anhydride octaédrique par voie de solubilité, et sur la différence de solubilité dans l'eau de ces deux variétés. L'eau, condensée à la surface de la masse vitreuse, forme une solution qui abandonne des octaèdres moins solubles, et l'eau, poursuivant sa marche à travers le fragment, produit cette transformation d'une façon continue de l'extérieur vers l'intérieur. Brame⁽⁵⁰¹⁾ avait observé que si l'on traite par l'iode un fragment d'anhydride arsénieux vitreux en voie de transformation, il y a une différence d'action sensible pour les deux variétés : l'anhydride vitreux se colore avec beaucoup plus d'intensité.

Données thermochimiques concernant les trois variétés d'anhydride arsénieux.



Suivant Berthelot ces déterminations sont vraisemblablement trop élevées et les nombres corrigés deviennent — 2400^{cal} pour le premier et — 1200^{cal} pour le second.

Chaleur de dissolution : $\text{As}^2\text{O}^3 \text{ opaque} + \text{Aq} = \text{As}^2\text{O}^3 \text{ dissous} - 7550^{\text{cal}}$ (Thomson)⁽⁵⁰³⁾.
Chaleur de formation : $\text{As}^2 \text{ cristaux} + \text{O}^3 = \text{As}^2\text{O}^3 \text{ opaque} + 156^{\text{cal}}, 4 + 148^{\text{cal}}, 9$ (Thomson)^(504 505).

Propriétés physiques. — Les propriétés physiques communes aux trois variétés d'anhydride arsénieux sont les suivantes : L'anhydride arsénieux n'est pas sensiblement volatil à la température ordinaire (Faraday)⁽⁵⁰⁶⁾ et n'émettrait des vapeurs qu'à 218° (Michell)⁽⁴⁵⁵⁾. D'après Selmi⁽⁵⁰⁷⁾ la volatilisation a lieu déjà à 100°. La vapeur est inodore.

La densité de vapeur à 565° est 15,85 [Mitscherlich⁽⁵⁰⁸⁾, V. et C. Meyer⁽⁵⁰⁹⁾] ont encore trouvé 15,78 à 1560°. Ce nombre s'accorde avec le poids moléculaire de As^4O^6 qui est 15,58. D'après Biltz⁽⁵¹⁰⁾ la molécule se dissocierait à partir de 800°, et, à 1800°, correspondrait à As^2O^3 . [Trouvé 6,95. Calculé p. As^2O^3 , 6,84].

Le poids moléculaire, déterminé par ébullioscopie dans le nitrobenzène à 205°, correspond à As^4O^6 (Biltz)⁽⁵¹⁰⁾. Il résulterait de déterminations plus récentes de Zawidzky⁽⁵¹¹⁾ que la molécule ne renfermerait qu'un

Chem. Gesell. 13-206-1855. — ⁽⁴⁹⁴⁾ Fuchs, J. Chem. Ph. Schweig. 67-429-1855. — ⁽⁴⁹⁵⁾ REGNAULT, An. Ch. Ph. (5)-1-144-1841. — ⁽⁴⁹⁸⁾ CHRISTISON, An. Ph. Chem. Pogg. 36-494-1855. — ⁽⁴⁹⁹⁾ H. ROSE, An. Ph. Chem. Pogg. 52-454-1841. — ⁽⁵⁰⁰⁾ WINKLER, J. prakt. Chem. (2)-31-247-1885. — ⁽⁵⁰¹⁾ BRAME, An. Ch. Ph. (3)-37-221-1855; C. R. 19-1107-1845. — ⁽⁵⁰²⁾ FAVRE, J. Pharm. Ch. (5)-24-241-54-1853. — ⁽⁵⁰³⁾ TROOST et HAUTESFEUILLE, C. R. 69-48-1869. — ⁽⁵⁰⁴⁾ THOMSON, Thermochem. Unters. 2-256. — ⁽⁵⁰⁵⁾ BERTHELOT, Thermochimie, 1897. — ⁽⁵⁰⁶⁾ FARADAY, An. Ph. Chem. Pogg. 19-551-1850. — ⁽⁵⁰⁷⁾ SELMI, Jahresb. 1049-1878. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MITSCHERLICH, An. Chem. Pharm. Lieb. 12-165-1854. — ⁽⁵⁰⁹⁾ V. et C. MEYER, Ber. Chem. Gesell. 609-1112-1195 et 1282-1880; B. Soc. Ch. (2)-33-114-1880. — ⁽⁵¹⁰⁾ BILTZ, Z. ph. Chem

seul atome d'arsenic. L'anhydride arsénieux solide conduit mal le courant (Bleekrode)⁽⁵¹²⁾.

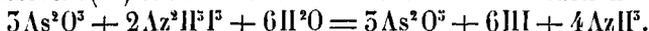
Propriétés chimiques. — L'anhydride arsénieux est réduit par l'hydrogène, la réduction paraît se produire seulement avec la vapeur.

Le fluor réagit violemment sur l'anhydride arsénieux, en donnant un liquide incolore qui n'a pas été analysé et qui peut être le trifluorure ou un oxyfluorure d'arsenic (Moissan)⁽⁵¹⁵⁾. Le chlore fournit du trichlorure d'arsenic et de l'anhydride arsénique, et, si la température est suffisamment élevée, seulement du trichlorure (Weber)⁽⁵¹⁴⁾. En cessant l'action du chlore au moment où il se forme un liquide transparent, Bloxam⁽⁵¹³⁾ a observé la formation d'une combinaison d'anhydride arsénieux et d'anhydride arsénique ayant pour formule $2As^2O^3 \cdot As^2O^5$. L'action du brome ne paraît pas avoir été étudiée. Rappelons que Brame⁽⁵⁰¹⁾ a remarqué une différence d'action de l'iode à froid sur les variétés vitreuses et octaédrique d'arsenic, cette dernière n'étant pas sensiblement colorée à basse température. En faisant intervenir la chaleur, Zinno⁽⁵¹⁶⁾ a constaté la formation d'un oxyiodure que Wegner⁽⁵¹⁷⁾ n'a pu reproduire.

L'anhydride arsénieux n'est pas oxydé à froid ni à 100° par l'oxygène (Berthelot)⁽⁵¹⁸⁾, mais l'oxydation a lieu en présence de l'ozone [Schönbein⁽⁵¹⁹⁾, Thénard⁽⁵²⁰⁾, Soret⁽⁵²¹⁾].

Berzélius⁽⁴⁵⁰⁾ a utilisé l'action du soufre pour fixer la composition de l'anhydride arsénieux; il se produit du bisulfure d'arsenic et de l'anhydride sulfureux. Le phosphore fournit de l'arsenic et du phosphore d'arsenic (Oppenheim)⁽⁵²²⁾. Le carbone⁽⁵²⁵⁾, le silicium⁽⁵²⁴⁾ et l'azoture de bore^(524 a) réduisent l'anhydride arsénieux. Cette réduction se produit également avec les métaux alcalins et quelques autres métaux très oxydables tels que le zinc, le magnésium.

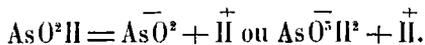
Les actions, exercées par les hydracides et les composés halogénés des métalloïdes et des métaux, ont été mentionnées antérieurement, dans l'étude des modes de formation des composés halogénés de l'arsenic, Chattavay et Stevens⁽⁵²⁵⁾ ont obtenu avec l'iodure d'azote la réaction suivante :



L'anhydride arsénieux se dissout en petite quantité dans l'eau, cette solution rougit faiblement la teinture de tournesol. Walden⁽⁵²⁶⁾ admet qu'elle renferme l'hydrate $As^2O^5 \cdot H^2O$, soit $HO - OAs = AsO - OH$.

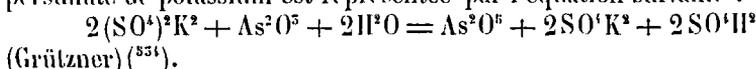
19-585-1898. — ⁽⁵¹¹⁾ ZAWIDZKY. Ber. Chem. Gesell. **36**-1427-1905; B. Soc. Ch. (5)-**30**-1162-1905. — ⁽⁵¹²⁾ BLEEKRODE. Jahrbcs. 148-1878. — ⁽⁵¹³⁾ MOISSAN. Le fluor et ses composés 156. Steinheil. Paris, 1900. — ⁽⁵¹⁴⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-619-1861. — ⁽⁵¹⁵⁾ BLOXAM. J. Chem. Soc. (2)-**3**-62-1892. — ⁽⁵¹⁶⁾ ZINNO. Rep. für. Pharm. **22**-585-1875. — ⁽⁵¹⁷⁾ WEGNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **174**-129-1874. — ⁽⁵¹⁸⁾ BERTHELOT. C. R. **84**-408-1877. — ⁽⁵¹⁹⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-561-1848. — ⁽⁵²⁰⁾ THÉNARD. C. R. **75**-474 et 458-1872. — ⁽⁵²¹⁾ SORÉT. C. R. **38**-445-1854. — ⁽⁵²²⁾ OPPENHEIM. B. Soc. Ch. (2)-**1**-165-1864. — ⁽⁵²³⁾ WOGEL. Polyt. J. Dingler **144**-159-1857. — ⁽⁵²⁴⁾ VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-**12**-155-1897. — ^(524 a) MEYER et ERDMANN. Ber. Chem. Gesell. **35**-555-1902. — ⁽⁵²⁵⁾ CHATTAVAY et STEVENS. Am. Chem. J. **23**-569-1900. — ⁽⁵²⁶⁾ WALDEN. Z. ph. Chem. **2**-55-1888. — ⁽⁵²⁷⁾ FAVREL. J.

Suivant Zawidzky⁽⁵¹¹⁾ la solution se comporterait comme un acide monobasique très faible, et l'acide arsénieux AsO^3H^2 serait dissocié en



La solution aqueuse d'acide arsénieux est indifférente à la teinture de cochenille (Favrel)⁽⁵²⁷⁾. En présence de colloïdes, l'acide arsénieux peut être séparé par diffusion (Graham)⁽⁵²⁸⁾. L'anhydride, cristallisant dans de l'eau colorée, fixe la matière colorante avec une grande intensité^(528 a).

En solution aqueuse, l'anhydride arsénieux est facilement oxydé par le chlore le brome, l'iode⁽⁵²⁹⁻⁵³⁰⁾, les hypochlorites et hypodites^(530 a) et périodates alcalins^(530 b), l'eau oxygénée⁽⁵¹⁹⁾. En solution chlorhydrique, l'oxydation ne se produit que très lentement à l'air (Kessler)⁽⁵³¹⁾. La solution de permanganate de potassium, l'acide chromique transforment également l'anhydride arsénieux en acide arsénique (Péan de Saint-Gilles)^(532 et 531). Le chlorure d'or est réduit avec formation d'un précipité d'or métallique (H. Rose)⁽⁵³³⁾. Les persulfates donnent de l'acide arsénique. L'action du persulfate de potassium est représentée par l'équation suivante :



Il convient de citer, à propos des propriétés de la solution aqueuse de l'anhydride arsénieux, sa réduction par l'hydrogène naissant^(535 à 541) provenant de l'action des acides sur les métaux attaquables tels que le zinc, l'étain, le magnésium, etc., ou encore de la décomposition de l'eau par les amalgames alcalins^(541 a). Il se forme, en même temps que de l'arsenic ou de l'hydrure d'arsenic solide, de l'hydrogène arsénié gazeux. Ce dernier corps se produit encore dans l'électrolyse de cette solution.

En présence d'hydrure de palladium, il y a également précipitation d'arsenic⁽⁵⁴²⁾. Reinsch⁽⁵⁴³⁾ avait basé une méthode de recherche, sur la facile précipitation de cet élément par le cuivre, dans les solutions aqueuses d'anhydride arsénieux acidulées par l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène sulfuré colore immédiatement la solution aqueuse d'anhydride arsénieux en jaune et donne, en présence d'un acide fort, un précipité jaune de trisulfure d'arsenic.

L'anhydride arsénieux fournit, avec l'anhydride sulfurique, plusieurs combinaisons. L'une, ayant pour formule $\text{As}^2\text{O}^5\text{SO}^5$, a été trouvée par Schafbault⁽⁵⁴⁴⁾, puis par Reich⁽⁵⁴⁵⁾ dans le produit de grillage de pyrites arsénifères. Une combinaison, ayant pour formule $5(\text{As}^2\text{O}^5\text{SO}^5)\text{SO}^4\text{H}^2$, a

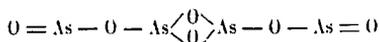
Pharm. Ch. (5)-28-501-1895. — ⁽⁵²⁹⁾ GRAHAM. *Am. Ch. Ph.* (5)-65-194-1862. — ^(528 a) SCHEURER-KESTNER. *Rép. Chim. appl.* 4-406-1862. — ⁽⁵²⁹⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES. *Am. Ch. Ph.* (5)-57-224-1859. — ⁽⁵³⁰⁾ RÖDICK. *Z. ph. Chem.* 6-565-1902. — ^(530 a) ORTON et BLACKMAN. *J. Chem. Soc.* 77-850-1900. — ^(530 b) PÉCHARD. *C. R.* 128-1101-1899. — ⁽⁵³¹⁾ KESSLER. *Am. Ph. Chem. Soc.* 118-17-1865. — ⁽⁵³²⁾ PÉAN DE SAINT-GILLES. *Am. Ch. Ph.* (5)-55-585-1859. — ⁽⁵³³⁾ H. ROSE. *Am. Ph. Chem. Pogg.* 76-554-1849. — ⁽⁵³⁴⁾ GRÜTZNER. *Ar. der Pharm.* 237-705-1899. — ⁽⁵³⁵⁾ FISCHER. *Am. Ph. Chem. Pogg.* 9-261-1827. — ⁽⁵³⁶⁾ WOLFFE. *Am. Crell.* 1-155. — ⁽⁵³⁷⁾ PELLETIER. *Am. Ch.* 1-12-252-1792. — ⁽⁵³⁸⁾ RESSLER. *Am. Ph. Chem. Pogg.* 113-150-1861. — ⁽⁵³⁹⁾ PRÉSENSIS. *Z. anal. Chem.* 1-447-1862. — ⁽⁵⁴⁰⁾ BETTENDORFF. *Z. anal. Chem.* 9-105-1870. — ⁽⁵⁴¹⁾ SCHLIEM. *Ar. der Pharm.* (5)-23-710-1885. — ^(541 a) FRÉMY. *C. R.* 70-66-1870. — ⁽⁵⁴²⁾ GLANSTONE et THUR. *J. Chem. Soc.* (2)-33-506-1878. — ⁽⁵⁴³⁾ REINSCH.

été préparée par Laurent⁽⁵⁴⁶⁾. Weber⁽⁵⁴⁷⁾ a obtenu des composés renfermant, pour une molécule d'anhydride arsénieux, 5 ou 6 molécules d'anhydride arsénique. Addie⁽⁵⁴⁸⁾ n'a pu reproduire les corps décrits par Weber, mais a réussi à isoler les composés $As^2O^3SO^5$, $As^2O^5 2SO^5$ et $As^2O^5 4SO^5$. En 1895, Stavenhagen^(548 a) obtint de nouveau le composé $As^2O^3 5SO^5$. Enfin, par l'action de l'acide sulfurique fumant, Schultz-Sellac⁽⁵⁴⁹⁾ avait déjà préparé le dérivé $As^2O^5.4SO^5$. L'acide azotique transforme l'anhydride arsénieux en acide arsénique, par une action ménagée. Joly⁽⁵⁵⁰⁾ réussit à préparer des composés intermédiaires tels que $5As^2O^3 2As^2O^5.5H^2O$. Bloxam⁽⁵⁵³⁾, dans l'action du chlore, avait signalé une combinaison du même ordre $2As^2O^3.As^2O^5$.

L'anhydride arsénieux se dissout dans l'anhydride acétique et paraît s'y combiner^(550 a et 550 b).

L'anhydride arsénieux forme, avec les sels halogènes alcalins, des combinaisons décomposables par l'eau. Rudorff⁽⁵⁵⁴⁾ a décrit les composés $2As^2O^5NaI$ et $2As^2O^5NaBr$ et Weehler⁽⁵⁵⁵⁾ les dérivés $CsClAs^2O^5$, $RbClAs^2O^5$; $CsIAs^2O^5$; $RbIAs^2O^5$ et $KIAs^2O^5$.

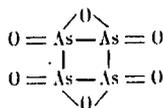
Constitution. — D'après V. Meyer⁽⁵⁵⁶⁾, la constitution de l'anhydride arsénieux serait représentée par l'une ou l'autre des formules suivantes :



ou :



Erdmann⁽⁵⁵⁷⁾ ayant trouvé, pour l'arsenic jaune, le poids moléculaire correspondant à As^4 , et ayant observé la formation d'une petite quantité de cette variété d'arsenic dans la réduction de l'anhydride arsénieux par le zinc, en présence d'une solution saline et de sulfure de carbone, propose la formule suivante :



Caractères et analyse. — L'anhydride arsénieux se reconnaît

J. prakt. Chem. **24**-244-1841; Polyt. J. Dingler **181**-552-1866. — ⁽⁵⁴⁴⁾ SCHAFFHAUT, J. prakt. Chem. **23**-298-1841. — ⁽⁵⁴⁵⁾ REICH, J. prakt. Chem. **90**-176-1865. — ⁽⁵⁴⁶⁾ LAURENT, J. Pharm. Ch. (5)-45-184-1864. — ⁽⁵⁴⁷⁾ WEBER, Ber. Chem. Gesell. **19**-5185-1884. — ⁽⁵⁴⁸⁾ ADDIE, Chem. N. **59**-58-1889. — ^(548 a) STAVENHAGEN, Z. angew. Chem. 285-1895. — ⁽⁵⁴⁹⁾ SCHULTZ-SELLAC, Ber. Chem. Gesell. **4**-109-1871. — ⁽⁵⁵⁰⁾ JOLY, C. R. **100**-1227-1885. — ^(550 a) RUCK, C. R. **57**-205-1865. — ^(550 b) SCHUTZENBERGER, C. R. **53**-558-1861. — ⁽⁵⁵⁴⁾ RUDORFF, Ber. Chem. Gesell. **19**-2068-1886; **21**-5051-1888. — ⁽⁵⁵⁵⁾ WEEHLER, Z. anorg. Chem. **4**-457-1895. — ⁽⁵⁵⁶⁾ V. MEYER, Ber. Chem. Gesell. **12**-1112-1879. — ⁽⁵⁵⁷⁾ ERDMANN, Z. anorg. Chem. **32**-455-1902. — ⁽⁵⁵⁸⁾ LASSIGNER, J. Chim. Méd. (1)-8-584-1852. — ⁽⁵⁵⁹⁾ REINSCHE, J. prakt. Chem.

avec la plus grande facilité. Un fragment, chauffé dans un petit tube de verre, fournit par volatilisation un anneau formé de petits octaèdres transparents très réfringents. Additionné d'un peu d'acétate de sodium sec, il dégage, dès qu'on le chauffe, l'odeur repoussante du cacodyle. Enfin introduit dans l'appareil de Marsh, il est rapidement réduit et l'on peut constater la formation d'anneaux et de taches d'arsenic.

En solution aqueuse, il donne, avec l'hydrogène sulfuré, une coloration jaune et, par l'addition d'un acide minéral, un précipité jaune de trisulfure d'arsenic. Cette coloration est visible pour une solution renfermant 1/10 000 d'anhydride arsénieux et le précipité, en présence d'acide chlorhydrique, pour une solution à 1/80 000 (Lassaigne)⁽⁵⁵⁸⁾. D'après Reinsch⁽⁵⁵⁹⁾, la sensibilité atteindrait 1/90 000 et même, suivant Brandes et Ebeling⁽⁵⁶⁰⁾, 1/160 000. On obtient une précipitation aussi complète que possible en saturant le liquide d'hydrogène sulfuré en présence d'un peu d'acide chlorhydrique et à chaud.

Lévy⁽⁵⁶⁵⁾ a fait connaître quelques réactions colorées de l'anhydride arsénieux.

ARSÉNITES. — Nous avons vu que la solution aqueuse d'anhydride arsénieux se comportait comme un acide faible vis-à-vis des réactifs colorés. On peut la considérer comme renfermant l'acide $\text{AsO}^{\text{II}}\text{H}^{\text{I}}$ dont on connaît les sels. La neutralisation par la soude pour une molécule $\text{AsO}^{\text{II}}\text{H}^{\text{I}}$ dégage 6900^{cal} pour la première molécule ajoutée, 1500^{cal} pour la seconde et 500^{cal} pour la troisième (Thomsen)⁽⁵⁶⁴⁾. On connaît les sels mono-, di- et trimétalliques correspondant à $\text{AsO}^{\text{II}}\text{H}^{\text{I}}$, tels que :



En outre, on a obtenu un certain nombre de sels dérivant d'un acide métaarsénieux $\text{AsO}^{\text{II}}\text{H}$ et d'un acide pyroarsénieux. Il existe également beaucoup d'arsénites basiques.

Les arsénites alcalins sont solubles et se préparent par l'action de l'anhydride arsénieux sur les bases alcalines ou les carbonates alcalins. Les arsénites insolubles s'obtiennent par double décomposition. Ils sont rarement cristallisés. Les arsénites sont décomposables par la chaleur : les arsénites alcalins se transforment en arséniates en dégageant de l'arsenic ; les arsénites des métaux lourds laissent un résidu d'oxyde ; quelques-uns ne sont décomposés qu'incomplètement. Mélangés de charbon, ils se réduisent en donnant un sublimé d'arsenic et parfois un arséniure métallique.

Les arsénites insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

Les arsénites alcalins, en solution alcaline, absorbent lentement l'oxygène de l'air (Frésenius)⁽⁵⁶⁶⁾. D'après Mohr⁽⁵⁶⁶⁾ et quelques autres auteurs^(567 à 570), cette absorption ne se produit qu'en présence d'un hypo-

13-153-1858. — ⁽⁵⁶⁰⁾ BECKER, Ar. der Pharm. (2)-56-287-1848. — ⁽⁵⁶³⁾ LÉVY, C. R. 103-1495-1886. — ⁽⁵⁶⁴⁾ THOMSEN, Thern. Unter. 1-200. — ⁽⁵⁶⁵⁾ FRÉSENIUS, An. Chem. Pharm. Lieb. 93-584-1855. — ⁽⁵⁶⁶⁾ MOHR, An. Chem. Pharm. Lieb. 94-222-1855. — ⁽⁵⁶⁷⁾ GORF.

sulfite ou d'un sulfite. Certains oxydants, tels que l'acide chromique, favorisent cette absorption d'oxygène, et l'oxydation se produit à la fois par ces deux sources d'oxygène (Kessler) ⁽⁵⁷¹⁾.

La réduction par l'hydrogène naissant fournit de l'hydrogène arsénié, comme dans le cas de la solution aqueuse d'anhydride arsénieux. En milieu alcalin, l'aluminium donne aussi un dégagement d'hydrogène arsénié ⁽⁵⁷²⁾.

Les solutions concentrées d'arsénites laissent déposer, quand on les traite par l'acide chlorhydrique, de l'anhydride arsénieux cristallisé. Ce dépôt s'effectue lentement avec l'acide sulfurique ou l'acide azotique.

L'hydrogène sulfuré, en liqueur neutre, donne une coloration jaune, et, en présence d'acide, un précipité jaune de sulfure d'arsenic.

Les sulfures alcalins ne fournissent pas de précipité. Il se produit des sulfosels.

En liqueur alcaline, les arsénites précipitent par le chlorure de baryum. Le nitrate d'argent produit, dans leurs solutions aqueuses, un précipité jaune d'arsénite d'argent soluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. Le nitrate mercurique donne un précipité blanc devenant gris à l'ébullition par suite de la formation de mercure métallique. Le chlorure d'or est réduit. Le permanganate de potassium, en liqueur acide, est décoloré. Le sulfate de cuivre produit un précipité vert soluble dans les acides.

Comme l'anhydride arsénieux, les arsénites sont très toxiques. Malgré cette grande toxicité, l'anhydride arsénieux et les arsénites ne seraient que faiblement antiseptiques ^(573 573).

Le dosage de l'anhydride arsénieux et des arsénites est basé sur leurs propriétés réductrices. On utilise la réduction du chlorure d'or ou encore le dosage par les liqueurs titrées de permanganate ou d'iode.

Applications. — L'anhydride arsénieux est utilisé pour la préparation de quelques matières colorantes arsenicales, l'orpiment, le vert de Scheele, le vert de Schweinfurt. On l'emploie pour le mordantage des indiennes. En verrerie et en céramique, il a également quelques applications : décoloration du verre et du cristal, préparation des émaux. Ses propriétés toxiques le font employer pour la destruction des insectes et des rongeurs. Selon Bordas ^(575 a), sa toxicité pour ces derniers aurait été très exagérée en ce qui concerne les doses massives.

ANHYDRIDE ARSÉNIQUE $As_2O_3 = 250$ (As : 65,22 ; O : 54,78)

Historique. — L'anhydride arsénieux a été découvert par Scheele en 1775.

- Jahresb. 175-1858. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MAC DONNELL. Jahresb. 414-1859. — ⁽⁵⁶⁹⁾ LUDWIG. Ar. der Pharm. (2)-97-27-1859. — ⁽⁵⁷⁰⁾ VOGEL. N. Rep. für Pharm. 22-577-1875. — ⁽⁵⁷¹⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 113-145-1861. — ⁽⁵⁷²⁾ JOHNSON. Chem. N. 38-301-1878. — ⁽⁵⁷³⁾ PIENKOWSKY. Jahresb. 606-1865. — ⁽⁵⁷⁴⁾ KLETZINSKY. Polyt. J. Dingler 173-597-1864. — ⁽⁵⁷⁵⁾ PETIT. C. R. 75-881-1872. — ^(575 a) BORDAS. C. R. 138-876-1904. — ⁽⁵⁷⁶⁾ AUGER.

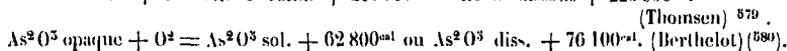
Préparation. — On prépare ce corps par déshydratation de l'acide arsénique. Auger⁽⁵⁷⁶⁾ a montré que l'eau pouvait être complètement éliminée à la température de 180°, et que l'anhydride était stable au-dessous de 400°. Il suffira donc de maintenir à l'étuve à 180-200°, jusqu'à poids constant, une quantité donnée d'acide arsénique.

Formation. — Cet anhydride se produit dans l'oxydation directe de l'arsenic ou de l'anhydride arsénieux par l'oxygène (Berthelot)⁽⁵⁷⁷⁾, et aussi dans l'action du chlore sec sur l'anhydride arsénieux (Weber)⁽⁵¹⁴⁾.

Propriétés. — L'anhydride arsénique est un solide blanc, opaque, amorphe.

D. = 5,7542 (Karsten)⁽⁴⁶⁴⁾; 5,985 et 4,025 (Playfair et Joule)⁽⁵⁷⁸⁾; 4,250 (Fillhol)⁽⁴⁸⁴⁾; 4,5 (Auger)⁽⁵⁷⁷⁾.

Chaleur de formation :



L'anhydride arsénique se décompose sous l'action de la chaleur en donnant : $\text{As}^4\text{O}^6 + 4\text{O}$. — Cette décomposition se produirait avant la fusion et le produit fondu serait toujours mélangé d'anhydride arsénieux⁽⁵⁸¹⁻⁵⁸²⁾. Auger⁽⁵⁷⁶⁾ a montré que la proportion d'anhydride arsénieux pouvait atteindre 50 pour 100 et que la formation d'anhydride arsénieux et d'oxygène commençait au-dessus de 400°.

L'hydrogène, le soufre, le phosphore, le carbone réduisent l'anhydride arsénique. Les métaux alcalins, le zinc, le plomb et beaucoup d'autres métaux enlèvent à ce composé son oxygène, pour donner de l'arsenic ou des arséniures métalliques.

L'anhydride arsénique attire l'humidité atmosphérique en se transformant en acide arsénique comme en présence de l'eau, dans laquelle il se dissout lentement.

L'hydrogène sulfuré sec est absorbé en produisant du pentasulfure d'arsenic (Vogel)⁽⁵⁷⁰⁾. Le gaz chlorhydrique est aussi fixé abondamment par l'anhydride arsénique, il se dégage du chlore et de l'eau qui liquéfie le produit. Le liquide, ainsi obtenu, dégage, à la distillation, du trichlorure d'arsenic (Mayrhofer)⁽⁵⁸⁴⁾.

Le pentachlorure de phosphore réagit suivant l'équation suivante : $\text{As}^2\text{O}^3 + 5\text{PCl}^5 = 2\text{AsCl}^3 + 5\text{POCl}^3 + 4\text{Cl}$ (Hurtzig et Genther).

L'anhydride arsénique, chauffé avec les composés halogénés alcalins, se décompose en donnant un arséniate, de l'anhydride arsénieux et l'élément halogène libre. Cette réaction se produit surtout facilement avec les

C. R. **134**-1059-1902. — ⁽⁵⁷⁷⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-**28**-496-1877. — ⁽⁵⁷⁸⁾ PLAYFAIR et JOULE. Memoirs of the chemical Society **3**-85. — ⁽⁵⁷⁹⁾ THOMSEN. Thermochem. Unters. **2**-256-1885. — ⁽⁵⁸⁰⁾ BERTHELOT. C. R. **84**-1408-1877. — ⁽⁵⁸¹⁾ KOPP. An. Ch. Ph. (5)-**48**-106-1856. — ⁽⁵⁸²⁾ SZARVASY et MESSINGER. Ber. Chem. Gesell. **30**-1545-1897. — ⁽⁵⁸⁴⁾ MAYRHOFFER. An. Chem. Pharm. Lieb. **158**-550-1871. — ⁽⁵⁸³⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph.

iodures (Schönhein) ⁽⁵⁸⁵⁾. La présence d'oxygène active la décomposition des chlorures (Schulze) ⁽⁵⁸⁶⁾.

Composition. — La composition de l'anhydride arsénique a été déterminée en évaluant la quantité d'oxygène fixé par un poids donné d'arsenic ou d'anhydride arsénieux. Parmi les auteurs de ces déterminations, il faut citer Proust ⁽⁵⁸⁷⁾, Thomson ⁽⁵⁸⁸⁾, Thénard ⁽⁵⁸⁹⁾, Berzélius ⁽⁵⁹⁰⁾, Mitscherlich ⁽⁵⁹¹⁾.

ACIDE ARSÉNIQUE $\text{AsO}_3\text{H}_2 = 142,05$

Préparation. — L'acide arsénique se prépare industriellement par l'oxydation de l'anhydride arsénieux au moyen de l'acide azotique.

L'opération comporte, outre l'oxydation de cet anhydride, la régénération des vapeurs nitreuses.

L'acide azotique, de densité 1,55, est placé dans des bonbonnes qui peuvent être chauffées au bain-marie. Ces bonbonnes possèdent une large ouverture, permettant de disposer à l'intérieur un cylindre en grès perforé dans lequel on ajoute l'anhydride arsénieux. Une tubulure sert à l'introduction de l'acide azotique et une autre au dégagement des vapeurs nitreuses. On charge chaque bonbonne avec 150 kg d'acide azotique, et l'on ajoute par fraction de 10 ou 5 kg, 125 kg d'anhydride arsénieux. On règle la température du bain-marie et les additions d'anhydride, suivant l'allure de la réaction. L'attaque étant terminée, on soutire le liquide dans des chaudières en fonte émaillée où l'on ajoutera de l'acide azotique ou de l'anhydride arsénieux suivant qu'il existera dans l'acide arsénique un excès de l'un ou l'autre de ces corps. On évapore à 7° B et on livre à l'industrie sous cette forme de liquide sirupeux.

Les vapeurs nitreuses sont conduites dans des sortes de tours de condensation en présence d'eau et d'air. On régénère aussi 75 à 80 pour 100 de l'acide azotique employé.

L'eau régale, le chlore ont été proposés pour cette fabrication de l'acide arsénique [Bucholz ⁽⁵⁹²⁾, Wagner ⁽⁵⁹³⁾, Girardin ⁽⁵⁹⁴⁾].

Formation. — L'acide arsénique se produit dans l'oxydation de l'anhydride arsénieux en présence de l'eau. On peut employer les halogènes ^(595-4 597), les composés oxygénés du chlore ^(596 et 600), l'eau régale ⁽⁵⁹⁸⁾, l'acide azotique ⁽⁵⁹⁹⁾, les solutions d'acide chromique, de permanganate alcalin ⁽⁶⁰¹⁾, de chlorure d'or ⁽⁶⁰²⁾, etc. En milieu alcalin, quelques peroxydes peuvent aussi produire cette oxydation, l'oxyde cuivrique, par

Chem. Pogg. 78-514-1849. — ⁽⁵⁸⁶⁾ SCHULZE. J. prakt. Chem. (2)-21-457-1880. — ⁽⁵⁸⁷⁾ PROUST. J. Phys. 49-151-1799. — ⁽⁵⁸⁸⁾ THOMSON. Ann. Phil. 1814. — ⁽⁵⁸⁹⁾ THÉNARD. An. Ch. (1)-50-125-1804. — ⁽⁵⁹⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. (1)-80-45-1811; An. Ch. Ph. (2)-5-179-1817. — ⁽⁵⁹¹⁾ MITSCHERLICH. — ⁽⁵⁹²⁾ BUCHOLZ. J. Chem. Ph. Scherer. 9-597-1802. — ⁽⁵⁹³⁾ WAGNER. Jahresh. Techn. 569-1876. — ⁽⁵⁹⁴⁾ GIRARDIN. J. Pharm. Ch. (5)-46-269-1864. — ⁽⁵⁹⁵⁾ BERGMANN. Opuscules chimiques 2-272. — ⁽⁵⁹⁶⁾ BALARD. An. Ch. Ph. (2)-57-265-1854. — ⁽⁵⁹⁷⁾ SIMON. Rep. für Pharm. 65-498-1859. — ⁽⁵⁹⁸⁾ SCHEELE. Opuscules 2-28. — ⁽⁵⁹⁹⁾ THOMSON. J. Chem. Ph. Schweig. 17-422-1816. — ⁽⁶⁰⁰⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 105-572-1858. — ⁽⁶⁰¹⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 95-205-1855. — ⁽⁶⁰²⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg.

exemple ^(605 604). La solution ammoniacale de nitrate d'argent agit de même. La décomposition du trichlorure d'arsenic par l'eau de chlore et l'action de l'eau de brome sur le trisulfure d'arsenic fournissent également de l'acide arsénique ⁽⁶⁰⁵⁾.

Propriétés. — L'acide ortho-arsénique AsO^4H^3 a été décrit par Kopp ⁽⁶⁰⁹⁾ qui le préparait en concentrant au bain-marie la solution d'acide arsénique. Joly ⁽⁶¹⁰⁾ ne put l'obtenir et prépara par dessiccation à 110° l'hydrate $\text{As}^4\text{O}^{15}\text{H}^6$ ou $\text{As}^2\text{O}^55\text{H}^2\text{O}$. Auger ⁽⁶¹¹⁾, qui a repris l'étude de l'hydratation de l'anhydride arsénique, n'a pu reproduire ni l'acide ortho, ni les deux autres acides $\text{As}^2\text{O}^7\text{H}^4$ (Kopp) et AsO^5H (Kopp, Joly). Il résulte de ses recherches que des hydrates, antérieurement décrits par Bueholz ⁽⁶⁰⁶⁾, Geuther ⁽⁶⁰⁸⁾, Kopp et Joly, les seuls hydrates (AsO^4H^3) $^2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{As}^4\text{O}^{15}\text{H}^6$ existeraient réellement. Le premier est l'hydrate qui se sépare à l'état cristallisé des solutions concentrées d'acide arsénique. Il est isomorphe avec l'hydrate correspondant de l'acide orthophosphorique (Joly). $\text{PF} : 55^\circ, 5-56^\circ$ (Kopp). Le second se produit dans la dessiccation de ce dernier à 110° (Joly) et même à 65° (Auger) ⁽⁶¹¹⁾.

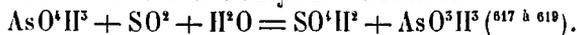
Propriétés de la solution d'acide arsénique. — La solution d'acide arsénique se comporte comme un acide tribasique, présentant, comme l'acide phosphorique, des chaleurs de neutralisation inégales pour la saturation successive de sa molécule par 1, 2 ou 3 molécules de base. La neutralisation, par 3 molécules de soude, donne lieu, pour la première molécule, à un dégagement de $15\,000^{\text{cal}}$, pour la seconde, $12\,600^{\text{cal}}$, et pour la troisième, $8\,500^{\text{cal}}$ (Thomsen).

La solution rougit fortement la teinture de tournesol. Avec le méthylorange, la saturation se produit avec une molécule de base alcaline; avec la phénolphaléine, il en faut 2 molécules ^(610, 612 et 613). Avec le bleu soluble, l'acide se comporte comme tribasique (Engel) ⁽⁶¹⁴⁾.

Les densités des solutions aqueuses d'acide arsénique ont été déterminées par Gerlach ⁽⁶¹⁵⁾, puis par Schiff ⁽⁶¹⁶⁾ :

L'acide arsénique, en solution, est réduit par l'hydrogène naissant ou par le courant électrique comme l'anhydride arsénieux. Cette réduction de l'acide arsénique peut être produite par un très grand nombre de corps avec formation tantôt d'anhydride arsénieux, tantôt d'arsenic et même d'hydrogène arsénié.

L'acide sulfureux donne de l'anhydride arsénieux :



85-455-1852. — ⁽⁶⁰⁵⁾ VAUQUELIN. J. Pharm. Ch. (2)-9-250-1825. — ⁽⁶⁰⁴⁾ O. SCHAIRER. Chem. Z. 28-15-1904. — ⁽⁶⁰⁸⁾ DE KONINCK. Z. Anal. Chem. 19-468-1880. — ⁽⁶⁰⁶⁾ BUCHOLZ. J. Chem. Ph. Schweig. 9-597. — ⁽⁶⁰⁸⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-150-1859. — ⁽⁶⁰⁹⁾ KOPP. An. Ch. Ph. (3)-48-106-1856. — ⁽⁶¹⁰⁾ JOLY. C. R. 100-1221; 101-1262-1885; 102-516-451-1885-1886. — ⁽⁶¹¹⁾ AUGER. C. R. 134-1059-1002. — ⁽⁶¹²⁾ BLAREZ. C. R. 103-659-746 et 1155-1886. — ⁽⁶¹³⁾ ASTRUC et TABOURIECH. C. R. 133-56-1901. — ⁽⁶¹⁴⁾ ENGEL. An. Ch. Ph. (6)-8-572-1886. — ⁽⁶¹⁵⁾ GERLACH. Z. anal. Chem. 27-516-1888. — ⁽⁶¹⁶⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-195-1860. — ⁽⁶¹⁷⁾ WOHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 30-224-1859. —

Densités des solutions aqueuses d'acide arsénique d'après Gerlach.

TENEUR POUR 100	EN As_2O_5	EN AsO_4H_3	TENEUR POUR 100	EN As_2O_5	EN AsO_4H_3
	Densité.	Densité.		Densité.	Densité.
2.	1,016	1,015	48.	1,582	1,425
4.	1,051	1,026	50.	1,620	1,450
6.	1,048	1,059	52.	1,665	1,478
8.	1,065	1,052	54.	1,706	1,505
10.	1,085	1,066	56.	1,752	1,554
12.	1,102	1,086	58.	1,801	1,564
14.	1,121	1,096	60.	1,850	1,594
16.	1,140	1,111	62.	1,910	1,626
18.	1,160	1,126	64.	1,970	1,659
20.	1,180	1,142	66.	2,050	1,695
22.	1,205	1,158	68.	2,090	1,750
24.	1,226	1,175	70.	2,150	1,767
26.	1,249	1,192	72.	»	1,809
28.	1,274	1,210	74.	»	1,851
50.	1,298	1,228	76.	»	1,897
52.	1,525	1,248	78.	»	1,946
54.	1,552	1,267	80.	»	1,995
56.	1,581	1,288	82.	»	2,045
58.	1,411	1,509	84.	»	2,095
40.	1,441	1,551	86.	»	2,149
42.	1,475	1,555	88.	»	2,207
44.	1,509	1,576	90.	»	2,265
46.	1,545	1,400	91.	»	2,295

Densité des solutions aqueuses d'acide arsénique d'après Schiff.

TENEUR POUR 100 EN AsO_4H_3	DENSITÉ	TENEUR POUR 100 EN AsO_4H_3	DENSITÉ
7,5	1,0495	50 »	1,2550
10, »	1,1052	45 »	1,5975
22,5	1,1606	67,4	1,7546

L'acide arsénique, en solution chlorhydrique, ne fournit pas de chlorure d'arsenic, d'après Rose⁽⁶²⁰⁾ et aussi Frésenius et Souchay⁽⁶²¹⁾; toutefois Mayrhofer⁽⁶²²⁾ a constaté l'entraînement d'une forte proportion d'arsenic vers la fin de la distillation d'une solution chlorhydrique. En présence de chlorure ferreux⁽⁶²³⁾ ou cuivreux⁽⁶³⁰⁾, il y a réduction et on peut transformer tout l'acide arsénique en chlorure entraînable par un courant de gaz chlorhydrique. Cette réaction a été utilisée pour la séparation analytique de l'arsenic^(625 à 629). L'acide hypophosphoreux, les hypophos-

^(617 a) BUNSEN, An. Chem. Pharm. Lieb. 192-521-1878. — ⁽⁶¹⁸⁾ BRAUNER et TOMITSCHCK, Monatsh. Chem. 8-615-1887. — ⁽⁶¹⁹⁾ MAC CAY, Chem. Zeit. (9)-469-1885. — ⁽⁶²⁰⁾ H. ROSE, An. Ph. Chem. Pogg. 105-575-1858. — ⁽⁶²¹⁾ FRÉSENIUS et SOUCHAY, Z. anal. Chem. 1-440-1862. — ⁽⁶²²⁾ MAYRHOFFER, An. Chem. Pharm. Lieb. 158-529-1871. — ⁽⁶²⁵⁾ E. FISCHER, Ber. Chem.

phites, le chlorure stanneux donnent lieu à une réduction complète avec production d'arsenic. Les acides formique et oxalique (^{631 à 633}) réduisent aussi l'acide arsénique.

La solution d'acide arsénique attaque le fer, le zinc, avec dégagement d'hydrogène. En présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se dégage de l'hydrogène arsénié. Le cuivre, chauffé en tube scellé à 180°-200° avec l'acide arsénique, donne de l'anhydride arsénieux et un arséniate de cuivre (Coloriano) (⁶³⁴).

L'hydrogène sulfuré, même à chaud, ne précipite pas immédiatement la solution d'acide arsénique; il se forme, après un certain temps, un précipité renfermant du pentasulfure d'arsenic plus ou moins mélangé de soufre et de trisulfure (^{635 à 638}). Cette précipitation n'est que le terme final d'une série de réactions complexes donnant lieu à des acides sulfoxyarséniques tels que $\text{AsO}^2\text{S}^2\text{H}^2$, $\text{AsO}^2\text{S}^3\text{H}^2$, AsOS^5H^2 et à l'acide sulfarsénique AsS^4H^2 , composés instables qui se dédoublent en donnant le mélange précédent (Mac-Cay) (^{639 à 642}).

L'hyposulfite de sodium fournit du sulfate de sodium et du pentasulfure (Hinly) (⁶⁴³).

L'acide arsénique se combine aisément, comme l'acide phosphorique, aux acides molybdique, vanadique et tungstique pour donner des acides complexes (^{644 à 648}).

Caractères et analyse. — L'acide arsénique sera facilement décelé par l'appareil de Marsh. Sa solution se distingue de celle de l'anhydride arsénieux par l'absence de propriétés réductrices. Au moyen d'un alcali on la transformera en un arséniate qui permettra de faire en outre quelques réactions caractéristiques.

Arséniates. — On connaît trois séries de sels correspondant aux acides AsO^4H^2 , $\text{As}^3\text{O}^7\text{H}^4$ et AsO^5H comparables aux acides ortho-, pyro- et métaphosphoriques. Les sels présentent d'ailleurs beaucoup d'analogie, au point de vue de leur formation et de leurs principales propriétés, avec les phosphates correspondants.

Les arséniates peuvent prendre naissance dans l'action de l'acide arsénique sur les carbonates et les oxydes métalliques, parfois sur les métaux

Gesell. 13-1778-1881. — (⁶²⁴) ZENGER. Rép. Chim. appl. 5-205-1862. — (⁶²⁵) HENSCHEIDT. Ber. Chem. Gesell. 17-2245-1884. — (⁶²⁶) GOOCI et DANSEN. Chem. N. 64-205-1891. — (⁶²⁷) FIELD et SMITH. J. Am. Chem. Soc. 18-1051-1896. — (⁶²⁸) VAN MOYER. J. Am. Chem. Soc. 21-642-1899. — (⁶²⁹) ROHMEL. Ber. Chem. Gesell. 34-55-1901. — (⁶³⁰) CLARK. Ber. Chem. Gesell. 20-481-1887. — (⁶³¹) PATROUILLARD. Jahresh. 959-1875. — (⁶³²) NAVLOR et BRATTILAITZ. Jahresh. 1276-1882. — (⁶³³) HAGER. Jahresh. 1580-1884. — (⁶³⁴) COLORIANO. B. Soc. Ch. (2)-45-707-1886. — (⁶³⁵) LUDWIG. Ar. der Pharm. (2)-97-52-1859. — (⁶³⁶) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 192-519 et 525-1878. — (⁶³⁷) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 107-186-1859. — (⁶³⁸) FUCHS. Z. anal. Chem. 1-189-1862. — (⁶³⁹) MAC CAY. Chem. Zeit. 10-270-1886. — (⁶⁴⁰) MAC CAY. Z. anal. Chem. 27-652-1888; Ber. Chem. Gesell. 32-2475-1899. — (⁶⁴¹) MAC CAY et LEROY. Z. anorg. Chem. 26-529-1901; 29-56-1901. — (⁶⁴²) MAC CAY. J. Am. Chem. Soc. 24-661-1902. — (⁶⁴³) HINLY. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-150-1842. — (⁶⁴⁴) DERRAY. C. R. 78-1408-1874. — (⁶⁴⁵) SEYBERTH. Ber. Chem. Gesell. 7-591, 1876. — (⁶⁴⁶) LEFORT. An. Ch. Ph. (5)-25-200-1882. — (⁶⁴⁷) PRÉVIL. Ber. Chem. Gesell. 17-217-1884. — (⁶⁴⁸) FERNANDEZ. Ber. Chem. Gesell. 17-1652-1884. — (⁶⁵⁰) DERRAY

eux-mêmes. Ils se préparent encore par double décomposition, et par oxydation des arsénites. Un certain nombre d'arsénates ont pu être obtenus à l'état cristallisé ^(630 à 654). On a, en outre, préparé des arsénates halogénés comparables aux apatites [Lechartier ⁽⁶³⁵⁾, Ditte ⁽⁶³⁶⁾].

Les arsénates alcalins sont tous solubles dans l'eau. Les arsénates alcalino-terreux monométalliques sont solubles, les arsénates dimétalliques sont peu solubles et les arsénates trimétalliques insolubles. La plupart des arsénates monométalliques des autres métaux présentent une solubilité assez notable : quelques-uns sont dissociables par l'eau.

Les arsénates forment, avec l'ammoniaque, un très grand nombre de composés, parfois très bien cristallisés.

Les arsénates insolubles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

Les solutions aqueuses des arsénates peuvent être caractérisées par les réactions suivantes :

L'hydrogène sulfuré donne, au début, une coloration jaune, puis un précipité dont la chaleur favorise la formation. Le sulfure d'ammonium ne les précipite pas.

En présence d'ammoniaque, le sulfate de magnésium produit un précipité blanc d'arséniate ammoniaco-magnésien.

L'azotate d'argent fournit un précipité rouge brique d'arséniate d'argent soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Le sulfate de cuivre donne un précipité blanc bleuâtre, soluble dans la potasse ou l'ammoniaque.

Le molybdate d'ammonium, en présence d'un excès d'acide azotique, produit, à chaud, un précipité cristallin jaune d'arsénio-molybdate d'ammonium.

L'acétate d'urane donne un précipité jaune en liqueur acétique. Enfin le chlorure d'or n'est pas décomposé.

Les arsénates sont réduits dans l'appareil de Marsh comme les arsénites.

Applications. — L'acide arsénique est employé pour la préparation des rouges d'aniline et dans quelques opérations de teinture et d'impression.

Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène et les éléments halogènes. — On ne connaît pas d'oxyfluorure d'arsenic, mais seulement les oxychlorure, oxybromure et oxyiodure du type $AsOX$.

Oxychlorure d'arsenic ou chlorure d'arsénosyle $AsOCl$. — Ce composé prend naissance dans l'action de l'anhydride arsénieux sur le trichlorure d'arsenic. C'est une masse brunâtre qui, sous l'action de la chaleur, dégage du trichlorure d'arsenic et laisse un résidu d'aspect vitreux répondant à la formule $AsOCl.As^2O^3$.

C. R. 52-44-1861. — ⁽⁶³¹⁾ FRIEDEL et SARRASIN. B. Soc. Min. 2-155-1879. — ⁽⁶³²⁾ VERNEUIL et BOURGEOIS. C. R. 90-225-1880. — ⁽⁶³³⁾ LÉFÈVRE. *AN. CH. PH.* (6)-27-5-1892. — ⁽⁶³⁴⁾ DUCRU. *AN. CH. PH.* (7)-22-160-1901. — ⁽⁶³⁵⁾ LECHARTIER. C. R. 65-172-1867. — ⁽⁶³⁶⁾ DITTE. *AN.*

[P LEBEAU.]

L'hydrate $\text{AsOCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ se forme dans l'action d'une petite quantité d'eau sur le chlorure d'arsénosyle ou dans l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'anhydride arsénieux en suspension dans l'eau. C'est un produit cristallisé en petites aiguilles blanches.

Le chlorure d'arsénosyle donne des composés doubles avec les chlorures métalliques; le chlorure d'ammonium fournit le corps $\text{AsOCl} \cdot 2\text{AzH}_4\text{Cl}$ ⁽⁶⁵⁷⁻⁶⁵⁸⁾.

Oxybromure d'arsenic ou bromure d'arsénosyle AsOBr .

— Le bromure d'arsénosyle se forme dans l'action du bromure d'arsenic sur l'anhydride arsénieux. C'est une masse butyreuse, de couleur brune.

Son hydrate $2\text{AsOBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se produit dans l'évaporation de la solution obtenue en traitant le bromure d'arsenic par l'acide bromhydrique aqueux (Wallace) ⁽⁶⁵⁸⁾. En opérant à chaud, et avec l'acide bromhydrique dilué, on obtient, par refroidissement, un composé ayant pour formule $2\text{AsOBr} \cdot 5\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Oxyiodures d'arsenic. — L'iode d'arsénosyle n'a pas été préparé jusqu'ici. L'action de l'eau sur le triiodure d'arsenic formerait, d'après Plisson ⁽⁶⁵⁹⁾ et Wallace ⁽⁶⁵⁸⁾, un composé répondant à la formule $2\text{AsOI} \cdot 5\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Combinaison de l'arsenic et du soufre. — Le soufre et l'arsenic s'unissent directement sous l'action de la chaleur et forment plusieurs combinaisons définies, dont les mieux étudiées sont le bisulfure As_2S_2 , le trisulfure As_2S_3 et le pentasulfure As_2S_5 . Récemment, un sous-sulfure As_5S a été préparé par Scott ⁽⁶⁶⁰⁾ et en outre Schuller ⁽⁶⁶¹⁾ a décrit le composé As_4S^5 . Berzélius admettait l'existence d'un autre sous-sulfure As_6S et d'un persulfure As_{10}S qui ont été reconnus pour des mélanges de soufre, de sulfure et d'arsenic (Kühn) ⁽⁶⁶²⁾.

Triarséniosulfure d'arsenic $\text{As}_3\text{S} = 171,18$. — Ce sulfure, découvert par Scott ⁽⁶⁶⁰⁾ en 1900, se produit lorsque l'on traite une solution d'arséniate de sodium par du trichlorure de phosphore, et que l'on sature le liquide filtré, provenant de cette première opération, par l'acide sulfureux. Après plusieurs jours, on décante la partie liquide et on lave le précipité à l'eau ammoniacale; on fait réagir ensuite à chaud l'ammoniaque concentrée en même temps que l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant deux heures. On lave à l'eau, à l'alcool et l'on dessèche.

— C'est une poudre brun foncé, insoluble dans le sulfure de carbone et le sulhydrate d'ammonium incolore; mais il est soluble dans le sulfure jaune et la potasse.

Ch. Ph. (6)-8-502-1886. — ⁽⁶⁵⁷⁾ HERTZIG et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-172-1859. — ⁽⁶⁵⁸⁾ WALLACE. Ph. Mag. (4)-16-558-1858. — ⁽⁶⁵⁹⁾ PLISSON. An. Ch. Ph. (2)-39-265-1828. — ⁽⁶⁶⁰⁾ SCOTT. J. Chem. Soc. 77-651-1900. — ⁽⁶⁶¹⁾ SCHULLER. Z. Kryst. 27-97-1896. — ⁽⁶⁶²⁾ KÜHN. Ar. der Pharm. (2)-71-1-1852. — ⁽⁶⁶³⁾ SZARVASI et MESSINGER. Ber. Chem.

Tétraarséniotrisulfure d'arsenic $\text{As}_4\text{S}_3 = 596,18$. — Schuller⁽⁶⁶¹⁾ l'a préparé en faisant réagir l'arsenic en poudre sur le réalgar, et sublimant le résidu, ou en épuisant par le sulfure de carbone.

Il forme des cristaux prismatiques jaunes orthorhombiques $D_{100} = 5,60$.

Il se dissocie à 800° (Szarvasi et Messinger)⁽⁶⁶¹⁾.

BISULFURE D'ARSENIC $\text{As}_2\text{S}_2 = 214,12$ (As : 70,05; S : 29,94)

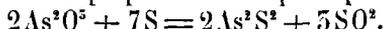
Historique. — C'est, avec l'orpiment, l'un des composés naturels de l'arsenic les plus anciennement connus. Ce nom paraît avoir désigné aussi les composés de soufre et d'arsenic artificiels, renfermant la plus forte proportion de ce dernier et qui, depuis fort longtemps, étaient utilisés sous le nom de sandaraque ou d'arsenic rouge, principalement comme matières colorantes.

État naturel. — Le réalgar ou arsenic rouge ou rubis d'arsenic, se rencontre dans le voisinage des volcans, et des solfatares (Vésuve, Pouzzoles, Etna, Japon). Il existe également dans les filons de plomb, d'argent, de cobalt (Joachimsthal, Sainte-Marie-aux-Mines). Il a été rencontré au Saint-Gothard dans la chaux carbonatée.

Il forme des prismes clinorhombiques courts présentant deux clivages parallèles à g' et p . L'angle nm est à $74^\circ,26$ (de Sénarmont).

Préparation. — Le réalgar se prépare industriellement par fusion du soufre avec un excès d'arsenic ou d'anhydride arsénieux. On l'obtient aussi par sublimation en chauffant un mélange de pyrite et de mispickel, et aussi en purifiant les sulfures qui se produisent dans le grillage des pyrites arsénicales⁽⁶⁶⁶⁻⁶⁶⁷⁾. Le produit commercial renferme de 25 à 56 pour 100 de soufre [Buchner⁽⁶⁶⁵⁾, Terreil^(663 a)].

Dans le laboratoire, on peut le préparer par fusion des quantités calculées de soufre et d'arsenic [Berzélius⁽⁶⁶⁸⁾, Gélis⁽⁶⁶⁹⁾], ou d'arsenic et de trisulfure (Thénard)⁽⁶⁷⁰⁾. On peut encore faire agir le soufre et l'anhydride arsénieux dans les proportions indiquées par l'équation



Le sulfure cristallisé a été reproduit par de Sénarmont⁽⁶⁷¹⁾ en chauffant le trisulfure d'arsenic avec une solution de bicarbonate en tubes scellés à la température de 150° . Nilson⁽⁶⁷²⁾ traite le trisulfure par une solution bouillante de carbonate de sodium. Schuller⁽⁶⁶¹⁾ l'a fait cristalliser par dissolution dans CS_2 , à haute température.

Propriétés. — Le réalgar cristallisé artificiel est en prismes clinorhombiques comme le sulfure naturel. $D = 5,5444$ (Karsten)⁽⁶⁷³⁾,

Gesell. 30-1545-1897. — ⁽⁶⁶⁵⁾ BUCHNER. Z. anal. Chem. 10-508-1871. — ^(663 a) TERREIL. B. Soc. Ch. (2)-45-484-1886. — ⁽⁶⁶⁶⁾ HAESMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 74-197-1850. — ⁽⁶⁶⁷⁾ KAST et BRAUNING. Jahresh. Techn. 195-1871. — ⁽⁶⁶⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-11-225-1819; 32-166-1826. — ⁽⁶⁶⁹⁾ GÉLIS. An. Ch. Ph. (4)-30-114-1875. — ⁽⁶⁷⁰⁾ THÉNARD. An. Ch. (1)-59-284-1806. — ⁽⁶⁷¹⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-32-159-1851. — ⁽⁶⁷²⁾ NILSON. J. prakt. Chem. (2)-12-527-1875. — ⁽⁶⁷³⁾ KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweig. 65-594-1852. — ⁽⁶⁷⁴⁾ NEEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 23-1-1851. — ⁽⁶⁷⁵⁾ Mons. Tabellensche

5,240 (Neumann)⁽⁶⁷⁴⁾, 5,556 (Mohs)⁽⁶⁷⁵⁾. Pulvérisé, il présente une teinte rouge orange; chauffé, il acquiert une teinte plus foncée, mais par refroidissement il reprend sa couleur primitive (Houston)⁽⁶⁷⁶⁾. D'après Szarvasi et Messinger⁽⁶⁶⁴⁾ la molécule correspondrait à As^4S^4 à 550° et à As^2S^2 à 900°.

L'hydrogène réduit le bisulfure d'arsenic. Pélabon⁽⁶⁷⁷⁾ a étudié les équilibres chimiques se produisant dans cette réaction. L'hydrogène commence à réagir vers 500°.

Le bisulfure d'arsenic, traité par le chlore, est facilement attaqué avec production d'un liquide jaune brun. (Rose)⁽⁶⁷⁸⁾. Si le courant de chlore est rapide, il y a combustion vive et le chlorure de soufre entraîne du sulfure d'arsenic (Nilson)⁽⁶⁷²⁾. L'iode donnera, suivant les proportions employées, de l'iode d'arsenic et du soufre ou l'iodosulfure $AsSI$ (Schneider)⁽⁶⁷⁹⁾.

Le bisulfure d'arsenic s'oxyde lentement au contact de l'air à froid; chauffé, il brûle avec une flamme bleuâtre.

La vapeur d'eau l'oxyde au rouge (Regnault)⁽⁶⁸⁰⁾. A l'ébullition, l'eau ne l'attaque pas sensiblement (De Clermont et Frommel)⁽⁶⁸¹⁾. L'anhydride arsénieux donne de l'arsenic et de l'anhydride sulfureux (Nilson)⁽⁶⁷²⁾. Sous l'action des oxydants énergiques, le bisulfure d'arsenic est complètement transformé en acide sulfurique et acide arsénique.

Les lessives alcalines le décomposent en arsenic et trisulfure (Kuhn)⁽⁶⁶²⁾. Une solution de sulfure de sodium réagit à 100°, en tubes scellés et donne du soufre, de l'arsenic et du sulfarséniate de sodium (Geuther)⁽⁶⁸²⁾.

Applications. — Autrefois le réalgar était très employé en peinture. On l'utilise en pyrotechnie pour les feux blancs.

TRISULFURE D'ARSENIC $As_2S_3 = 246,18$ (As : 60,05; S : 59,06)

Historique. — Comme le bisulfure, ce trisulfure d'arsenic était connu des anciens qui le désignaient sous le nom d'orpiment. On le trouve mentionné dans Pline, Dioscoride, Galien.

État naturel. — L'orpiment, ou arsenic jaune, se rencontre dans la nature en masses à texture lamellaire. Il est d'une couleur jaune citron, rarement en cristaux nets. Il cristallise dans le système orthorhombique. On l'a trouvé en Bohême, en Hongrie, en Valachie, en Perse, au Pérou et en Corse. Il existe souvent mélangé de soufre dans le voisinage des volcans.

Préparation. — On l'obtient industriellement par fusion du soufre avec le réalgar ou l'anhydride arsénieux, ou encore en chauffant un mélange de pyrite de fer et de mispickel en proportions déterminées.

On peut le préparer par l'action directe du soufre sur l'arsenic en

Uebersicht der specif. gew. der Körper. Böttger. Francfort, 1857. — ⁽⁶⁷⁶⁾ HOUSTON. Chem. N. 24-177-1871. — ⁽⁶⁷⁷⁾ PELABON. C. R. 134-416-1900; 132-774-1901; 136-812-1905. — ⁽⁶⁷⁸⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 42-556-1857. — ⁽⁶⁷⁹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-34-505-1887. — ⁽⁶⁸⁰⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-564-1856. — ⁽⁶⁸¹⁾ DE CLERMONT et FROMMEL. An. Ch. Ph. 5-18-192 et 202-1879. — ⁽⁶⁸²⁾ GERTHER. An. Chem. Pharm.

proportions calculées. Il se produit dans l'action de l'hydrogène sulfuré ou de l'hyposulfite de sodium⁽⁶⁸⁵⁾ sur la solution chlorhydrique d'acide arsénieux. Le précipité, séché à la température ordinaire, dans un courant d'air sec, est l'hydrate $As^2S^3 \cdot 6H^2O$ (Spring)⁽⁶⁹⁰⁾.

Propriétés physiques. — Le trisulfure d'arsenic est un solide jaune citron, fusible et volatil. Son point d'ébullition est voisin de 700° ⁽⁶⁶⁴⁾. $D = 5,459$ (Karsten)⁽⁶⁷⁵⁾, $5,48$ (Haidinger)⁽⁶⁸⁴⁾, $5,44$ à $5,45$ (Guibourt)⁽⁶⁸⁵⁾, $5,48$ (Mohs)⁽⁶⁷⁵⁾. Dureté $1,5$ à 2 . La poudre est jaune citron et brunit sous l'action de la chaleur.

L'eau froide ne dissout que fort peu le trisulfure d'arsenic, mais à l'ébullition ce liquide le décompose en donnant de l'anhydride arsénieux et de l'hydrogène sulfuré^(686 à 690).

Le sulfure d'arsenic peut exister dans l'eau à l'état colloïdal. On a préparé une telle solution en traitant une liqueur aqueuse étendue d'anhydride arsénieux par l'hydrogène sulfuré. Au moyen de traitements répétés, après additions successives d'anhydride arsénieux, on peut atteindre une concentration correspondant à 30 pour 100 de sulfure. L'étude de cette solution a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux se rattachant à l'étude des propriétés des colloïdes et sur lesquels nous ne pouvons nous étendre ici^(691 à 699).

Propriétés chimiques. — Le trisulfure est réduit par l'hydrogène vers 500° (Pélabon)⁽⁶⁷⁷⁾. Il est attaqué par le chlore gazeux, avec production de trichlorure d'arsenic et de chlorure de soufre [Rose⁽⁷⁰⁰⁾, Nilsson⁽⁶⁷²⁾, Baudrimont⁽⁷⁰¹⁾]. Avec l'iode il se produit de l'iodure d'arsenic et des iodosulfures (Schneider)⁽⁷⁰²⁾.

Le trisulfure chauffé brûle avec une flamme pâle dans l'air ou dans l'oxygène en donnant des anhydrides arsénieux et sulfureux.

L'acide chlorhydrique, en solution concentrée, transforme le sulfure en chlorure. Cette réaction est facilitée par la présence des chlorures de fer ou de cuivre^(703 à 709). La chloruration du sulfure d'arsenic se produit encore par l'action directe de certains chlorures métalliques, notamment du chlorure mercurique⁽⁷¹⁰⁻⁷¹¹⁾.

Lieb. **240-221-1887**. — ⁽⁶⁸³⁾ VOHL. An. Chem. Pharm. Lieb. **96-258-1855**. — ⁽⁶⁸⁴⁾ HAIDINGER. Dana. — ⁽⁶⁸⁵⁾ GUIBOURT. J. Chim. Méd. **55** et **106-1826**. — ⁽⁶⁸⁶⁾ DECOURDEMANCHE. J. Chim. Méd. (15) **3-229-1827**. — ⁽⁶⁸⁷⁾ HENEFFELD. J. prakt. Chem. **7-235-1836**. — ⁽⁶⁸⁸⁾ DE CLERMONT et FROMMEL. C. R. **86-828-1878**. — ^(688 a) CROSS et HIGGIN. Ber. Chem. Gesell. **16-1195-1885**. — ⁽⁶⁸⁹⁾ WARD. Jahresh. **255-1873**. — ⁽⁶⁹⁰⁾ SPRING. B. Ac. Belg. **30-199**. — ⁽⁶⁹¹⁾ SCHULZE. J. prakt. Chem. (2) **25-431-1882**. — ⁽⁶⁹²⁾ BOUTIGNY. J. Chim. Méd. **8-449-1852**. — ⁽⁶⁹³⁾ PICTON. J. Chem. Soc. **61-137-1892**. — ⁽⁶⁹⁴⁾ LINDER et PICTON. J. Chem. Soc. **67-65-1895**. — ⁽⁶⁹⁵⁾ WITNEY et OBER. Z. ph. Chem. **39-630-1902**. — ⁽⁶⁹⁶⁾ STARK. J. Am. Chem. Phys. **63-618-1899**. — ⁽⁶⁹⁷⁾ HAINDY. Z. ph. Chem. **33-385-1900**. — ⁽⁶⁹⁸⁾ KUSTER et DAHMER. Z. anorg. Chem. **33-105-1902**; **34-410-1902**. — ⁽⁶⁹⁹⁾ FREUNDLICH. Z. ph. Chem. **44-129-1905**. — ⁽⁷⁰⁰⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (2) **70-278-1859**. — ⁽⁷⁰¹⁾ BAUDRIMONT. C. R. **64-568-1867**. — ⁽⁷⁰²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2) **23-486-1881**; **36-498-1888**. — ⁽⁷⁰³⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **105-577-1858**. — ⁽⁷⁰⁴⁾ FYFE. J. prakt. Chem. **55-105-1852**. — ⁽⁷⁰⁵⁾ BECKURTS. Ar. der Pharm. **22-654-1854**. — ⁽⁷⁰⁶⁾ KAYSER. Z. anal. Chem. **14-255-1875**. — ⁽⁷⁰⁷⁾ PENNY et WALLACE. J. prakt. Chem. **58-498-1855**. — ⁽⁷⁰⁸⁾ LISTNER. N. Rep. für Pharm. **1-514-1852**. — ^(708 a) LANG et CARSON. J. Soc. Chem. Ind. **21-1008-1912**. — ⁽⁷⁰⁹⁾ PILOTT et STOCK. Ber. Chem. Gesell. **30-1649-1897**. — ⁽⁷¹⁰⁾ LUDWIG. Ar. der Pharm. **97-55-1859**.

L'eau de chlore, l'eau de brome⁽⁷¹²⁻⁷¹⁵⁾, l'acide azotique⁽⁷¹⁴⁻⁷¹⁵⁾, l'eau oxygénée⁽⁷¹⁷⁾ en liqueur ammoniacale, et beaucoup d'autres substances⁽⁷¹⁶⁾ oxydantes peuvent produire la transformation complète du trisulfure d'arsenic en acide arsénique et sulfurique.

Le trisulfure d'arsenic est soluble dans le bisulfite de potassium. A l'ébullition, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme de l'arséniate, de l'hyposulfite de potassium et du soufre libre (Bunsen)⁽⁷¹⁸⁾.

En présence des solutions alcalines caustiques ou carbonatées, le sulfure d'arsenic se dissout. L'acide chlorhydrique le précipite de nouveau. Avec la solution de carbonate de sodium, on peut, par saturation à 80°, et refroidissement, obtenir le sulfure cristallisé. A 100° il y a décomposition et formation d'un sulfarsénite. Le trisulfure d'arsenic se comporte en effet, vis-à-vis des oxydes alcalins et alcalino-terreux, comme un véritable acide et donne toute une série de composés qui peuvent être considérés comme dérivant d'un acide sulfarsénieux $As^3S^2H^5$. Outre les dérivés immédiats de cet acide, les orthosulfarsénites AsS^2M^2 , on connaît les pyrosulfarsénites $As^2S^5M^2$ et les métasulfarsénites AsS^2M . Enfin, il existe en outre un très grand nombre de sels acides renfermant, pour une molécule de sulfure métallique, de 2 à 9 molécules de trisulfure d'arsenic. Un certain nombre de minéraux peuvent être compris dans cette série des sulfarsénites.

Applications. — Le trisulfure d'arsenic est utilisé comme couleur jaune, on le désigne parfois sous le nom de jaune royal. Il a en outre quelques applications en teinture et en mégisserie.

PENTASULFURE D'ARSENIC $As^2S^5 = 310,3$ (As : 48,54 ; S : 51,66)

Préparation. — On prépare le pentasulfure d'arsenic par la fusion du soufre en excès avec l'arsenic ou ses autres sulfures. L'excès de soufre est éliminé par distillation. On peut aussi reprendre la masse fondue par de l'ammoniaque qui dissout le pentasulfure, et l'on précipite ensuite ce dernier par un acide (Gelis)⁽⁶⁶⁹⁾.

L'hydrogène sulfuré donne, avec la solution aqueuse d'acide arsénique, un mélange de soufre, de trisulfure et de pentasulfure. Avec un courant très rapide, on augmente la proportion de pentasulfure; mais le produit obtenu n'est jamais rigoureusement pur^(719 à 727).

Le pentasulfure d'arsenic se produit encore dans la décomposition des sulfarséniates par les acides⁽⁷²⁸⁻⁷²⁹⁾.

— (714) PAGENSTECHE. Rep. für Pharm. 62-28-1857 et 73-147-1841. — (712) DE KONINCK. Z. anal. Chem. 14-255-1875. — (713) REICHARDT. Ar. der Pharm. (3)-17-1-1880. — (714) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-10-1858. — (715) PROUST. An. Ph. Gilbert 25-178. — (716) FRÉSENIUS et BABO. An. Chem. Pharm. Lieb. 49-298-1844. — (717) CLASSEN et BAUER. Ber. Chem. Gesell. 16-1061-1883. — (718) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-8-1858. — (719) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 7-2-1826. — (720) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 107-186-1859. — (721) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 192-305-1878. — (722) LUDWIG. Ar. der Pharm. 97-52-1859. — (723) PARNELL. Chem. N. 21-153-1870. — (724) NEHER. Z. anal. Chem. 32-45-1893. — (725) THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 265-65-1892. — (726) BRAUNER et TOMCEK. Monatsh. Chem. 8-607-1887. — (727) LE ROY et MAC CAY. Am. Chem. J. 9-174-1887; 10-459-1888; 12-547-1890. — (728) FUCHS. Z. anal. Chem. 1-189-1862.

Propriétés. — Le pentasulfure d'arsenic est amorphe, pulvérulent, d'une couleur jaune citron. Il fond un peu plus haut que le soufre, en donnant un liquide de couleur foncée. Il peut être maintenu à 110° sans se décomposer sensiblement.

Il est insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, l'alcool, mais peut être dissous dans l'ammoniaque, les lessives alcalines et les sulfures alcalins. Il n'y a pas là simple dissolution, mais bien formation de combinaisons et, dans la plupart des cas, de mélanges de sulfarséniates et de sulfoxyarséniates.

Les sulfarséniates se produisent par l'action des sulfhydrates alcalins et des lessives alcalines sur le pentasulfure d'arsenic, ou encore, dans l'action des polysulfures alcalins sur l'orpiment. Les sulfarséniates alcalins permettent de préparer les autres sulfarséniates métalliques par double décomposition. Ces sulfosels sont très nombreux; quelques-uns se rencontrent dans la nature.

La substitution incomplète du soufre à l'oxygène dans l'acide arsénique donne naissance à une autre classe de composés, les sulfoxyarséniates.

De même que pour les sulfarséniates on ne connaît pas tous les acides correspondant à ces sels, toutefois l'acide de ces composés a été obtenu en solution par Mac Cay⁽⁷⁵⁰⁾.

Chlorosulfures d'arsenic. — En faisant passer un courant de chlore sur l'orpiment, Rose⁽⁷⁵²⁾ a obtenu le chlorosulfure $2\text{AsCl}^5 + 3\text{S}^2\text{Cl}^2$. Ouvrard⁽⁷⁵¹⁾ a préparé deux autres composés chlorosulfurés; l'un, ayant pour formule $\text{As}^2\text{S}^5\text{Cl}$, se produit dans l'action de l'hydrogène sulfuré sec sur le trichlorure d'arsenic: c'est une poudre grenue cristalline de couleur jaune; l'autre résulte de l'action du chlorure d'arsenic sur le trisulfure en tube, scellé à 150°: il a pour formule AsS^2Cl et se présente sous la forme de paillettes jaunes très altérables par l'eau.

Bromosulfures d'arsenic. — Ouvrard⁽⁷⁵¹⁾ réussit à préparer les deux composés $\text{As}^2\text{S}^5\text{Br}$ et AsS^2Br , le premier par l'action du trisulfure d'arsenic sur le bromure, le second, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré bien sec sur du bromure d'arsenic à 150°. Hannay⁽⁷⁵³⁾ a décrit un corps répondant à la formule $\text{As}^2\text{S}^2\text{Br}^5$, provenant de l'action du bromure de soufre sur l'arsenic.

Iodosulfures d'arsenic. — Par l'action de l'iode sur le réalgar et sur l'orpiment, Schneider⁽⁷⁵⁵⁾ a isolé les deux iodosulfures AsS^2I et AsS^3I^2 . Par l'emploi des méthodes qui lui ont permis de préparer les chloro- et bromosulfures, Ouvrard⁽⁷⁵⁴⁾ a obtenu les iodosulfures $\text{As}^2\text{S}^2\text{I}$ et AsSI^2 .

Monoséléniure d'arsenic $\text{As}^2\text{S} = 229,1$. — Ce séléniure a été

— (750) NILSON. J. prakt. Chem. (2)-14-145-1876. — (751) MAC CAY. Am. Chem. J. 10-459-1888 et J. Am. Chem. Soc. 26-506-1904. — (752) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 42-556-1857. — (753) HANNAY. J. Chem. Soc. 33-284-1878. — (754) OUVRARD. An. Ch. Ph. (7)-2-212-1894. — (755) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2-

préparé par Szarvasi ⁽⁷³⁶⁾ par fusion des quantités calculées d'arsenic et de sélénium. Le produit est ensuite sublimé.

Ce corps est noir, brillant. Sa densité de vapeur, à 950°, correspond à As^4Se^2 , puis entre 950° et 1050° à As^2Se . Au-dessus de cette dernière température, il est dissocié (Szarvasi et Messinger) ⁽⁷³⁷⁾.

Biséleriure d'arsenic $\text{As}^2\text{Se}^2 = 508,2$. — Ce biséleriure a été obtenu par fusion des éléments en proportions correspondant à la formule (Uelsmann) ⁽⁷³⁸⁾. C'est une masse noire d'éclat métallique. $D = 4,75$ (Little) ⁽⁷³⁹⁾.

Triséleriure d'arsenic $\text{As}^2\text{Se}^3 = 587,5$. — Le triséleriure d'arsenic est un précipité brun qui se forme dans l'action de l'hydrogène sélénié sur la solution d'acide séléniqne. $\text{PF} = 260^\circ$ (Uelsmann) ⁽⁷³⁸⁾.

Pentaséleriure d'arsenic $\text{As}^2\text{S}^5 = 545,5$. — Szarvasi ⁽⁷⁴⁰⁾ a préparé ce pentaséleriure en chauffant en vase clos à 400° les quantités théoriques d'arsenic et de sélénium. Il a pu l'obtenir, également, par voie humide en décomposant le sélénoarséniqne de sodium par l'acide chlorhydrique : $2\text{AsSe}^4\text{Na}^3 + 6\text{HCl} = \text{As}^2\text{S}^5 + 3\text{H}^2\text{Se} + 6\text{NaCl}$.

Le pentaséleriure est une masse vitreuse noire, insoluble dans tous les dissolvants. L'acide azotique le décompose. Les lessives alcalines et les solutions des sulfures alcalins le dissolvent en donnant des séléniosels. Sous l'action de la chaleur, ce composé se dissocie à 800°, sa densité correspond à $\text{As}^2\text{S}^5 + \text{S}^2$; vers 900° à $\text{As}^2\text{S}^2 + 3\text{Se}^2$, enfin entre 1050° et 1100° à $\text{As}^2\text{Se} + 2\text{Se}^2$ (Szarvasi et Messinger) ⁽⁷³⁷⁾.

Sulfoséleriures d'arsenic. — Gerichten ⁽⁷⁴¹⁾ a décrit les composés $\text{As}^2\text{Se}^2\text{S}$ et As^2SeS^2 ; en outre Szarvasi ⁽⁷⁴⁰⁾ a préparé les deux sulfoséleriures $\text{As}^2\text{Se}^5\text{S}^2$ et $\text{As}^2\text{Se}^2\text{S}^3$. Ils ont tous été obtenus par fusion des éléments en proportions théoriques.

Tellurure d'arsenic. — On connaît trois tellurures répondant aux formules AsTe , As^2Te^3 et As^3Te^5 . Ces composés ont été préparés par fusion des éléments en proportions calculées, les deux premiers par Oppenheim ⁽⁷⁴²⁾, le troisième par Szarvasi et Messinger ⁽⁷⁴³⁾.

Phosphure d'arsenic As^2P . — Ritter ⁽⁷⁴⁴⁾, dans le cours de ses recherches sur le phosphore noir, a isolé, en traitant le phosphore arsenical par le sulfure de carbone, un produit noir brillant, brunissant à l'air et qui répondait sensiblement à la formule As^2P . Ce composé, peu étudié, ne paraît pas très bien défini.

Phosphure d'arsenic AsP . — Ce phosphure a été signalé, pour

34-507-1886; 36-505-1887. — ⁽⁷³⁶⁾ SZARVASI. Ber. Chem. Gesell. 30-1244-1897. — ⁽⁷³⁷⁾ SZARVASI et MESSINGER. Ber. Chem. Gesell. 30-1545-1897. — ⁽⁷³⁸⁾ UELSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-122-1860. — ⁽⁷³⁹⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-211-1859. — ⁽⁷⁴⁰⁾ SZARVASI. Ber. Chem. Gesell. 28-2654-1895. — ⁽⁷⁴¹⁾ GERICHTEN. Ber. Chem. Gesell. 26-1874. — ⁽⁷⁴²⁾ OPPENHEIM. J. prakt. Chem. 71-278-1857. — ⁽⁷⁴³⁾ SZARVASI et MESSINGER. J. Chem. Soc. 75-597-1899. — ⁽⁷⁴⁴⁾ RITTER. B. Soc. Ch. (2)-21-151-1874. — ⁽⁷⁴⁵⁾ PELLETIER.

la première fois, par Pelletier qui l'obtenait en fondant du phosphore en présence d'arsenic sous l'eau. Toutefois Landgrebe⁽⁷⁴⁶⁾ considère le corps ainsi produit comme un mélange et conseille, pour l'obtenir, de chauffer parties égales de phosphore et d'arsenic jusqu'au rouge sombre, le phosphore se sublime en une masse brun noir. Janowski⁽⁷⁴⁷⁾ l'a obtenu par l'action de l'hydrogène arsénié sur le trichlorure de phosphore et aussi par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le trichlorure d'arsenic. Il le décrit comme une poudre brillante rouge brun clair, qui devient plus foncée par dessiccation.

Le phosphore d'arsenic a été également préparé par Besson⁽⁷⁴⁸⁾, en faisant réagir l'hydrogène phosphoré sur les dérivés halogénés de l'arsenic, et par Gavazzi^(748 a), en réduisant l'anhydride arsénieux au moyen de l'hydrogène phosphoré.

L'eau décompose ce phosphore en donnant un corps oxygéné mixte $As^5P^2O^2$. Besson⁽⁷⁴⁸⁾ admet la formation des deux composés $AsPO^3$ et $AsPO^6$.

Sulfophosphure d'arsenic AsS^4P . — Ce composé a été obtenu par Glatzel⁽⁷⁴⁹⁾ dans l'action du pentasulfure de phosphore sur le trisulfure d'arsenic. Il possède une couleur jaune verdâtre. Il est facilement fusible et volatil. Ce sulfophosphure ou sulfophosphate d'arsenic est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène et le sulfure de carbone. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais s'oxyde par l'acide azotique ou l'eau régale.

P. LEBEAU,

Professeur agrégé à l'École supérieure
de Pharmacie de Paris.

An. Chim. (1)-**13**-439-4792. — ⁽⁷⁴⁶⁾ LANDGREBE, J. Chem. Ph. Schweig. **60**-184-1850. — ⁽⁷⁴⁷⁾ JANOWSKY, Ber. Chem. Gesell. **6**-216 et 1250-1875. — ⁽⁷⁴⁸⁾ BESSON, C. R. **110**-1258-1890. — ^(748 a) GAVAZZI, Ch. Gazzet. ital. **13**-524-1883. — ⁽⁷⁴⁹⁾ GLATZEL, Z. anorg. Chem. **4**-922-1895.

[P. LEBEAU.]

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

MÉTALLOÏDES

La Table alphabétique de tous les corps simples ou composés, cités dans le traité de Chimie Minérale, se trouvera à la fin du tome V.

PRÉFACE	v	Acide bromhydrique	141
AVANT-PROPOS	ix	Propriétés	145
CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES	1	CHLORURE DE BROME	149
HYDROGÈNE	59	IODE, état naturel	151
Production	40	Préparation	157
Propriétés physiques	47	Purification	161
Occlusion	51	Propriétés physiques	165
Propriétés chimiques	53	Propriétés chimiques	167
Poids atomique	57	Caractères. Analyse	171
HÉLIUM	60	Acide iodhydrique	174
Propriétés	61	Propriétés	177
FLUOR	64	PENTAFLUORURE D'IODE	182
Historique	65	CHLORURES D'IODE	185
Préparation	66	BROMURE D'IODE	187
Propriétés physiques	68	Généralités sur la famille du fluor	188
Propriétés chimiques	69	OXYGÈNE	191
Poids atomique	75	Préparation	192
Acide fluorhydrique	76	Propriétés physiques	202
Purification	77	Propriétés chimiques	207
Propriétés	80	Oxygène actif	211
CHLORE	87	Ozone	216
Préparation	88	Propriétés	225
Propriétés physiques	90	Caractères, dosage	255
Propriétés chimiques	98	Protoxyde d'hydrogène (eau)	257
Poids atomique	101	Formation	258
Acide chlorhydrique	105	Préparation	244
Préparation	105	Propriétés physiques	246
Propriétés physiques	105	Propriétés chimiques	252
Propriétés chimiques	110	Bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée)	261
INDUSTRIE DU CHLORE	114	Propriétés	267
Procédé Berthollet	114	ANHYDRIDE HYPOCHLOREUX	285
Procédé Weldon	115	ACIDE HYPOCHLOREUX	285
Procédé Deacon	117	ANHYDRIDE CHLOREUX	290
Procédé Wilde-Reyher	121	ACIDE CHLOREUX	291
Procédé Mond	125	BIOXYDE DE CHLORE	292
Procédé Wallis	124	ACIDE CHLORIQUE	295
Chlorure de chaux	126	ANHYDRIDE PERCHLORIQUE	299
BROME	129	ACIDE PERCHLORIQUE	299
Préparation	130	ACIDE HYPOBROMEUX	504
Propriétés physiques	132	ACIDE BROMIQUE	505
Propriétés chimiques	157	ACIDE HYPOIODEUX	508
Poids atomique	140		

ACIDE IODEUX	509	ACIDE SÉLÉNIOSULFURIQUE	485
ANHYDRIDE HYPOIODIQUE	510	ACIDE SÉLÉNIOTRITHIONIQUE	486
ANHYDRIDE IODIQUE	511	OXYTÉTRACHLORURE DE SOUFRE ET DE SÉLÉNIUM	487
Acide iodique	515	TELLURE	488
ACIDE PERIODIQUE	520	Préparation	491
SOUFRE	525	Propriétés physiques	495
Propriétés physiques	525	Propriétés chimiques	497
Propriétés chimiques	552	Hydrogène telluré	509
Industrie	555	TÉTRAFLUORURE DE TELLURE	511
Hydrogène sulfuré	557	CHLORURES DE TELLURE	512
Préparation	557	BROMURES DE TELLURE	514
Propriétés	541	IODURES DE TELLURE	516
PERSULFURE D'HYDROGÈNE	546	PROTOXYDE DE TELLURE	517
HEXAFLUORURE DE SOUFRE	548	BIOXYDE DE TELLURE	518
CHLORURE DE SOUFRE	549	ACIDE TELLUREUX	520
BROMURE, IODURE DE SOUFRE	553	TRIOXYDE DE TELLURE	521
SESQUIOXYDE DE SOUFRE	554	ACIDE TELLURIQUE	521
ACIDE HYDROSULFUREUX	555	OXYFLUORURE, OXYCHLORURE, OXYDRO- MURE DE TELLURE	525
Anhydride sulfureux	557	SULFOXYDE DE TELLURE	526
ACIDE SULFUREUX	562	SULFATES, SÉLÉNATE DE TELLURE	527
Anhydride sulfurique	565	Généralités sur la famille de l'oxygène	528
ACIDE PYROSULFURIQUE	569	AZOTE	555
Acide sulfurique	570	Préparation	559
HYDRATES DE L'ACIDE SULFURIQUE	579	Propriétés physiques	547
ANHYDRIDE PERSULFURIQUE	585	Propriétés chimiques	547
ACIDE PERSULFURIQUE	585	ACIDE AZOTHYRIQUE	554
ACIDE MONOPERSULFURIQUE	585	IMIDE	556
ACIDE HYPOSULFUREUX	587	HYDRAZINE	556
ACIDE DITHIONIQUE	589	HYDRATE D'HYDRAZINE	559
ACIDE TRITHIONIQUE	591	AZOTHYDRAZINE D'HYDRAZINE	561
ACIDE TÉTRATHIONIQUE	593	Ammoniac	561
ACIDE PENTATHIONIQUE	594	Préparation	564
FLUORURE DE SULFURYLE	596	Propriétés physiques	568
FLUORURE, CHLORURE DE THIONYLE	597	Propriétés chimiques	575
CHLORURE DE PYROSULFURYLE	599	CHLORURE D'AZOTE	585
CHLORHYDRINE SULFURIQUE	401	BROMURE D'AZOTE	584
CHLORURE DE SULFURYLE	405	IODURE D'AZOTE	584
OXYTÉTRACHLORURE DE SOUFRE	405	FLUORHYDRATE, CHLORHYDRATE D'HY- DRAZINE	587
BROMURE, CHLOROBROMURE DE THIONYLE	406	BROMHYDRATE, IODHYDRATE D'HYDRA- ZINE	588
INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE	407	OXYDE AZOTEUX	589
Matières premières	408	ACIDE HYPOAZOTEUX	595
Gaz des fours	415	OXYDE AZOTIQUE	596
Chambres de plomb	419	ACIDE AZOTEUX	604
Tours de Gay-Lussac et de Glover	425	PEROXYDE D'AZOTE	608
Purification	425	ANHYDRIDE AZOTIQUE	615
Concentration	451	Acide azotique	617
Procédé de contact	455	Propriétés physiques	620
SÉLÉNIUM	443	Propriétés chimiques	625
Préparation	444	Industrie de l'acide azotique	628
États allotropiques	449	Procédé Guttman-Rohrmann	651
Propriétés	456	Procédé Valentiner	652
Acide sélénydrique	466	ACIDE DIAZOTIQUE	654
CHLORURES DE SÉLÉNIUM	470	ANHYDRIDE PERAZOTIQUE	654
BROMURES DE SÉLÉNIUM	475	NITRATES D'HYDRAZINE	654
IODURES DE SÉLÉNIUM	475	HYDROXYLAMINE	655
ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX	476	NITRAMIDE	640
ACIDE SÉLÉNIEUX	478		
ACIDE SÉLÉNIQUE	479		
OXYCHLORURE DE SÉLÉNIUM	482		
SULFURES	485		
SULFOXYDES DE SÉLÉNIUM	484		

ACIDE NITROHYDROXYLAMINE	641	BROMURE DE PHOSPHORE	751
OXYCHLORURES D'AZOTE	641	IODURES DE PHOSPHORE	755
CHLORHYDRATES D'HYDROXYLAMINE	645	CHLORURE, BROMURE, IODURE DE PHOS- PHONIUM	757
OXYBROMURES D'AZOTE	644	SOUS-OXYDE DE PHOSPHORE	758
IODHYDRATES D'HYDROXYLAMINE	644	OXYDE PHOSPHOREUX	760
ACIDE NITROSOIODIQUE	644	ANHYDRIDE PHOSPHOREUX	760
SULFURES D'AZOTE	645	PEROXYDE DE PHOSPHORE	762
SULFAMONIUM	646	ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE	762
CHLOROSULFURES D'AZOTE	647	ACIDE HYPOPHOSPHOREUX	764
CHLORURES, BROMURE, NITRATE, SUL- FATE DE THIOTHIAZYLE	648	ACIDE PHOSPHOREUX	765
ACIDES SULFAZOTÉS	649	ACIDE PYROPHOSPHOREUX	767
SULFAMIDE	651	ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE	768
SULFIMIDE	653	Acide orthophosphorique	770
ACIDES SULFONIQUES	655	ACIDE PYROPHOSPHORIQUE	776
SULFATE DE NITROSYLE	656	ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE	778
SELS D'HYDROXYLAMINE	659	COMPOSÉS DE A. GAUTIER	782
SELS D'HYDRAZINE	659	OXYFLUORURE, OXYCHLORURES, OXYBRO- MURES DE PHOSPHORE	787
SÉLÉNIURE D'AZOTE	661	SULFURES DE PHOSPHORE	789
AIR ATMOSPHÉRIQUE	662	FLUO, CHLORO, BROMOSULFURES DE PHOS- PHORE	793
Propriétés physiques	665	SÉLÉNIURES DE PHOSPHORE	797
Composition et analyse	666	PHOSPHAM	797
Oxygène, azote	669	CHLOROAZOTURE DE PHOSPHORE	799
Argon	669	DÉRIVÉS AMIDÉS DES ACIDES DU PHOS- PHORE	799
Ozone	671	ARSENIC	803
Vapeur d'eau	675	Préparation	806
Acide carbonique	675	Purification	807
Ammoniac	677	Propriétés	808
Oxyde de carbone	679	États allotropiques	812
Carbures d'hydrogène	680	Poids atomique	814
Poussières	682	HYDRURE D'ARSENIC SOLIDE	815
Remarques	685	Hydrure d'arsenic gazeux	816
GAZ DE L'AIR	686	FLUORURE D'ARSENIC	822
Argon	687	CHLORURE D'ARSENIC	824
Krypton	689	BROMURE D'ARSENIC	827
Xénon, Néon	690	IODURE D'ARSENIC	829
PHOSPHORE	691	Anhydride arsénieux	850
Préparation	694	Préparation	851
Propriétés	697	Variétés allotropiques	851
États allotropiques	705	Propriétés	854
PHOSPHORE ROUGE	707	Constitution	857
Production	707	ANHYDRIDE ARSÉNIQUE	859
Propriétés	712	ACIDE ARSÉNIQUE	841
Lois des transformations	716	OXYCHLORURE D'ARSENIC	845
Théorie des transformations	727	OXYBROMURE D'ARSENIC	846
COMPOSÉS DU PHOSPHORE	755	SULFURES D'ARSENIC	847
Hydrogène phosphoré gazeux	755	SÉLÉNIURES D'ARSENIC	851
HYDROGÈNE PHOSPHORÉ LIQUIDE	759	TELLURE D'ARSENIC	852
HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE	740	PHOSPHURES D'ARSENIC	852
PHOSPHONIUM	742		
FLUORURES DE PHOSPHORE	742		
Chlorures de phosphore	745		