

COURS
DE CHIMIE

Le Cours de Chimie sera publié en trois parties, dont chacune forme un volume vendu séparément : ..

Chimie minérale, 2^e édition, 1 vol. in-8.

Chimie organique, 2^e édition, 1 vol. in-8 (sous presse et pour paraître en 1895).

Chimie biologique, 1 vol. in-8.

COURS DE CHIMIE

MINÉRALE, ORGANIQUE
ET BIOLOGIQUE

ARMAND GAUQUIER

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE DE MÉDECINE DE PARIS
MEMBRE DE L'INSTITUT
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

DEUXIÈME ÉDITION

REVUE ET MISE AU COURANT DES TRAVAUX LES PLUS RÉCENTS

CHIMIE MINÉRALE

AVEC 244 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1895

Tous droits réservés.

PRÉFACE

DE LA DEUXIÈME ÉDITION

La *Deuxième Édition* de cet Ouvrage paraît moins de deux ans après la publication du troisième et dernier volume (*Chimie biologique*) de la *Première Édition*. C'est dire que le public français ou étranger a fait bon accueil à ce livre et qu'il en approuve l'esprit et le plan.

Je n'avais donc à le modifier que dans les limites des progrès accomplis dans ces dernières années. Pour le compléter sans l'allonger sensiblement, j'ai rigoureusement élagué tout ce qui me semblait inutile ou douteux, me bornant à donner en notes les théories délicates ou transcendantes, évitant l'excès dans l'exposé de généralités souvent trop schématiques, trop superficielles sous leurs apparences scientifiques, mais ne négligeant aucun fait important ni aucune application, et sans cesse préoccupé d'être à la fois exact, clair et concis.

Lorsque j'étudiais moi-même la chimie dans les excellents Ouvrages, alors classiques, de J.-B. Dumas, V. Regnault, Malagutti, Ch. Gerhardt, etc., j'ai quelquefois trouvé ces auteurs un peu longs, et consulté les *abrévés*. J'en suis vite revenu, m'étant

aperçu que rien n'est plus fastidieux qu'un livre qui ne se donne ni le temps, ni la place de rien expliquer, qui procède par vues générales toujours vagues et indécises dès qu'il s'agit de les appliquer en chaque cas particulier, qui oblige le lecteur à faire l'effort qu'aurait dû faire le maître, s'il veut vraiment comprendre et s'approprier autre chose que des conclusions fugitives et ondoyantes. On ne profite en effet que de ce qu'on analyse bien par soi-même et dans ses détails. A défaut de la vue directe des faits, il faut au lecteur un livre suffisamment concret et explicite.

Ce *Traité* se compose, on le sait, de trois *Parties* formant chacune un volume : *Chimie minérale*; *Chimie organique*; *Chimie biologique*.

Dans le *premier volume* j'expose avec plus de détails que dans la première édition les lois physiques qui président aux changements d'état des corps, aux combinaisons, à la dissociation, à l'osmose, etc. Je donne une nouvelle classification des éléments suivant les poids périodiques des atomes. Je développe les lois thermiques, je fais des métalloïdes et des métaux rares, sans exception, une étude suffisante pour que le lecteur saisisse bien les relations des divers corps entre eux et la raison d'être des familles naturelles.

Au point de vue pratique, j'étudie avec grand soin tout ce qui regarde l'air, les eaux potables et minérales, le microbisme de ces milieux, et les mille applications des métalloïdes et des métaux à l'industrie, aux arts et à la médecine.

Le *deuxième volume*, consacré à la *Chimie organique*, avait le plus vieilli, parce qu'il avait paru le premier, et parce que les progrès de la branche de chimie qu'il expose sont incessants. J'ai donné plus de développement à l'étude des sucres, dont la théorie était à peine ébauchée avant les travaux de E. Fischer, aux séries pyridiques et quinoléiques et à leurs importants dérivés, aux familles des substances contenant des noyaux cycliques à cinq chaînons (furfurane, thiophène, pyrrol, pyrazol, etc.), et

surtout à l'histoire des alcaloïdes naturels. Enfin les *méthodes générales de transformation des corps organiques* ont été résumées avec plus de détails.

Je me propose dans le *troisième volume (Chimie biologique)* de consacrer de nombreuses pages à l'histoire des ptomaines et des toxines et à l'exposé du mécanisme de la vie anaérobie de la cellule animale, mécanisme d'où dérivent à peu près tous ses produits spécifiques. Les idées que nous nous sommes faites jusqu'ici au sujet des réactions qui se passent dans le protoplasma vivant sont en grande partie incorrectes aussi bien que celles qui touchent à l'origine de l'urée et de beaucoup de corps azotés. Il est nécessaire aussi de reviser avec soin les données actuellement classiques relatives aux lois de la circulation de la matière à travers l'être vivant, aux sources de l'énergie chez l'animal, et aux mécanismes par lesquels cette énergie se transforme, suivant le tissu, en mouvement, chaleur, actions moléculaires, activité structurale, etc... Mais avant d'écrire ce troisième volume, je crois utile de laisser quelque temps encore parler les faits et s'affirmer ou s'éclaircir les théories émises dans ces derniers temps.

J'ai travaillé avec plaisir en vue du lecteur. Puisse ce travail lui être profitable en lui épargnant un peu des efforts que j'ai faits moi-même à son service.

51 octobre 1894.

ARMAND GAUTIER.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

CHIMIE MINÉRALE

PRÉFACE	v à vii		
TABLE DES MATIÈRES	ix à xiv		
<hr/>			
INTRODUCTION			
LOIS FONDAMENTALES			
<hr/>			
Première Leçon. — L'ESPÈCE			
CHIMIQUE. LES ÉLÉMENTS.	1	Lois qui régissent les combinaisons.	8
Espèces chimiques ou principes immédiats	2	Lois relatives aux masses.	8
Les corps simples ou éléments.	2	Principe de la conservation de la masse et du poids.	8
Caractères des corps simples (<i>Note</i>).	4	Lois des proportions définies.	9
		Lois des proportions multiples.	10
		Lois des volumes gazeux (<i>Gay-Lussac</i>).	11
		Lois relatives aux forces qui agissent sur la matière.	13
		<i>Principe de la conservation de l'énergie.</i>	13
		Principe des travaux moléculaires.	14
		Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques ou principe de l'état initial et final.	14
		Règle du travail maximum.	16
		<i>Note sur cette règle.</i>	17
II^e Leçon. — ACTIONS CHIMIQUES.		Lois qui président aux changements d'état des corps ou systèmes de corps.	17
LOIS QUI RÉGISSENT LES COMBINAI- SONS. LOIS RELATIVES AUX MASSES. LOIS RELATIVES AUX FORCES. LOIS QUI PRÉSIDENT AUX CHANGEMENTS D'ÉTAT.	6	Décompositions et dissociations.	18
Actions chimiques : combinaisons et dé- compositions	6		
		<hr/>	
A Gautier. — Chimie minérale.			

a

III^e Leçon. — ÉQUIVALENTS.

POIDS MOLÉCULAIRES; POIDS ATOMIQUES — DÉTERMINATION DE LA FORMULE DES CORPS — ATOMICITÉ.	20
Équivalents de Richter et de Wollaston.	20
Hypothèse de Dalton. Les atomes.	22
Remarques d'Avogadro et d'Ampère	22
Poids moléculaires.	24
Poids atomiques.	25
<i>Tableau des poids atomiques.</i>	26
Rapports des poids moléculaires et atomiques avec la chaleur spécifique des éléments.	29
Détermination de la formule d'un corps.	31
Atomicité des éléments.	32
Atomicité relative; valence.	33

IV^e Leçon. — CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES. — MÉTALLOÏDES ET MÉTAUX. — NOMENCLATURE.

Définition des métalloïdes et des métaux.	34
Familles naturelles	36
Classification naturelle périodique des éléments.	38
Nomenclature et notation chimique.	39
Caractères et classification des métalloïdes.	43

LES MÉTALLOÏDES**V^e Leçon. — L'HYDROGÈNE. L'OXYGÈNE. — LE FEU.**

L'HYDROGÈNE.	45
Historique	45
Préparation.	45
Propriétés physiques.	47
Propriétés chimiques.	49
Applications de l'hydrogène.	52
L'OXYGÈNE.	54
Historique	54
Préparation.	54
Propriétés	57
Découverte de la théorie de la combustion et de l'origine de la chaleur animale	59
Applications de l'oxygène.	61

LE FEU ET LA FLAMME. 62**VI^e Leçon. — L'EAU. — PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR LES SOLUTIONS. 68**

Composition exacte de l'eau	69
Méthodes synthétiques.	69
Méthodes analytiques.	71
Propriétés physiques de l'eau.	71
Propriétés chimiques.	73
Phénomènes qui accompagnent la dissolution des corps et leur cristallisation	76
Dialyse.	77

VII^e Leçon. — LES EAUX POTABLES. 79

Caractères des eaux potables.	79
Sels dissous dans les eaux potables.	82
Eaux potables de diverses origines.	84
Eaux de pluie	84
Eau distillée.	85
Eaux de rivières et de fleuves.	86
Eaux de neiges, eaux de lacs.	87
Eaux de puits.	87
Eaux d'étangs et de marais.	87
Eaux artificiellement chargées d'acide carbonique.	87
Conservation et filtration des eaux.	88

VIII^e Leçon. — ESSAI DES EAUX POTABLES. RECHERCHE DE LEURS PRINCIPES MINÉRAUX, ORGANIQUES ET ORGANISÉS. 90

Analyse approximative rapide d'une eau.	91
Essai de la dureté des eaux. <i>Hydrotimétrie.</i>	92
Gaz dissous dans les eaux.	94
Dosage de l'ammoniaque.	96
Dosage des acides nitrique et nitreux.	96
Dosage des matières en suspension.	97
Matières organiques et organisées des eaux potables.	97
Matières organiques.	98
Organismes des eaux potables.	99
Observation des organismes des eaux.	99
Culture et numération des microbes.	104

TABLE DES MATIÈRES.

x1

IX^e Leçon. — LES EAUX MINÉRALES. 106

Origine des eaux minérales. 407

Tableau d'ensemble des terrains géologiques. 408

Matériaux des eaux minérales. 410

Classification des eaux minérales. 413

 Eaux acidules ou carboniques. 414

 Eaux gazéifiées. 416

 Eaux alcalines. 416

 Eaux sulfureuses. 417

 Eaux chlorurées ou salées. 421

Eaux de mer. 423

 Eaux bromurées, iodurées. 424

 Eaux sulfatées. 426

 Eaux ferrugineuses. 427

 Eaux phosphatées. 429

 Eaux arsenicales. 430

X^e Leçon. — LE POLYMORPHISME ET L'ALLOTROPISME. — L'OZONE. — L'EAU OXYGÉNÉE. 131

POLYMORPHISME. ALLOTROPISME. 131

OZONE. 432

 Préparation; propriétés. 434

 Usages. 435

EAU OXYGÉNÉE. 136

 Préparation. 436

 Propriétés. 137

 Usages. 138

XI^e Leçon. — MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES. — FLUOR. CHLORE. BROME. IODE. 139

LE FLUOR. 140

 Préparation; propriétés. 140

LE CHLORE 141

 Historique; origine. 141

 Préparation. 142

 Propriétés. 144

 Applications. 146

LE BROME. 147

 Historique. Préparation. 147

 Propriétés. 148

L'IODE. 149

 Préparation. 150

Propriétés 150

Usages. 152

XII^e Leçon. — ACIDES FLUORHYDRIQUE, CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE, IODHYDRIQUE. 152

ACIDE FLUORHYDRIQUE. 153

 Préparation. 153

 Propriétés. 154

 Applications. 154

ACIDE CHLORHYDRIQUE. 156

 Historique. Préparation. 156

 Propriétés. 159

 Caractères; recherche toxicologique. 160

 Applications. 161

ACIDE BROMHYDRIQUE 161

 Préparation. 161

 Propriétés. 162

ACIDE IODHYDRIQUE 163

 Préparation. 163

 Propriétés. 164

XIII^e Leçon — COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE 165

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE. 165

 Anhydride et acide hypochloreux 165

 Anhydride chloreux. 168

 Anhydride hypochlorique. 168

 Acide chlorique. 169

 Acide perchlorique. 169

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME 170

 Acide bromique. 170

 Acide perbromique. 170

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE. 170

 Acide iodique. 171

XIV^e Leçon. — SOUFRE. SÉLÉNIUM. TELLURE — ACIDES SULFHYDRIQUE, SÉLÉNYDRIQUE, TELLURHYDRIQUE. 172

LE SOUFRE 173

 Extraction 173

 États allotropiques. 175

 Propriétés physiques. 177

Propriétés chimiques 178
 Usages 179

LE SÉLÉNIUM 179

LE TELLURE. 180

Composés hydrogénés du soufre. 181

Acide sulfhydrique 181
 Préparation 181
 Propriétés 182
 Action sur l'économie 184

Bisulfure d'hydrogène 185

XV^e Leçon. — ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE. — CHLORURES ET OXY-CHLORURES DE SOUFRE. 185

Acide hydrosulfureux 186
 Acide sulfureux 187
 Préparation 187
 Propriétés 188
 Applications 190

Acide sulfurique 191
 Historique 191
 Préparation industrielle 193
 Propriétés physiques 199
 Propriétés chimiques 199
 Usages 200
 Action sur l'économie 200
 Recherche toxicologique 201

Anhydride sulfurique 201

Acide pyrosulfurique ou disulfurique 202

Acide persulfurique 203

Acide thiosulfurique ou hyposulfureux 203

Acide dithionique 204

Chlorures et oxychlorure de soufre 204

Bromure et iodure de soufre 205

Oxychlorure de soufre 205

XVI^e Leçon. — LE BORE ET SES COMBINAISONS 206

LE BORE. 206
 Préparation 207
 Propriétés 207

Acide borique 208
 Propriétés 210
 Usages 211

Sulfure de bore 211

Fluorure de bore 211

Chlorure et iodure de bore 212

Azoture de bore 212

Hydruure de bore 213

XVII^e Leçon. — L'AZOTE. — L'AIR ATMOSPHÉRIQUE 213

L'AZOTE 214
 Historique; préparation 214
 Propriétés 215
 Applications 216

L'AIR ATMOSPHÉRIQUE 216
 Historique 216
 Analyse en volumes 221
 Analyse en poids 222
 Acide carbonique; vapeur d'eau 224
 Air vicié par l'encombrement 227
 L'air est un mélange 228
 Propriétés de l'air 229

XVIII^e Leçon. — LES ORGANISMES DE L'AIR. 229

Historique 230

Méthode pour recueillir les organismes de l'air 233

Aérosopes 233

Filtration de l'air 235

Méthode de cultures des germes de l'air 235

Corpuscules et microbes de l'air 237

Statistiques des microbes aériens 240

Origine des moisissures et des bactéries 243

XIX^e Leçon. — PHOSPHORE. ARSENIC. ANTIMOINE 244

LE PHOSPHORE 244
 Historique; préparation 244
 Propriétés 246
 Usages 247

Allotropie du phosphore — phosphore rouge 248
 Préparation du phosphore rouge 248
 Propriétés; usages 240

L'ARSENIC. 240
 Origine; propriétés; usages 250

L'ANTIMOINE. 251
 Extraction 251
 Propriétés; usages 252

XX^e Leçon — AMMONIAQUE. —	
HYDROGÈNES PHOSPHORÉS, ARSÉ-	
NIÉS ET ANTIMONIÉS.	253
L'AMMONIAQUE.	253
Préparation.	254
Propriétés physiques.	255
Propriétés chimiques.	256
Usages.	257
Oxammoniaque ou hydroxylamine.	258
Hydrazine ou diamidogène.	259
Acide azothydrique	260
HYDROGÈNES PHOSPHORÉS	260
Hydrogène phosphoré gazeux	261
Hydrogènes phosphorés liquide et	
solide	262
HYDROGÈNES ARSENIÉS.	263
HYDROGÈNES ANTIMONIÉS.	264
—	
XXI^e Leçon. — COMPOSÉS OXYGÉ-	
NÉS DE L'AZOTE — OXYCHLORURE,	
CHLORURE ET IODURE D'AZOTE.	264
Protoxyde d'azote	266
Préparation.	266
Propriétés	267
Applications.	268
Acide hypoazoteux.	269
Deutoxyde d'azote ou nitrosyle.	269
Acide azoteux.	271
Hypoazotide	272
Anhydride azotique	274
Acide azotique.	274
Préparation.	275
Propriétés	276
Applications	278
Anhydride perazotique.	278
Chloroxyde d'azote; eau régale.	279
Chlorure d'azote	279
Iodures et iodhydrures d'azote	280
Sulfures d'azote.	281
—	
XXII^e Leçon. — COMPOSÉS OXYGÉ-	
NÉS DU PHOSPHORE. — CHLORURES,	
BROMURES, OXYCHLORURES	281
Oxyde de phosphore	282
Acide hypophosphoreux.	282
Acide phosphoreux.	283
Acide hypophosphorique	284
Anhydride phosphorique	285
Acide phosphorique	286
Acide phosphorique normal	287
Préparation.	287
Acide pyrophosphorique.	289
Acide métaphosphorique.	289
Trichlorure de phosphore.	290
Perchlorure de phosphore	291
Oxychlorure de phosphore.	292
Chlorobromures, bromures, oxybromures	
de phosphore	293
—	
XXIII^e Leçon. — COMPOSÉS OXYGÉ-	
NÉS, SULFURÉS, CHLORÉS DE L'AR-	
SENIC ET DE L'ANTIMOINE.	294
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC.	294
Acide arsénieux.	294
Propriétés	295
Usages.	296
Anhydride et acide arsénique.	297
Propriétés, usages.	297
Chlorure, bromure, iodure, fluorure d'ar-	
senic	299
Sulfure d'arsenic	299
COMPOSÉS OXYGÉNÉS, CHLORÉS,	
SULFURÉS DE L'ANTIMOINE.	300
Acide antimonieux.	300
Acide antimoniqne	301
Chlorures, bromures d'antimoine.	302
Sulfures et oxysulfures d'antimoine	303
Kermès minéral.	305
—	
XXIV^e Leçon. — TOXICOLOGIE DU	
PHOSPHORE, DE L'ARSENIC ET DE	
L'ANTIMOINE. — Appendice : VA-	
NADIUM, NIOBIUM, TANTALE.	306
EMPOISONNEMENTS PAR LE PHOS-	
PHORE	306
Recherche toxicologique du phos-	
phore	307
EMPOISONNEMENTS PAR L'ARSENIC.	311
Recherche toxicologique de l'arsenic.	312
Méthode de destruction des matières	
organiques.	313
Appareil de Marsh.	315
Contrepoisons de l'acide arsénieux.	316

EMPOISONNEMENTS PAR L'ANTI-MOINE	317	Azoture de carbone ou cyanogène.	350
Recherche toxicologique.	317	Préparation.	351
Différenciation des taches d'arsenic et d'antimoine.	318	Propriétés	352
<i>Appendice</i> : vanadium, niobium, tantale.	320	Acide cyanhydrique.	354
Vanadium	320	Historique; préparation.	354
Niobium et tantale.	321	Propriétés	355
		Action sur l'économie.	357
		Recherche dans les cas d'empoisonnements	357
<hr/>		<hr/>	
XXV^e Leçon. — CARBONE. OXYDE DE CARBONE. ACIDE CARBONIQUE. SULFURE ET OXSULFURE DE CARBONE. — TOXICOLOGIE DE CES COMPOSÉS.	322	XXVII^e Leçon. — LE SILICIUM ET SES COMPOSÉS. — LE GERMANIUM.	358
LE CARBONE.	323	LE SILICIUM.	359
Variétés de carbone.	324	Préparation et propriétés.	359
Diamant	324	Hydruure de silicium.	360
Plombagine et graphite	327	Silicichloroforme.	361
Carbones amorphes artificiels	328	Silice ou acide silicique.	361
Noir de fumée	328	Variétés de silice.	362
Charbon de corne	328	Propriétés	363
Houilles, tourbes, lignites.	329	Sulfure de silicium	364
Charbon de bois.	331	Chlorures, bromures, iodure de silicium.	364
Noir animal	332	Fluorure de silicium.	366
Propriétés chimiques du carbone	332	Acide hydrofluosilicique	366
Oxyde de carbone.	334	Azotures de silicium.	367
Propriétés	335	LE GERMANIUM	367
Effets toxiques	336		
Acide carbonique	337	LES MÉTAUX (GÉNÉRALITÉS)	
Préparation	338		
Propriétés	338		
Composition	340		
Applications	341	XXVIII^e Leçon. — LES MÉTAUX. DÉFINITION. CARACTÈRES. GITES MÉTALLIQUES. EXTRACTION.	368
Action sur l'économie.	342	Caractères fondamentaux	368
Sulfure de carbone.	342	Autres caractères chimiques des métaux.	370
Préparation	343	Chaleurs de combustion des métaux avec divers métalloïdes.	371
Propriétés	344	Caractères physiques des métaux.	372
Usages.	345	Gites et associations géologiques des principaux minerais.	373
Oxysulfure de carbone.	346	Extraction des métaux. Principe de métallurgie.	378
XXVII^e Leçon. — HYDRURES ET CHLORURES DE CARBONE. — CYANOGENÈ. — ACIDE CYANHYDRIQUE.	347	XXIX^e Leçon. — PRINCIPALES COMBINAISONS MÉTALLIQUES. — ALLIAGES. OXYDES. SELS. — LOIS DE BERTHOLLET	381
Chlorures de carbone.	348		
Tétrachlorure de carbone.	349		
Bichlorure	349		
Sesquichlorure	350		
Benzine perchlorée.	350		
Iodures	350		

TABLE DES MATIÈRES.

xv

ALLIAGES	381
Composition des principaux alliages	383
Propriétés	384
OXYDES MÉTALLIQUES	385
Classification	385
Propriétés générales	386
SULFURES MÉTALLIQUES.	388
Origine; préparation	388
Classification	389
Propriétés	389
CHLORURES, BROMURES IODURES	
MÉTALLIQUES	390
Classification des chlorures	391
Propriétés générales	391
Bromures et iodures métalliques	392
SELS MÉTALLIQUES.	393
Historique; définitions des sels.	393
Sels, acides, neutres, basiques.	395
Propriétés générales des sels.	396
Saveur, couleur.	396
Formes cristallines.	396
Isomorphisme.	400
Eau de cristallisation.	401
Efflorescence, deliquescence de sels.	401
Solubilité, insolubilité.	401
Coefficients de solubilité.	402
Mélange de sels; sursaturation.	404
Points d'ébullition des solutions sa-	
lines	405
Mélanges réfrigérants.	406
Action de la chaleur, de l'électricité.	407
Action des métaux sur les sels.	408
Actions réciproques des acides, des	
bases et des sels sur les sels. <i>Lois</i>	
<i>de Berthollet.</i>	409
Action des acides sur les sels.	412
Action des bases sur les sels.	413
Action des sels sur les sels.	413
Action des sels solubles sur les sels	
insolubles	414
Chaleurs de combinaisons des divers	
bases avec les divers acides.	415
XXX^e Leçon. — CARACTÈRES DES	
PRINCIPAUX GENRES DE SELS. —	
TABLEAUX POUR LA RECHERCHE	
MÉTHODIQUE DE L'ACIDE ET DE LA	
BASE D'UN SEL.	416
Chlorures.	416
Bromures et iodures.	416

Fluorures.	416
Sulfures	417
Sulfites.	417
Sulfates	417
Hyposulfites.	417
Chlorates.	418
Hypochlorites.	418
Azotites	418
Azotates	419
Hypophosphites	419
Phosphites.	420
Phosphates.	420
Arsénites.	420
Arséniates	421
Borates.	421
Carbonates	421
Silicates	422
MARCHE A SUIVRE POUR LA RECHER-	
CHE DE L'ACIDE D'UN SEL MÉTAL-	
LIQUE.	422
Tableaux pour la recherche des	
acides.	423
MARCHE A SUIVRE POUR DÉTERMI-	
NER LE MÉTAL DANS UN SEL.	425
Dissolution du composé métallique.	426
Recherche du métal dans un sel	
soluble.	427
Tableaux pour déterminer la nature	
du métal.	427
Mélange de sels.	430
ANALYSE SPECTRALE.	431
Renversement des raies.	432
Spectroscope	434
Tableau des longueurs d'ondes des prin-	
cipales raies métalliques	437
RECHERCHE TOXICOLOGIQUE ET PHY-	
SILOGIQUE DES MÉTAUX.	438
LES MÉTAUX	
EN PARTICULIER	
XXXI^e Leçon. — CLASSIFICATION	
DES MÉTAUX. — GÉNÉRALITÉS SUR	
LES MÉTAUX ALCAINS. — SODIUM.	440
Classification des métaux.	440
MÉTAUX ALCALINS.	442
Généralités.	442

Origine	442
Caractères	444
LE SODIUM	444
Préparation industrielle	445
Propriétés	446
Oxydes et hydrate de sodium	446
Hydrate de sodium ou soude caustique	447
Sulfures de sodium	448
Chlorure de sodium	448
Bromure de sodium	452
Iodure de sodium	452
Carbonates de sodium	452
Carbonate neutre	452
Bicarbonates, sesquicarbonate	455
Sulfite de sodium	456
Hyposulfite	456
Sulfate de sodium	457
Chlorate, azotate	458
Borax ou biborate de sodium	458
Phosphates de sodium	460
Arséniate	461
Silicates	461
Caractères des sels de soude	461

XXXII^e Leçon. — LE POTASSIUM.

LE RUBIDIUM. LE CÉSIUM. —

Appendice : LA POUDRE 462

Origine des sels de potassium	462
POTASSIUM MÉTALLIQUE	462
Oxydes de potassium	464
Potasse caustique	464
Sulfure et sulhydrates de potassium	465
Chlorure	466
Bromure	467
Iodure	468
Carbonates de potassium	469
Silicates de potassium	471
Sulfates de potassium	471
Chlorate	471
Hypochlorite	473
Azotate	473
Arsénite	475
Caractères des sels de potassium	476
RUBIDIUM	476
CÉSIUM	477
<i>Appendice</i> : LA POUDRE	477
Fabrication	479
Propriétés	479
Poudres de guerre, de mine, etc.	479

XXXIII^e Leçon. — LE LITHIUM.

— LES SELS AMMONIACaux. —

Appendice : ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE 481

LE LITHIUM	481
Combinaisons du lithium	481
Usages	482

LES SELS AMMONIACaux 482

Chlorhydrate d'ammoniaque	484
Sulhydrate et sulfure	485
Cyanhydrate	485
Carbonate	486
Sulfate	486
Azotate	487
Phosphates	487
Caractères des sels ammoniacaux	488

Appendice : ALCALIMÉTRIE, ACIDIMÉTRIE 488**XXXIV^e Leçon. — LE CALCIUM.**

LE STRONTIUM. LE BARYUM. —

Appendice : MORTIERS ET CIMENTS 492

LE CALCIUM	493
Protoxyde de calcium ou chaux	495
Sulfures de calcium	495
Chlorure de calcium	496
Carbonates de calcium	496
Variétés de calcaire	496
Sulfate de chaux	498
Sulfate et hyposulfite de calcium	500
Hypochlorite de calcium; chlorure de chaux	500
Chlorométrie	502
Phosphate de calcium	502
Borate	504
Caractères des sels de chaux	504
LE BARYUM	505
Oxyde de baryum	505
Sulfures de baryum	506
Sulfate de baryum	506
Chlorure de baryum	506
Azotate; carbonate	507
Caractères des sels de baryum	507
LE STRONTIUM	597
<i>Appendice</i> : MORTIERS ET CIMENTS	508

XXXV^e Leçon. — LE MAGNÉSIUM.		Porcelaines	539
LE GLUCINIUM	510	Verres	541
LE MAGNÉSIUM	510		
Oxyde de magnésium ou magnésie	511	XXXVIII^e Leçon. — LE FER.	545
Carbonates de magnésie	512	LE FER.	545
Sulfate de magnésie	513	Métallurgie	547
Phosphates	513	Méthode catalane	547
Silicates	514	Méthode du haut fourneau	548
Caractères des sels magnésiens	514	Fer pur, fer réduit	552
LE GLUCINIUM	514	Propriétés du fer métallique	555
		Usages	554
		Fontes	554
XXXVI^e Leçon. — LE ZINC. LE		Aciers	555
CADIUM	515	Oxydes de fer	556
LE ZINC	515	Sulfures de fer	558
Préparation	516	Chlorures de fer	559
Propriétés	517	Iodures	560
Usages	518	Sulfates	561
Oxyde de zinc	519	Carbonates	562
Chlorure	520	Phosphates	563
Iodure	521	Arsénites; arséniates	563
Sulfate	521	Caractères des sels de fer	563
Caractères des sels de zinc	522		
LE CADMIUM	522	XXXIX^e Leçon. — LE CHROME.	
Combinaisons principales du cadmium	523	LE MANGANÈSE. LE NICKEL. LE	
		COBALT	564
		LE CHROME	564
XXXVII^e Leçon. — ALUMINIUM.		Oxydes de chrome	565
GALLIUM. INDIUM. — MÉTAUX DES		Chlorures	566
TERRES RARES. — Appendice :		Aluns de chrome	567
PORCELAINES, POTERIES ET VERRES.	524	Acide chromique et chromates	567
L'ALUMINIUM	524	Acide chlorochromique	569
Aluminium métallique	524	Caractères des sels de chrome	569
Alumine	526	LE MANGANÈSE	570
Chlorure d'aluminium	529	Oxydes de manganèse	570
Bromure, fluorure, iodure	529	Sels de manganèse	572
Sulfure	529	Chlorures	572
Sulfate d'aluminium	529	Sulfates, carbonates	573
ALUNS	530	Caractères des sels manganoux	573
Alun ordinaire	531	Manganates	573
Autres aluns	533	Acide permanganique; permanganates	574
• Silicates d'alumine; argiles	533	LE NICKEL	575
LE GALLIUM	534	Oxydes	577
L'INDIUM	535	Sels de nickel	577
MÉTAUX DES TERRES RARES	536	Caractères des sels de nickel	577
Appendice: POTERIES, PORCELAINES,		LE COBALT	578
VERRES	537	Oxydes; sels de cobalt	578
Poteries	537	Caractères des sels de cobalt	579

XL^e Leçon. — LE PLOMB. LE THAL-

LIUM	580
LE PLOMB.	580
Métallurgie du plomb	581
Extraction de l'argent du plomb d'œuvre.	582
Plomb métallique	583
Oxydes de plomb	584
Sulfure de plomb	586
Chlorure	587
Bromure, iodure	588
Sulfate	588
Azotate	588
Carbonates	589
Chromates	591
Caractères des sels de plomb	591
TOXICOLOGIE DU PLOMB ET DE SES	
COMPOSÉS.	592
LE THALLIUM.	594

XLI^e Leçon. — LE CUIVRE. 596

LE CUIVRE.	596
Métallurgie.	596
Cuivre métallique.	598
Oxydes de cuivre	600
Sulfures; sulfarséniures; sulfantimo-	
niures de cuivre	601
Chlorures, oxychlorures	601
Iodure.	601
Sulfates de cuivre.	601
Carbonates, arsénites.	603
Hydure de cuivre.	603
Caractères des sels de cuivre	604

LE CUIVRE DANS LES ALIMENTS
USUELS ET EN TOXICOLOGIE 604

Action toxique des sels de cuivre. 605

XLII^e Leçon. — LE MERCURE 607

LE MERCURE.	607
Extraction	608
Propriétés	609
Oxydes de mercure.	611
Sulfures	612
Chlorures	613
Iodures	617
Sulfates	617
Azotates	618
Caractères des sels de mercure.	618

ACTION TOXIQUE ET RECHERCHE DU**MERCURE.** 619**XLIII^e Leçon. — L'ARGENT. —***Appendice : GALVANOPLASTIE.*

ARGENTURE. PHOTOGRAPHIE.	622
L'ARGENT	622
Métallurgie de l'argent.	623
Argent pur ou fin	625
Propriétés de l'argent	626
Oxyde d'argent	627
Chlorures.	628
Bromure, iodure.	628
Azotate.	629
Carbonate, sulfate, arséniate.	630
Caractères des sels d'argent.	630
<i>Appendice :</i>	
Galvanoplastie; argenture.	631
Photographie	632

XLIV^e Leçon. — LE PLATINE.**L'IRIDIUM. LE PALLADIUM. LE RUTHÉNIUM. L'OSMIUM. LE RHODIUM.**

L'OR	634
LE PLATINE	634
Préparation.	635
Propriétés	636
Chlorures de platine.	637
Oxydes.	639
Sels de platine	639
L'IRIDIUM.	639
LE PALLADIUM.	640
LE RUTHÉNIUM	641
L'OSMIUM.	642
LE RHODIUM.	643
L'OR	644
Extraction	645
Propriétés	646
Alliages; titrage de l'or.	647
Chlorures, oxydes d'or	648
Sels d'or.	649
Pourpre de Cassius.	649
DORURE.	650

XLV^e Leçon. — LE TITANE. LE	LE MOLYBDÈNE	659
ZIRCONIUM. L'ÉTAIN — LE MOLYB-	LE TUNGSTÈNE.	660
DÈNE. LE TUNGSTÈNE. L'URANIUM. 651	L'URANIUM	661
L'ÉTAIN 651		
Métallurgie. 652	XLVI^e Leçon. — LE BISMUTH 662	
Propriétés 653	LE BISMUTH. 662	
Oxydes d'étain 655	Bismuth métallique 663	
Sulfures 656	Chlorures de bismuth 664	
Chlorures. 656	Oxydes. 664	
Sels oxygénés de l'étain 657	Sels de bismuth. 665	
Caractères des sels d'étain. 658	Nitrates et sous-nitrates. 665	
LE TITANE. 658	Caractères des sels de bismuth. 667	
LE ZIRCONIUM. 659	Toxicité du bismuth. 667	

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER.

COURS DE CHIMIE

MINÉRALE, ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE

CHIMIE MINÉRALE

PREMIÈRE LEÇON

INTRODUCTION. — L'ESPÈCE CHIMIQUE. — LES ÉLÉMENTS

Examinez les corps qui vous entourent, et voyez comme ils sont variés d'aspect. Voici de l'eau, du calcaire, du granit, du sel marin, du soufre, du cuivre, du mercure, du sucre, de l'huile, etc.; à première vue chacune de ces matières paraît formée d'une substance de nature spéciale, différente en chaque cas.

Un examen plus attentif nous montre que, parmi ces corps, il en est d'identiques dans toutes leurs parties, et d'autres de dissemblables. Du soufre, du sel marin, du calcaire, du sucre, etc., on ne saurait, même par une division mécanique extrême, même en examinant leurs poudres aux plus forts grossissements, séparer ou apercevoir des parties de nature différente. Ces corps sont homogènes, entièrement formés d'une même substance pour chacun d'eux. Prenons au contraire le granit, l'huile, l'eau elle-même de nos sources ou de nos fleuves : l'observation nous fera bientôt voir que ces corps naturels résultent du rapprochement de parties différentes. Le granit nous en offre la preuve immédiate : l'examen le plus superficiel nous avertit qu'il est constitué par trois espèces de matières juxtaposées : l'une est formée de lamelles assez tendres, qui

s'exfolient facilement, c'est le mica ; l'autre est en prismes hexagonaux bipyramidés, transparents, très durs, c'est le quartz ; la troisième, moins dure que le quartz et d'aspect cristallin différent, paraît avoir en fondant soudé les deux autres, elle constitue le feldspath.

Soumettons l'huile d'olive au froid de l'hiver, elle se séparera en deux parties. un magma cristallisé qui tombera au fond du vase, et un fluide incapable de cristallisation : magma et fluide sont différents d'aspect, de propriétés et, comme on le verra, de composition.

A son tour, si nous soumettons à la chaleur, dans des appareils appropriés, l'eau la plus limpide de nos fleuves, elle se séparera en trois parties : il s'en échappera d'abord des gaz, il distillera ensuite de l'eau pure, homogène ; enfin un résidu fixe, terreux, formé de matières salines diverses, restera au fond du récipient.

Espèces chimiques ou principes immédiats. — Les matières homogènes dans toute leur masse, celles dont les actions mécaniques, les dissolvants, la chaleur, etc. ne peuvent séparer des parties dissemblables, celles qui se présentent toujours à nous sous le même aspect physique et avec les mêmes propriétés, dans toutes leurs parties, constituent les *espèces chimiques*. Tous les corps naturels en sont formés. Quelques-uns ne contiennent qu'une seule de ces espèces chimiques, tels sont le soufre, le cuivre, le mercure, le sucre, le calcaire cristallisé. Mais les corps naturels les plus nombreux résultent de l'agrégation, de l'association entre elles de plusieurs de ces espèces, quelquefois d'un grand nombre : les roches, les terres, l'air atmosphérique, les tissus des animaux et des plantes sont dans ce cas. On peut séparer ces espèces les unes des autres, tantôt par des moyens mécaniques, tantôt par des dissolvants appropriés, tantôt par une chaleur modérée, incapable de les altérer, qui gazéifie les parties volatiles et laisse les parties fixes. Ces principes homogènes ou *espèces chimiques* qu'on extrait ainsi directement des corps naturels complexes qu'ils forment par leur association, leur juxtaposition ou leur mélange intime, ont été nommés par Chevreul *principes immédiats*.

Les corps simples ou éléments. — Prenons maintenant chacun de ces principes immédiats naturels et soumettons-les à l'action des agents physiques dont nous disposons (chaleur, électricité, lumière, etc.), ou à l'influence d'autres espèces chimiques bien choisies, et nous verrons bientôt que certains d'entre eux et même la majeure part, quoique identiques dans toutes leurs *parties apparentes*, peuvent fournir diverses sortes de matières spécifiques qui s'y trouvaient comme latentes, invisibles à l'observation directe.

Chauflons dans un creuset quelques grammes de sel marin bien cristallisé ; il fondra au rouge, puis se volatiliserá lentement. Dans les

cristaux avant qu'ils ne fondent, dans la masse fondue, ou dans la partie qui s'est volatilisée, on ne trouvera jamais que le sel initial dont on est parti. Mais plongeons dans la masse en fusion les deux électrodes d'une forte pile, aussitôt au pôle positif apparaîtra un gaz jaune, suffoquant, le *chlore*; au pôle négatif se volatiliserait une matière métallique, brillante, très altérable à l'air, le *sodium*. Ainsi, grâce au flux électrique, ou par d'autres moyens appropriés, on peut séparer du sel primitif ces deux matières si différentes; ni l'une ni l'autre ne ressemblent au sel qui les a fournies. Mais réunissons-les dans la même enceinte; elles s'uniront aussitôt l'une à l'autre et reproduiront le sel marin initial, en même temps qu'elles dégageront une grande quantité de chaleur.

Ce principe immédiat naturel, cette espèce chimique, le sel marin, quoique homogène dans toutes ses parties apparentes, est donc formé de deux matières dissemblables intimement et fortement unies entre elles, le chlore et le sodium, invisibles et dénuées de toutes leurs propriétés physiques sensibles, dans leur commune combinaison.

Il en est de même de l'*eau distillée*; nous pouvons la transformer en vapeur, la chauffer au rouge à 900 ou 1000 degrés sans être avertis en rien de sa complexité. La vapeur refroidie redonnera l'eau primitive avec son poids et toutes ses propriétés. Mais chauffons-la à 1800 ou 2000 degrés ou soumettons-la à l'action de la pile (fig 1) : elle va se dissocier, au moins en partie, en deux substances gazeuses, l'une très légère, inflammable, l'*hydrogène*, l'autre ininflammable, mais excitant vivement la combustion du charbon, du soufre, du fer, etc., l'*oxygène*. Ces deux gaz, réunis dans les proportions exactes qu'a fournies de chacune d'elles la décomposition de l'eau, resteront indéfiniment mélangés à la température ordinaire. Mais chauffons un point de ce mélange à 700 ou 800 degrés, aussitôt une vive explosion se produira, de la chaleur se dégagera, et l'eau primitive sera reconstituée avec son poids et ses propriétés initiales. Cette eau, malgré son homogénéité physique, était donc formée de deux espèces de matières dissemblables : l'*hydrogène* et l'*oxygène*.

Prenons au contraire cette substance jaune, le soufre, qu'on trouve dans les fissures des terrains volcaniques; séparons-la de sa gangue minérale grâce à sa facile fusibilité, et soumettons-la à l'action de la chaleur : elle

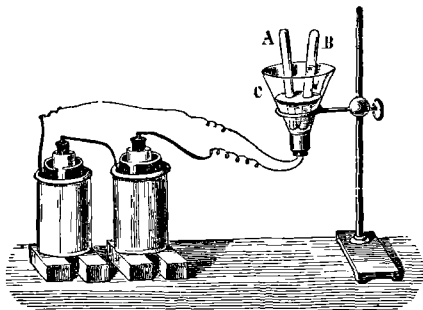


Fig. 1. — Décomposition de l'eau par la pile.

fondra vers 111 degrés, puis se volatiliserà à 447°,5. Mais sa vapeur portée à la température la plus haute de nos fourneaux ne sera jamais dissociée en matières nouvelles. Le courant électrique le plus intense ne la décomposera pas. Le soufre restera toujours soufre en vapeur, soufre liquide, ou soufre cristallisé; à toute température et dans tous les cas nous n'en retirerons que du soufre.

Il en serait de même du mercure, du cuivre, de l'or, du diamant qu'on rencontre à l'état naturel. Autant de substances dont on ne saurait par aucun moyen connu extraire plusieurs espèces de matières.

Si sur cet hydrogène, extrait de l'eau, ce soufre, ce mercure, ce cuivre, on fait agir l'un de ces principes indécomposables dont on vient de parler, l'oxygène par exemple, on obtiendra, en se plaçant toujours dans les mêmes conditions, avec l'hydrogène de l'eau, et de l'eau seulement; avec le soufre, un gaz odorant piquant au nez, l'acide sulfureux. et l'acide sulfureux seul; avec le mercure, le cuivre, des oxydes rouges ou noirs correspondants. Toujours une seule espèce de matière. Mais il n'en serait plus de même si l'on s'adressait à un corps composé, par exemple le cinabre, que l'on trouve aussi dans la nature. En agissant sur lui l'oxygène donnerait, d'une part, l'oxyde rouge caractéristique du mercure, oxyde dont nous pourrions facilement retirer ce métal, de l'autre, l'acide sulfureux qui démontre la présence du soufre dans cette substance.

En réagissant et s'unissant entre elles, les matières formées d'une seule substance donnent ainsi, *dans des conditions physiques déterminées*, un seul et même corps composé; les matières complexes en donnent en général autant qu'il entre de matières dissemblables, spécifiques, dans leur constitution.

Les substances telles que le *chlore*, le *sodium*, l'*hydrogène*, l'*oxygène*, le *mercure*, le *cuivre*, l'*or*, le *diamant*, indécomposables par tous les moyens physiques en matières dissemblables, et qui sous l'influence de toutes les autres substances ne donnent, dans des conditions déterminées, qu'une seule espèce chimique composée, s'appellent des *éléments* ou *corps simples* ⁽¹⁾.

(1) Un corps n'est pas réputé simple seulement parce qu'il n'a pu être décomposé jusque-là, mais surtout parce qu'il possède cette propriété de pouvoir jouer le même rôle que d'autres corps réputés simples, de pouvoir se substituer à eux, les remplacer en donnant une combinaison nouvelle de même ordre, de même mode de fonctionnement. C'est ainsi que Lavoisier avait pensé que la potasse, la soude, la chaux, indécomposables de son temps, devaient être rangées dans la classe des oxydes ou *chaux métalliques*, parce que ces matières étaient aptes, comme les oxydes de fer, de cuivre, etc., à donner des sels en s'unissant aux acides. Le soufre, l'oxygène, le chlore, l'iode sont réputés simples parce qu'ils peuvent se remplacer mutuellement, jouer même fonction, comme les oxydes se remplacent les uns les autres dans les différents sels. Si donc on arrivait jamais à dédoubler les corps simples en corps plus simples encore, les éléments actuels seraient tous reconnus de même ordre de complication. Ces éléments forment, en un mot, une famille homogène.

Un autre caractère différencie les corps simples des corps composés. Il dérive de la grande

Autres rapports.

2 vol. azote s'unissent à 5 vol. oxygène pour donner x vol. anhydride azotique.
 1 vol. vap. phosphore s'unit à 6 vol. hydrogène — 4 vol. hydrogène phosphoré.
 1 vol. vap. phosphore — 6 vol. chlore — 4 vol. protochlorure de phosphore.

De ce tableau nous concluons que les rapports suivant lesquels les volumes des gaz s'unissent le plus ordinairement entre eux, sont :
 :: 1 : 1; :: 1 : 2; ... :: 1 : 3; ... :: 2 : 3; ... plus rarement :: 1 : 6; ...
 :: 2 : 5; ... :: 2 : 7; ... Jamais on ne rencontre de rapports plus compliqués.

Remarquons aussi 1° qu'en général le volume gazeux résultant de la combinaison de deux gaz unis à volumes égaux ne subit pas de contraction;

2° Que si ce rapport est de 1 : 2, le gaz résultant se contracte le plus souvent du tiers du volume du mélange initial;

3° Que si ce rapport est de 1 : 3, il y a généralement contraction de moitié; quelquefois, comme dans le cas de l'anhydride arsénieux, contraction des trois quarts.

Les lois de Gay-Lussac s'appliquent aux volumes des *gaz composés* qui s'unissent entre eux aussi bien qu'aux combinaisons de ces gaz composés avec les corps simples. Ainsi :

2 vol. oxyde de carbone s'unissent à 1 vol. oxygène et donnent 2 vol. acide carbonique.
 2 vol. oxyde azoteux — 1 vol. oxygène — 2 vol. oxyde azotique.
 1 vol. acide chlorhydrique — 1 vol. ammoniacque — 2 vol. vapeur de sel ammoniac.

(B) LOIS RELATIVES AUX FORCES QUI PRÉSIDENT AUX MODIFICATIONS DE LA MATIÈRE

V. Principe de la conservation de l'énergie. — *Si l'on considère un système de corps isolé de tout autre système, la somme de l'énergie actuelle et de l'énergie potentielle est constante, quelles que soient les transformations subies par le système.*

Ce principe important, énoncé pour la première fois clairement par Helmholtz, correspond, en ce qui touche aux *forces* qui agissent entre les corps ou dans les corps, au principe fondamental, ci-dessus énoncé, de la *conservation des masses*. On sait que l'on donne aujourd'hui le nom de *force mécanique* à tout ce qui est apte à imprimer du mouvement aux corps ou à le modifier. On admet que la chaleur, l'aptitude aux combinaisons ou affinité, peuvent se transformer en forces mécaniques. C'est ainsi que l'on dit *force calorifique*, *force chimique*, comme on dit *force mécanique*. Ce qui dans les corps est capable de produire

des forces se nomme l'*énergie*. Elle est tantôt *sensible* comme dans un corps chaud ou en mouvement, tantôt *virtuelle* ou *potentielle* comme dans un ressort tendu, un poids soutenu, un composé explosif, un mélange combustible non enflammé. Puisque les différentes formes de cette énergie peuvent se transformer *en travail* ou en *chaleur*, on comprend qu'on puisse les comparer, les mesurer entre elles, par une unité commune ⁽¹⁾. Le principe de la *conservation de l'énergie* de Helmholtz dit que la somme de toutes ces *énergies*, quelles que soient leurs formes, est constante, impérissable, indépendante de l'ensemble des variations mécaniques, chimiques ou physiques que peut subir le système qu'on considère. Il s'ensuit que la *force d'affinité*, c'est-à-dire la force qui par définition unit les éléments entre eux, est mesurée par la quantité de chaleur dépensée pour séparer ces éléments, autrement dit, par la quantité de chaleur qui disparaît *en apparence* du système, qui devient énergie potentielle, lorsque l'on met de nouveau ces éléments en liberté.

Le principe de la conservation de l'énergie a pour conséquence les lois suivantes, relatives aux phénomènes thermiques qui président aux actions chimiques et à leurs significations. Nous les transcrivons ici dans les termes mêmes adoptés par M. Berthelot, renvoyant, pour le développement qu'elles comportent, aux travaux de leur principal auteur (BERTHELOT. *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, p. 1 à 136).

(a) **Principe des travaux moléculaires.** — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.*

Ainsi que nous venons de le dire, la chaleur dégagée dans une réaction représente la différence entre l'énergie totale (*Énergie cinétique et énergie potentielle*) du système des corps en présence avant que la réaction ait eu lieu, et l'énergie totale du nouveau système après que la combinaison s'est produite. Il faut ajouter que si un travail extérieur, tel que dilatation, contraction, etc., s'est effectué, la chaleur dégagée sera diminuée ou augmentée en équivalence du travail positif ou négatif fourni ou emmagasiné par le second système.

(b) **Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, ou principe de l'état initial et de l'état final.** — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état sans donner*

⁽¹⁾ Cette unité est l'*erg*. Dans le système C. G. S., c'est l'énergie nécessaire pour déplacer verticalement de bas en haut, à Paris, une masse de $\frac{1}{980,8}$ de gramme ; l'*erg* équivaut à $\frac{1}{40168000}$ Calorie.

lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Ce principe est une conséquence, ou, si l'on veut, une autre forme du *principe de la conservation de l'énergie* qui peut s'énoncer ainsi : *l'énergie totale d'un système matériel soumis uniquement à des actions intérieures reste constante.*

Pour démontrer ce *Deuxième principe*, supposons qu'un système A arrive de l'état A à l'état B par deux voies ou séries de transformations différentes *m* et *n*, et revienne ensuite à l'état initial A par une même suite de réactions. Si, en passant de A à B par la série des transformations *m*, le système considéré avait gagné ou perdu plus d'énergie qu'en passant de A en B par la série *n*, cette différence d'énergie Δ resterait la même lorsque le système reviendrait de B en A par une suite de réactions que nous supposons identiques. Le système revenu dans les deux cas à son état initial A aurait donc perdu ou gagné, suivant que l'on serait allé de A en B et de B en A par l'une ou l'autre voie, cette différence Δ sans avoir rien reçu ni rien consommé sous forme d'énergie extérieure. Il se serait donc produit de rien, ou perdu sans aucune transmission extérieure, l'énergie Δ dans le parcours complet du cycle de A en A, ce qui est impossible, l'énergie comme la matière pouvant se transformer, mais non se créer de rien ni se détruire (*Principe de la conservation de l'énergie*).

L'expérience confirme du reste ce second principe : 12 grammes de carbone se transformant en 44 grammes d'acide carbonique par leur combustion directe dans l'oxygène en excès fournissent 94 Calories. Mais l'on peut combiner d'abord 12 grammes de carbone avec 16 grammes d'oxygène, ce qui donnera 28 grammes d'oxyde de carbone qui se formeront en dégageant $25^{\text{Cal}},8$; puis l'on pourra combiner ces 28 grammes d'oxyde de carbone à 16 nouveaux grammes d'oxygène pour former 44 grammes d'acide carbonique et, dans cette seconde réaction, il se fera $68^{\text{Cal}},2$. Dans ce second système de réactions, il s'est donc produit en deux fois $25^{\text{Cal}},8 + 68^{\text{Cal}},2$, soit en tout 94 Calories, nombre égal à la quantité de chaleur produite dans le premier cas où les 44 grammes d'acide carbonique s'étaient formés d'emblée sans production intermédiaire d'oxyde de carbone.

Ce *deuxième principe* est d'une importance extrême aussi bien en mécanique qu'en thermochimie et en physiologie. Seul il nous donne, chez les êtres vivants, le moyen de distinguer les quantités d'énergie, ou de chaleur, attribuables à chacune des transformations de nos tissus, et d'éliminer de nos équations l'inconnu qui résulte du mécanisme encore

obscur que mettent en œuvre les cellules et les organes, en un mot, les influences vitales. Lorsque j'oxyde le soufre par de l'acide azotique, et que j'en transforme un poids p en acide sulfurique, cette union de l'oxygène au soufre, abstraction faite des pertes d'énergie calorifique que représente la décomposition du corps qui cède l'oxygène, produit n calories pour le poids p de soufre transformé en acide sulfurique. Si j'unis cet acide à p' de potasse anhydre, j'aurai n' calories nouvelles. Donc : $n + n' = M$ calories se dégageront ainsi lors de la synthèse à partir du système *soufre + oxygène + oxyde de potassium* du poids $P = p + p'$ de sulfate de potasse. Cette quantité M sera la même que si j'avais d'abord et directement combiné le soufre à l'oxygène pour faire de l'acide sulfureux; puis cet acide sulfureux à l'oxygène (par exemple sous l'influence du noir de platine) pour faire de l'acide sulfurique anhydre, enfin cet acide anhydre à la potasse anhydre, de façon à obtenir le même poids P de sulfate de potasse. Mais si, d'autre part, j'introduis ce poids p de soufre dans un organisme animal, il s'oxydera et se retrouvera dans les urines sous cette même forme de sulfate de potasse; mais cette fois il a suivi dans ces transformations *une voie qui nous est à peu près inconnue*. Et cependant, nous pouvons encore être ici bien certains que pour le poids P de sulfate de potasse formé dans les tissus de l'animal, sont apparues toujours M calories, ou leur équivalent sous forme de travail mécanique.

De ce *deuxième principe* de thermochimie il ressort encore que *la chaleur dégagée ou absorbée lors de la décomposition d'un corps est exactement égale et de signe contraire à celle qui correspond à sa formation*.

Une autre conséquence de ce *Deuxième principe*, c'est qu'à partir d'un système initial déterminé, les quantités de chaleur dégagées par la formation d'une combinaison sont constantes, quelles que soient la température et la pression à laquelle cette combinaison s'opère, mais toujours à la condition qu'il n'y ait pas de travaux extérieurs accomplis.

Enfin, partant d'un même état initial, si l'on fait subir deux sortes de transformations B et C à un système A, la différence Δ dans les quantités de chaleur apparues suivant qu'on passe de A en B ou de A en C, sera précisément la quantité de chaleur qui est dégagée ou absorbée lorsqu'on passe de l'état B à l'état C.

(c) **Règle du travail maximum.** — *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

Cette règle, qui ne comporte que fort peu d'exceptions, est très importante. Elle signifie que de toutes les réactions chimiques *possibles*

entre les éléments divers d'un système donné, celle-là s'accomplira généralement qui dégagera le plus de chaleur dans les conditions où se fait la réaction. Elle ramène donc *les prévisions des phénomènes chimiques* à la mesure des quantités de chaleur qui peuvent se produire grâce aux réactions mutuelles des divers corps en présence, *réactions elles-mêmes soumises à des conditions de possibilité* que nous indiquerons en partie plus loin⁽¹⁾.

(C) LOIS QUI PRÉSIDENT AUX CHANGEMENTS D'ÉTAT DES CORPS
OU SYSTÈMES DE CORPS SOUMIS AUX FORCES INTÉRIEURES
OU EXTÉRIEURES.

La règle du *travail maximum* permet de prévoir le sens général suivant lequel se déterminent les combinaisons ou décompositions; mais les mécanismes par lesquels se font ces transformations ne nous sont pas entièrement connus, pas plus que nous ne savons, dans bien des cas, calculer la stabilité des systèmes matériels lorsque changent les conditions intérieures ou extérieures de ces systèmes.

Par exemple, on sait aujourd'hui que l'oxygène et l'hydrogène qui peuvent s'unir pour former de l'eau, ne commencent à se combiner sen-

(1) Chaque fois que, dans une réaction, il se produit un corps endothermique, le système final n'est pas celui qui correspond à la quantité de chaleur maximum. Dans ces cas assez nombreux, la règle précédente semble souffrir des exceptions; mais on doit observer que cette règle indique seulement une *tendance* et non pas une conséquence nécessaire. Lorsqu'on fait agir à froid le chlore sur du sel ammoniac, et qu'il se produit de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'azote, le système nouveau n'est pas celui que pourrait donner le maximum de chaleur; mais, si l'on fait réagir le même système de corps à une température un peu plus élevée, il se fait uniquement de l'azote et de l'acide chlorhydrique, réaction qui répond à la règle du travail maximum. La limite est atteinte, dans ce cas; mais elle peut ne pas l'être, comme l'indiquent, dans l'énoncé ci-dessus les mots *tend, vers la production*.

Si l'on fait agir du chlore sur le platine ou de l'oxygène sur le mercure, les combinaisons PtCl_4 ou HgO , qui représentent le dégagement maximum de chaleur, tendent à se produire à une certaine température; mais la température venant à s'élever, ces corps se décomposent avec absorption de chaleur. C'est ici une des rares exceptions que nous visions plus haut. On remarquera seulement que, dans ces cas, il intervient une énergie étrangère, la chaleur absorbée par les systèmes PtCl_4 ou HgO .

Mais toute exception à la règle du *travail maximum* disparaît si l'on tient compte à la fois, dans les réactions, de la chaleur mesurable au calorimètre et de celle qui est emmagasinée, transformée en travail chimique et physique. L'énoncé suivant, que je propose, tient compte de cette considération importante:

« Dans toute transformation isothermique (c'est-à-dire telle que la température est, à chaque instant, ramenée au même degré) le corps ou le système de corps qui tend à se former est tel que la somme des quantités de chaleur mesurable au calorimètre et celle qui devient latente par suite des transformations physiques et chimiques du système est positive. Cette somme tend toujours vers un maximum. »

Cette loi se déduit des principes de la thermodynamique et notamment de la théorie de l'entropie, en particulier de la considération de l'équation applicable à des cycles non réversibles ou réversibles isothermiques. On a, dans ce cas: $Q + T(S_B - S_A) = TP$, où Q indique la quantité de chaleur mesurable au calorimètre, T la température; $T(S_B - S_A)$ la quantité de chaleur qui devient latente et répond aux entropies initiale S_A et finale S_B ; et où TP représente une quantité de chaleur toujours positive.

siblement que vers 180 degrés (*Ann. Gautier et Helier*); que cette union, d'abord très lente, s'accélère avec la température; qu'elle est presque totale vers 1000 degrés; mais qu'à une température un peu plus élevée, de 1200 degrés par exemple, la vapeur d'eau formée se décompose à son tour partiellement pour redonner l'oxygène et l'hydrogène générateurs.

Entre les corps qui se combinent, persistent ou se décomposent dans un même système, il se produit toujours des états d'équilibre attribuables à des facteurs intérieurs ou extérieurs à ces systèmes, facteurs que l'expérience a montré être au nombre de six : 1° Trois *facteurs intérieurs* qui sont, la *nature spécifique des corps réagissants*; leur *état physique*; leur *condensation*, c'est-à-dire la quantité de chacun d'eux par unité de volume; et 2° trois *facteurs extérieurs*, savoir : la *température*, la *pression* et la *force électromotrice du système*. Tout changement apporté à l'un des facteurs internes ou externes précédents entraîne un changement d'équilibre et une modification du système total.

Décompositions et dissociations. — Lorsqu'un corps se sépare en plusieurs parties dissemblables, on dit qu'il se décompose. Cette décomposition peut être *réversible* ou *irréversible*. La décomposition réversible est celle où les produits de décompositions formés tendent à reproduire le corps primitif lorsque cessent d'agir ou décroissent certains des facteurs qui avaient donné naissance à la décomposition. On nomme *dissociation* la décomposition réversible des corps.

Les *décompositions irréversibles* sont elles-mêmes de deux espèces : tantôt elles absorbent de la chaleur qui devient latente dans les produits de décomposition ou, ce qui est plus exact, de la chaleur qui disparaît, transformée en une autre forme de l'énergie. On dit dans ces cas que la décomposition est *endothermique*. On conçoit *a priori* que cette décomposition ne puisse se produire que corrélativement à une décomposition qui, directement ou indirectement, fournira de la chaleur, de l'énergie électrique ou mécanique. Tantôt au contraire la décomposition fait inversement apparaître sous forme de chaleur qui se dissipe une partie de l'énergie potentielle du système; on dit alors que la décomposition est *exothermique*. La règle du travail maximum indique qu'une fois commencées ces décompositions exothermiques se poursuivront jusqu'à la fin si les conditions extérieures ne viennent pas à changer.

Les *décompositions réversibles*, ou *dissociations*, découvertes et étudiées d'abord par H. Sainte-Claire-Deville, méritent quelques développements. On comprend que si un corps ou système de corps se décompose en produits qui tendent eux-mêmes à se recombinaer, il s'établira en chaque cas, pour chaque état des facteurs : *pression*, *température*, *concentration*, etc., un équilibre entre les produits de décomposition et

de recomposition. Tel est le cas, plus haut cité, de la vapeur d'eau portée au delà de 1000 degrés. L'expérience démontre que les quantités de gaz hydrogène et oxygène ainsi mises en liberté dans un espace limité, ou la *tension* de chacun de ces gaz, est constante pour chaque température : qu'elle augmente quand la température augmente ; qu'elle ne dépend pas de la quantité absolue d'eau en présence. Dans la dissociation d'un autre système homogène, celui de l'acide iodhydrique, étudiée par M. Lemoine, en chauffant dans des ballons de verre, soit de l'acide iodhydrique, soit de l'hydrogène et de l'iode, pris dans les proportions aptes à former l'acide précédent, ce savant est arrivé aux conclusions suivantes que l'on peut appliquer à toute autre réaction à système homogène, celle, par exemple, de l'*éthérification* (combinaison réversible des acides et des alcools avec production d'eau) :

1° Si l'on chauffe des quantités données d'hydrogène et d'iode dans un volume déterminé, les quantités définitivement combinées et libres seront les mêmes, que l'on parte du système *acide iodhydrique* ou du système *hydrogène et iode* libres pris dans les proportions mêmes de l'acide iodhydrique ;

2° Le rapport du poids d'hydrogène libre au poids total de l'hydrogène (*fraction de dissociation*) augmente quand la température s'élève ;

3° L'excès de l'un des éléments diminue la fraction de dissociation ;

4° La fraction de dissociation varie très peu avec la pression du mélange s'il n'y a pas de condensation.

Si le système qui se dissocie est *hétérogène*, pour chaque température l'état d'équilibre est déterminé par une valeur fixe de la pression des produits de dissociation. Si l'on chauffe du calcaire à 860 degrés dans un espace clos, il se décomposera en chaux vive et acide carbonique jusqu'à ce que la tension de ce dernier (la chaux vive n'a pas de tension sensible) soit égale à 85 millimètres. Si l'on enlève l'acide carbonique de l'espace limité où il s'est produit, par exemple en faisant le vide dans l'enceinte, la décomposition du carbonate de chaux recommencera, et cela jusqu'à ce que la tension de l'acide carbonique atteigne de nouveau 85 millimètres. Si l'on porte le calcaire à 940 degrés, la décomposition s'arrêtera lorsque la pression de l'acide carbonique dégagé sera de 520 millimètres. Si on laisse la température s'abaisser à 860 degrés, l'acide carbonique se recombinera à la chaux jusqu'à ce que sa pression soit égale à 85 millimètres.

M. Le Chatelier a donné, sous le nom de *Principe d'opposition de la réaction à l'action*, la règle suivante, qui permet de saisir le sens des modifications qui interviennent dans tout système chimique en équilibre réversible :

Tout système chimique en équilibre éprouve du fait des variations

d'un des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que si elle se produisait seule, elle amènerait un signe contraire du facteur considéré⁽¹⁾.

Ce principe résulte de l'examen d'un grand nombre de cas d'équilibre : Ainsi une élévation de température amène les phénomènes de fusion ou de volatilisation, accompagnés, on le sait, d'une disparition de chaleur qui devient dans ces cas latente. Toute augmentation de condensation d'un corps sous l'effet d'un des facteurs du système chimique considéré, tend à faire disparaître une partie de ce corps et par conséquent à diminuer sa condensation. Toute augmentation de pression de l'un des corps réagissants tend à le combiner ou condenser et par conséquent à diminuer son volume et sa pression dans le système.

Ce principe d'opposition de la réaction à l'action comprend et prévoit le sens de l'ensemble des phénomènes de dissociation. Toutefois il est, dans la pratique, d'une application très délicate.

TROISIÈME LEÇON

ÉQUIVALENTS. — POIDS MOLÉCULAIRES; POIDS ATOMIQUES. — DÉTERMINATION
DE LA FORMULE DES CORPS. — ATOMICITÉ

Équivalents de Richter et de Wollaston. — Plusieurs années avant que Proust eût établi et définitivement fondé, vers 1806, la loi des proportions définies, un savant allemand, Richter, observait en 1792, que dans les sels que l'on savait alors résulter de l'union des acides aux bases, les poids des bases aptes à saturer des poids P, P', P'' de chacun des acides alors connus sont proportionnels entre eux. Si des poids A de potasse, B de soude, C de chaux, etc., saturent le poids P d'acide sulfurique, les mêmes poids A, B, C, etc., de ces bases satureront le poids P' d'acide nitrique, P'' d'acide chlorhydrique, etc.

Ainsi, les poids A, B, C de potasse, de soude ou de chaux se valent ou s'équivalent pour neutraliser les poids P d'acide sulfurique, P' d'acide nitrique, P'' d'acide chlorhydrique. Telle fut la première notion de l'*équivalence*. Richter dressa des tables de séries de masses, comme il s'exprime, c'est-à-dire des tables donnant les poids de bases s'équivalant entre elles, saturant un même poids de chacun des acides.

La remarque de Richter fut bientôt étendue aux combinaisons réciproques des corps simples. On observa que si les poids : *a* d'hydrogène, *b* d'argent, *c* de calcium, *d* de plomb, etc., se saturent d'un poids *p*

(1) Une loi très analogue avait été déjà énoncée sous une autre forme par M. Van t'Hoff.

d'oxygène, ces mêmes poids *a, b, c, d*, etc., saturent un autre poids *p'* de soufre, *p''* de chlore, etc.; en un mot, que les diverses combinaisons de l'hydrogène, de l'argent, du calcium, du plomb, etc., avec l'oxygène, le soufre et les autres corps simples, se font toujours suivant des proportions relatives constantes. L'on nomma ces poids relatifs *nombre proportionnels* ou *équivalents*. Ce dernier terme fut créé par Wollaston.

On dressa d'abord une table de ces *équivalents*, table où l'on fit par définition l'oxygène égal à 100. Les équivalents de tous les autres corps étaient les poids suivant lesquels ils se combinent à 100 d'oxygène ou à la quantité d'un autre élément apte à s'unir à 100 d'oxygène. Si les deux corps considérés s'unissaient en plusieurs proportions, on établissait l'équivalent cherché d'après la proportion qui se saturait de 100 d'oxygène dans la combinaison *la plus simple, la plus neutre, ou douée du maximum de stabilité*. Voici quelques-uns des nombres de cette table des anciens équivalents :

	Équivalents.		Équivalents.
Oxygène	100	Azote	175
Hydrogène	12,50	Phosphore	400
Chlore	443,2	Carbone	75
Iode	1578,2	Argent	1350, etc., etc.

Mais le chimiste anglais Prout, ayant remarqué que beaucoup de ces poids équivalents paraissaient divisibles exactement par le plus petit d'entre eux, celui de l'hydrogène = 12,50, il en conclut que les équivalents non divisibles exactement par 12,5 étaient entachés d'erreurs expérimentales. Quoi qu'il en soit de l'hypothèse de Prout, reconnue vraie dans quelques cas et fautive dans beaucoup d'autres, depuis les mémorables vérifications de Dumas et surtout de Stas, la table des équivalents en est restée simplifiée. Il fut convenu qu'on rapporterait tous les nombres proportionnels au plus petit d'entre eux, celui de l'hydrogène qu'on prendrait pour unité. En divisant les nombres précédents par 12,50, on obtint la table simplifiée :

	Équivalents.		Équivalents.
Hydrogène	1	Azote	14
Oxygène	8	Phosphore	32
Chlore	35,45	Carbone	6
Iode	124,33	Argent	108, etc., etc.

En continuant cette table, on aurait l'ensemble des poids les plus simples suivant lesquels les divers éléments *s'équivalent*, c'est-à-dire peuvent se remplacer réciproquement (1).

Hypothèse de Dalton. Les atomes. — Vers 1802, John

(1) On voit ici l'instabilité et le vague de cette notion de l'équivalence. Deux corps s'équivalent quand ils peuvent se combiner à la même quantité d'oxygène, d'hydrogène,

Dalton, professeur à Manchester, à la suite de ses études sur les composés oxygénés de l'azote, et plus tard sur les rapports suivant lesquels le carbone s'unit à l'hydrogène dans le gaz des marais et l'éthylène (1), découvrait, comme on l'a déjà dit, la *loi des proportions multiples*. Il en donnait aussitôt l'explication en revenant à l'ancienne hypothèse d'Empédocle, de Démocrite et d'Anaxagore, suivant laquelle les corps seraient formés d'une innombrable quantité de particules toutes semblables entre elles pour chaque substance, indestructibles et indivisibles, *les atomes*. Un compatriote de Dalton, Higgins, venait de rajeunir cette antique conception en admettant que les combinaisons des corps sont dues à la juxtaposition des atomes de diverses espèces. Mais à Dalton appartient le mérite d'avoir fait le premier observer que cette hypothèse des atomes *suffisait pour expliquer les lois des combinaisons des corps connues à cette époque*. D'après Dalton, les corps composés résultent de l'union de 1, 2, 3... n atomes de l'un avec 1, 2, 3 .. n' atomes de l'autre; ces nombres n , n' restant toujours très petits. Si les choses se passent bien ainsi, les lois *des proportions définies* et *des proportions multiples* sont l'une et l'autre la conséquence nécessaire et immédiate de l'existence des atomes.

Dès 1808 Dalton eut l'idée de dresser la table des *poids atomiques* ou liste *des plus petites quantités de matière capables de s'unir entre elles, ou de se transporter d'une combinaison à une autre*. Il fit plus, il symbolisa chaque corps par des groupements schématiques où chaque atome était représenté par de petits cercles portant un signe particulier caractéristique de chaque espèce de matière. C'était le premier pas fait vers le système de notation ou de symbolisme actuel.

Remarques d'Avogadro et d'Ampère. — Les idées de Dalton sur la constitution atomique des corps et la loi des proportions définies étaient à peine énoncées, que Gay-Lussac faisait les importantes observations, plus haut reproduites, sur les rapports simples qui existent entre les volumes des gaz qui s'unissent entre eux. Or du rapprochement des lois relatives aux *proportions définies et multiples* et de celle des *volumes gazeux* de Gay-Lussac devait naître, comme conclusion logique,

de chlore. Mais quelle quantité prendre pour *équivalent* lorsque ces combinaisons sont multiples? — Dumas s'exprime, à ce sujet, de la façon suivante (*Leçons de philosophie chimique*, 2^e édition, p. 247) : « La chimie sait combien il faut de potasse pour remplacer la soude, la baryte, la strontiane.... et saturer la même quantité d'acide. Mais elle ignore combien il faut réellement de chlore pour remplacer le soufre. Elle ne sait pas combien il faudrait d'oxygène pour remplacer le phosphore, combien de charbon pour remplacer l'azote. Quand elle donne les *équivalents* des acides, des bases ou des sels, elle donne les résultats de l'expérience; mais quand elle veut fournir aussi ceux des métaux ou des corps non métalliques, elle se trouve obligée de les déduire des précédents sans règle bien précise. »

(1) On a dans le gaz des marais C = 12 uni à H = 4.

— — éthylène C = 12 uni à H = 2.

la remarque que dans les corps arrivés à l'état gazeux et considérés sous le même volume, il existe un rapport simple entre les nombres d'atomes ou de molécules qui les composent.

Avogadro, physicien italien, fit en effet cette remarque (*Journal de physique*, 1811, t. XXXIII, p. 58) : « Gay-Lussac, dit-il, a fait voir que « les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports « très simples en volume ; mais les rapports des quantités de substance « dans les combinaisons ne paraissent devoir dépendre que du nombre « relatif des molécules qui se combinent... Il faut donc admettre qu'il « y a aussi des rapports très simples entre les volumes de substances « gazeuses et le nombre de molécules simples ou composées qui les « forment. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui « paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des « molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le « même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes ... « En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer « très aisément les masses relatives des molécules des corps, et le « nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons. »

Cette conception mémorable sur la constitution des corps gazeux, tout en étant l'explication la plus logique des lois de Gay-Lussac, n'en restait pas moins une hypothèse « qui paraissait la seule admissible », comme dit son auteur. Elle reçut bientôt une confirmation à peu près inébranlable des observations d'Ampère sur la constitution physique des gaz. Raisonnant d'après les lois qui président à leur compressibilité, à leur dilatation par la chaleur et à leur transparence pour la lumière, Ampère fit observer en 1814 que dans les gaz les particules sont placées à des distances infiniment grandes relativement aux dimensions de leurs particules, distances telles que les forces d'affinité ou d'adhésion réciproques résultant de leur nature chimique n'ont plus d'action sensible, « en sorte, ajoute Ampère, que ces distances ne dépendent que « de la température et de la pression que supporte le gaz et qu'à des « pressions et des températures égales, les particules de tous les gaz, « soit simples, soit composées, sont placées à la même distance les « unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposi- « tion, proportionnel au volume des gaz ».

Ampère arrivait donc de son côté, sur la constitution des gaz, par la voie de considérations purement physiques, sans connaître jusque-là l'hypothèse d'Avogadro, ni s'appuyer sur les lois des proportions définies et les relations des volumes gazeux, à la même conséquence que ce physicien et donnait, de cette conception fondamentale, la démonstration physique.

Les lois de Gay-Lussac s'expliquent donc avec un degré de probabilité qui approche, comme dit Ampère, de la *certitude*, en admettant

que tous les gaz simples ou composés contiennent le même nombre de *particules dernières*, nous disons aujourd'hui de *molécules*⁽¹⁾, à la condition toutefois que ces gaz soient mesurés sous la même pression, et dans des conditions de température où ils suivent les lois de dilatation et de compressibilité des gaz parfaits.

Poids moléculaires. — La conséquence la plus remarquable des lois de Gay-Lussac et des observations d'Avogadro et d'Ampère sur les combinaisons des gaz entre eux, et sur leur constitution, est la proportionnalité des poids de leurs dernières particules physiques, ou *molécules*, avec les densités de ces mêmes gaz. Puisqu'en effet chaque gaz contient le même nombre de molécules, les poids de chacune de ces particules physiques dernières sont entre elles comme les poids relatifs des unités de volume, c'est-à-dire comme les densités de ces gaz⁽²⁾. Soient A et B les poids de l'unité de volume de deux gaz, *m* le nombre de molécules qu'ils contiennent tous les deux dans les mêmes conditions de pression et de compressibilité; $\frac{A}{m}$ et $\frac{B}{m}$ seront les poids d'une molécule de ces gaz. Or l'on a évidemment : $\frac{A}{m} : \frac{B}{m} :: A : B$.

Nous concluons que *dans les gaz et les vapeurs les poids moléculaires sont entre eux comme les densités de ces gaz et de ces vapeurs*.

Et comme presque tous les éléments peuvent entrer dans des combinaisons gazeuses, que presque tous les chlorures entre autres sont volatilisables, même ceux des métaux, il s'ensuit que nous pourrions dresser la liste des densités de vapeur de ces combinaisons et par conséquent de leurs poids moléculaires relatifs.

Toutefois il existe un certain nombre de composés qu'on ne saurait transformer en vapeur, soit qu'ils soient fixes, comme les oxydes métalliques, soit qu'ils se décomposent quand on les chauffe, comme beaucoup de sels. On est convenu (sauf quelques très rares exceptions qu'on justifiera plus loin) d'appeler poids moléculaires d'un oxyde métallique le poids de cet oxyde qui contient la même quantité d'oxygène qu'une molécule d'eau, parce que l'expérience a montré que cette

(1) La division mécanique des corps ne les sépare jamais dans leurs parties physiques dernières; la solution dans les divers menstrues ne les sépare pas toujours; mais la volatilisation ou gazéification parfaite par la chaleur les divise dans leurs dernières particules, particules toutes semblables entre elles, d'une grande ténuité, si grande que l'on a calculé par différentes considérations concordantes (Voir S. et O. MAYER, *Théorie cinétique des gaz*), que, sous la pression normale, le nombre de molécules d'un gaz quelconque à 20 degrés s'élève à 21 trillions environ par centimètre cube. Un quadrillion de molécules d'hydrogène pèseraient environ 4 milligrammes; le même nombre de molécules d'oxygène pèserait 32 milligrammes. Le diamètre de ces molécules serait compris entre 1 milliardième et 10 milliardièmes de millimètre. La distance moléculaire moyenne serait de 3 à 4 milliardièmes de millimètre.

(2) Il suffira donc de prendre les rapports des densités des gaz ou des vapeurs pour avoir celui des poids moléculaires. La détermination des *densités des gaz et vapeurs* ayant une très grande importance en Chimie organique, nous l'exposerons au commencement du Tome II.

quantité de chacun des oxydes était apte à jouer le rôle d'une molécule d'eau, à la remplacer dans ses combinaisons. C'est ainsi que 81,48 d'oxyde de zinc étant le poids qui contient 16 d'oxygène, quantité contenue elle-même en 18, poids moléculaire de l'eau déterminé par sa densité de vapeur, 81,48 est le poids moléculaire de l'oxyde de zinc.

On appelle généralement poids moléculaire d'un sel celui qui contient une molécule de l'oxyde métallique.

Poids atomiques. — Ici nous devons présenter une considération fort délicate; elle va nous permettre de distinguer les *MOLÉCULES*, ou *particules indivisibles par les agents physiques, isolées les unes des autres dans les gaz parfaits*, des *ATOMES* ou *dernières parties de matière qui composent les corps, unités indivisibles en parties plus petites par tous les agents physiques ou chimiques*.

Afin de bien saisir cette conception de l'atome, appuyons-nous sur un exemple. L'eau se produit par l'union de deux volumes d'hydrogène à un volume d'oxygène, d'où résultent deux volumes de vapeur aqueuse. Puisque le même volume de chaque gaz, simple ou composé, contient le même nombre de particules physiques ou *molécules*, il y a donc dans deux volumes de vapeur d'eau formée autant de molécules d'eau qu'il y avait en tout de molécules d'hydrogène avant la combinaison, et deux fois plus qu'il n'y avait de molécules d'oxygène. Chaque molécule d'eau, existant dans un volume de vapeur égal au volume primitif du gaz oxygène s'est donc formée d'une molécule d'hydrogène et d'une demi-molécule d'oxygène. Il a donc fallu, pour faire deux volumes de vapeur d'eau, que chaque molécule d'oxygène se dédoublât en deux moitiés pour contribuer à former chacune des deux molécules d'eau produites. La particule physique dernière ou *molécule* d'oxygène était donc composée de deux parties, de *deux atomes*, car la définition même de l'atome s'oppose à ce qu'on admette que chacune des particules d'oxygène se soit coupée en deux pour fournir un nombre de molécules d'eau double du nombre primitif de molécules d'oxygène.

Il y a deux atomes, en effet, dans la molécule du gaz oxygène, car si nous comparons les densités, à l'état de gaz, de l'eau (0,622) et de l'oxygène (1,1056) au poids moléculaire de l'eau (18) et au double poids atomique de l'oxygène (16×2) (obtenu lui-même par des considérations d'ordre purement chimique) ⁽¹⁾, nous aurons la proportion exacte :

0,622	:	1,1056	::	18	:	16×2
Densité de l'eau.		Densité de l'oxygène.		Poids moléculaire de l'eau.		Double poids atomique de l'oxygène.

et non :

0,622	:	1,1056	::	18	:	16
-------	---	--------	----	----	---	----

⁽¹⁾ Les poids 18 de la molécule d'eau et 16 de l'atome d'oxygène sont ici rapportés au poids du plus petit atome connu, celui de l'hydrogène, pris pour unité.

Il faut, en un mot, supposer deux atomes dans la molécule d'oxygène pour que la densité de ce gaz soit proportionnelle à celle de la vapeur d'eau, ainsi que le veut la loi de l'égalité du nombre de particules physique dernières dans chaque gaz ou vapeur.

La remarque que nous faisons ici pour l'oxygène s'applique à la plupart des corps simples pris à l'état gazeux. La particule physique dernière, ou la *molécule*, d'hydrogène contient deux atomes. Si nous comparons, en effet, la densité de l'eau à celle de l'hydrogène, nous n'avons pas :

$$\begin{array}{ccccccc} 0,622 & : & 0,0692 & :: & 18 & : & 1 \\ \text{Densité} & & \text{Densité} & & \text{Poids} & & \text{Poids} \\ \text{de la} & & \text{du} & & \text{moléculaire} & & \text{de} \\ \text{vapeur d'eau.} & & \text{gaz hydrogène.} & & \text{de l'eau.} & & \text{l'atome H.} \end{array}$$

mais bien :

$$\begin{array}{ccccccc} 0,623 & : & 0,0692 & :: & 18 & : & 1 \times 2 \\ & & & & & & \text{Double poids atomique de H.} \end{array}$$

Ainsi, pour satisfaire à la loi de l'égalité, dans un même volume, du nombre de molécules des gaz simples ou composés, il faut admettre aussi pour l'hydrogène que sa dernière molécule physique contient 2 atomes.

Il en est de même de la plupart des autres corps simples. A l'état gazeux, ils contiennent, en général, deux atomes par molécule, c'est-à-dire que leurs densités sont proportionnelles, non à leurs simples poids atomiques, que nous déterminerons par des considérations chimiques, mais aux doubles de ces poids. Il est toutefois quelques exceptions : la vapeur de soufre à 500 degrés contient 6 atomes par molécule; le sélénium à 860 degrés en contient 3; le tellure un peu au-dessus de son point de volatilisation est formé aussi de 3 atomes par molécule; le phosphore et l'arsenic vaporisés en contiennent 4; le mercure, le cadmium et le zinc en vapeur n'en contiennent qu'un; enfin, d'après sa densité variable de vapeur, l'iode à 1200 degrés déjà, est un mélange de molécules à un et à deux atomes. Cette observation faite par V. Meyer sur les molécules de la vapeur d'un corps simple, l'iode, que la chaleur tend à dissocier en atomes, avait été signalée déjà par M. Le Chatelier et par M. Vieille, pour les molécules des gaz oxygène, hydrogène et azote, qui tendent à se dissocier en atomes simples aux très hautes températures de l'explosion de la poudre de guerre.

Nous voyons donc que des considérations d'ordre purement physique, en particulier celles tirées des densités des gaz et des vapeurs, nous permettent de calculer les poids relatifs de ces dernières particules matérielles indivisibles par les actions physiques qui composent les corps gazeux. Elles nous amènent à concevoir leurs molécules comme composées généralement de deux atomes, rarement de quatre de trois ou de un atome. La connaissance et la comparaison des densités des gaz ne nous

suffit donc pas toujours pour déterminer les poids atomiques relatifs.

Ceux-ci, ne peuvent, en effet, être définis que par des considérations d'ordre purement chimique. Par définition nous appelons *poids de l'atome d'un corps simple, la plus petite quantité de ce corps simple qui puisse entrer dans une combinaison ou se transporter d'une combinaison à une autre, ou d'une molécule dans une autre*. Il nous suffira donc pour déterminer ces poids atomiques d'établir, pour chaque élément la plus petite quantité de cet élément qui peut se trouver dans chacun de ses composés divers *pris sous leurs poids moléculaires*.

Prenons un exemple. Entre autres combinaisons, l'azote forme les six substances gazeuses suivantes dont nous exprimons la composition et les poids moléculaires par rapport au plus petit de tous, celui de l'hydrogène qui est égal à 2 :

	Protoxyde d'azote.	Deutoxyde d'azote.	Hypo- azotide.	Acide azotique anhydre.	Ammo- niaque.	Cya- nogène.
Poids moléculaires.	44	30	46	108	17	52
Poids d'azote entrant dans cha- cun des poids moléculaires.	28	14	14	28	14	28

Le plus petit poids d'azote qui entre dans ces six molécules composées très diverses (et dans toutes les autres comme on verrait) est 14. C'est donc là le poids atomique de cet élément. Les molécules de deutoxyde d'azote, d'hypoazotide, d'ammoniaque n'en contiennent qu'un atome; les molécules de protoxyde d'azote, d'acide azotique anhydre, de cyanogène en contiennent 2.

De même pour l'oxygène on aura la composition suivante de quelques-unes de ses combinaisons :

	Oxyde de carbone.	Acide car- bonique.	Acide sulfurique.	Eau.	Acide azotique fumant.	Etc.
Poids moléculaire.	28	44	98	18	63	»
Poids d'oxygène entrant dans chacun de ces poids moléculaires.	16	32	64	16	48	»

De ce tableau, nous concluons que le poids atomique de l'oxygène est 16. Il existe 1 atome de cet élément par molécule d'oxyde de carbone ou d'eau. Il y en a 2 dans celle de l'acide carbonique; 3 dans celle de l'acide azotique ($48 = 3 \times 16$) et 4 dans la molécule d'acide sulfurique.

Par ces considérations et d'autres tirées des quantités de chacun des éléments qui peuvent se remplacer les uns les autres dans les combinaisons de même ordre, toujours prises sous leurs poids moléculaires, on a déterminé l'ensemble des poids atomiques dont nous allons dresser

ici le Tableau. Ajoutons que pour les besoins de l'écriture chimique, on est convenu, depuis Berzélius, de représenter chaque corps par la première lettre de son nom (ou de son nom latin), quelquefois suivie de la seconde si la première est commune à des corps différents. C'est ce que l'on nomme le *symbole* de chaque élément; O signifiera donc l'*oxygène*, mais en même temps, ce caractère représentera son poids atomique, c'est-à-dire 16, si le poids de l'*hydrogène* H, le plus petit de tous, vaut 1. Az signifiera l'*azote*, et représentera le poids atomique 14; etc.

Tableau des symboles et des poids atomiques.

NOMS	SYMBOLES	POIDS atomiques	NOMS	SYMBOLES	POIDS atomiques
Aluminium.	Al	27,04	Mercure.	Hg	199,8
Antimoine.	Sb	119,9	Molybdène.	Mo	95
Argent.	Ag	107,93	Nickel.	Ni	58,6
Arsenic.	As	75	Niobium.	Nb	94
Azote.	Az	14,04	Or.	Au	196,65
Baryum.	Ba	137,2	Osmium.	Os	190,8
Bismuth.	Bi	207,5	Oxygène.	O	16
Bore.	Bo	10,95	Palladium.	Pd	106,35
Brome.	Br	79,95	Phosphore.	P	31
Cadmium.	Cd	112,2	Platine.	Pt	194
Calcium.	Ca	40	Plomb.	Pb	206,92
Carbone.	C	12	Potassium.	K	39,14
Cérium.	Ce	141,6 ⁽¹⁾	Rhodium.	Rh	102,7
Césium.	Cs	132,6	Rubidium.	Rb	85,4
Chlore.	Cl	35,46	Ruthénium.	Ru	101,4
Chrome.	Cr	51,94	Samarium.	Sm	149
Cobalt.	Co	59	Scandium.	Sc	44
Cuivre.	Cu	63,5	Sélénium.	Se	79
Didyme (dédoublé en Praséodyme et Néodyme.	Di	142	Silicium.	Si	28,33
Erbium.	Er	170,6	Sodium.	Na	23,04
Étain.	Sn	118,8	Soufre.	S	32,07
Fer.	Fe	56	Strontium.	Sr	87,5
Fluor.	Fl	19,06	Tantale.	Ta	182
Gallium.	Ga	69	Tellure.	Te	125
Germanium.	Ge	72,3	Terbium.	Tr	163,4
Glucinium.	Gl	9,25 ⁽²⁾	Thallium.	Tl	203,6
Hydrogène.	H	1	Thorium.	Th ⁽³⁾	175
Indium.	In	113,4	Titane.	Ti	48
Iode.	I	126,85	Tungstène.	Tu ou W	184
Iridium.	Ir	192,7	Uranium.	U	120 ⁽⁴⁾
Lanthane.	La	138 ⁽⁵⁾	Vanadium.	Va	51,3
Lithium.	Li	7	Ytterbium.	Yt	172,6
Magnésium.	Mg	24	Yttrium.	Y	89,6
Manganèse.	Mn	55,2	Zinc.	Zn	65,48
			Zirconium.	Zr	90,4

1. Pour Ce²O³. — 2. Pour GlCl². — 3. Pour La²O³. — 4. Pour U²Cl⁴. — 5. Pour la thorine, Th²O³.

Rapports des poids moléculaires et atomiques avec la chaleur spécifique des éléments. — Nous avons exposé plus haut les considérations qui ont permis de conclure que tous les gaz simples ou composés contiennent le même nombre de molécules. Or l'on a fait cette remarque que si, pour chaque gaz, l'on multiplie le poids de l'unité de volume par la chaleur spécifique du gaz, on obtient un produit à peu près constant. Voici des exemples :

Noms des gaz.	Densité <i>d.</i>	Chaleur spécifique <i>c</i> à vol. constant.	Produit <i>d</i> × <i>c</i>
Oxygène.	1,106	0,217	0,240
Hydrogène.	0,0692	3,410	0,230
Azote.	0,9714	0,260	0,257
Chlore	2,440	0,121	0,295
Etc.	etc.	etc.	etc.

Mais puisque tous les gaz ont, sous même volume et à même température, le même nombre de molécules, leurs densités étant proportionnelles aux poids de chacune d'elles, le produit des poids moléculaires par les chaleurs spécifiques de ces gaz doit être constant. C'est ce que vérifie à peu près l'expérience; on trouve en effet :

Noms des gaz.	Poids moléculaire <i>p.</i>	Chaleur spécifique <i>c</i> à vol. constant.	Produit <i>p</i> × <i>c</i> .
Oxygène.	32	0,2171	6,95
Hydrogène.	2	3,410	6,82
Azote.	28	0,2604	6,83
Chlore	71	0,121	8,59
Etc.	etc.	etc.	etc.

Parmi les métaux, le zinc, le mercure et le cadmium seuls ont pu être volatilisés et leurs densités de vapeur mesurées. Elles ont démontré que chacune de leurs molécules se compose d'un seul atome. Si pour ces trois métaux l'on multiplie les poids atomiques ou moléculaires (qui coïncident dans ce cas), par leur chaleur spécifique, on trouve encore des nombres peu différents des produits précédents :

Noms des métaux.	Poids moléculaire et atomique <i>p.</i>	Chaleur spécifique <i>c.</i>	Produit <i>p</i> × <i>c.</i>
Zinc	65	0,0996	6,57
Cadmium	112	0,0567	6,35
Mercure	200	0,0319	7,38

Remarquons, en passant, que malgré les variations des poids moléculaires des métaux, variations qui vont de 2 à 207, le produit $c \times p$

du poids atomique par la chaleur spécifique de chacun d'eux varie seulement de 6,5 à 8,5, *comme si leur molécule à l'état de vapeur était toujours formée d'un seul atome à la façon des molécules des trois métaux vaporisables ci-dessus cités.*

Il est très remarquable que pour *tous les corps simples* le produit du poids moléculaire par la chaleur spécifique varie seulement dans des limites très rapprochées.

Ces observations peuvent être condensées sous la forme d'une proposition qui porte aujourd'hui le nom des physiciens qui ont les premiers fait ces remarques importantes. La *loi de Dulong et Petit* doit s'exprimer ainsi : *Le produit du poids moléculaire par la chaleur spécifique des éléments est à peu près constant.*

Cette loi signifie que pour élever d'un même nombre de degrés le poids p de la molécule d'un corps il faudra toujours à peu près la même quantité de chaleur; d'où $p \times c = \text{Constante}$. Or nous avons vu à propos des gaz ou des vapeurs que dire *même nombre de molécules*, c'est dire *volume égal*. La loi de Dulong et Petit revient donc à dire qu'il faut une même quantité de chaleur pour dilater de la même quantité des volumes égaux de tous les gaz et vapeurs des corps simples, et réciproquement que le même travail les comprimerait de la même fraction de leur volume. C'est donc, sous une autre forme, la loi de Gay-Lussac, relative au coefficient de dilatation presque constant, de tous les gaz, et aussi celle de Mariotte, loi qui contient en principe, comme je viens de le démontrer, la loi de Dulong et Petit. Cette remarque n'avait pas été faite jusqu'ici.

La loi de Dulong et Petit donne un moyen de fixer approximativement les poids moléculaires, ou poids des dernières particules physiques des corps. Il suffit d'appliquer l'équation $p = \frac{\text{const.}}{c}$.

Le tableau suivant indique dans quelles limites varie cette loi.

Noms des corps simples.	Chaleur spécifique.	Produit $a \times c$	Poids atomiques.
Aluminium	0,2143	5,5	27,5
Antimoine	0,0523	6,4	122
Argent.	0,0570	6,1	108
Bismuth	0,0305	6,5	210
Carbone (diamant)	9,459	5,5	12
Cuivre	5,0952	6,1	63,3
Étain	0,0548	6,5	118
Fer	0,1138	6,4	55,9
Iode	0,0541	6,8	126,85
Lithium	0,9408	6,6	7
Magnésium	0,2499	5,9	24

Noms des corps simples.	Chaleur spécifique.	Produit $a \times c$	Poids atomiques.
Mercure (solide)	0,0319	6,4	200
Nickel	0,107	6,3	58,6
Or	5,0324	6,4	196,2
Phosphore ordinaire	0,189	5,9	31
Platine	0,0324	6,4	196,2
Plomb	0,0314	6,5	206,4
Potassium	0,1655	6,5	39,137
Silicium	0,202	5,7	28
Sodium	0,2934	6,7	23,04
Soufre	0,1776	5,8	32,075
Zinc	0,0955	6,2	64,9

La loi de Dulong et Petit ne peut du reste être qu'approchée, puisque l'on sait que la chaleur spécifique c des corps, même élémentaires, varie avec la température.

Détermination de la formule d'un corps. — Il est maintenant facile de comprendre comment on établit la formule chimique d'un corps quelconque, simple ou composé, minéral ou organique. On détermine, d'après les considérations ci-dessus dites, son *poids moléculaire* P . Pour cela si le corps est volatil il suffit d'en prendre la densité de vapeur D . Sachant que la densité de l'hydrogène est de 0,0693 et que le poids moléculaire de ce dernier élément est égal à 2, nous aurons, en écrivant que les poids moléculaires sont entre eux comme les densités de vapeur :

$$\frac{D}{0,0693} = \frac{P}{2} \quad \text{d'où : } P = \frac{2}{0,0693} D; \quad \text{ou } P = 28,88 D.$$

D'où il suit que le poids moléculaire d'un corps simple ou composé pris par rapport à l'hydrogène est égal à la densité de vapeur D de ce corps multipliée par le nombre constant 28,88.

Si le corps n'est pas volatil, son poids moléculaire est déterminé par les considérations ci-dessus exposées, ou par d'autres procédés (cryoscopie, tension superficielle, chaleur spécifique, isomorphisme, etc.). Nous y reviendrons.

Ce poids moléculaire établi, et au besoin contrôlé par ces diverses méthodes, on détermine la composition de la substance par les méthodes spéciales de l'analyse élémentaire qui fait connaître les poids relatifs de chacun des éléments composants, et par conséquent leur poids par molécule. Divisant chacun de ces poids par celui de l'atome, on a un quotient qui donne en chaque cas le nombre d'atomes entrant dans la molécule que l'on considère.

Soit le *chlorure de zinc*. Son poids moléculaire a été trouvé égal à 136,4. Ce poids a donné à l'analyse : $Zinc = 65,3$; $Chlore = 71,2$. Le

poids atomique du zinc étant 65,48, et celui du chlore 35,46, on a :

$$\text{Nombre d'atomes de zinc par molécule} = \frac{65,3}{65,48} = 0,998$$

$$\text{Nombre d'atomes de chlore par molécule} = \frac{71,2}{35,46} = 2,008$$

Les nombres 0,998 et 2,008 déduits de l'expérience se confondant presque avec les nombres entiers 1 et 2, et l'expérience comportant toujours quelques légères erreurs, on remplace les nombres trouvés 0,998 et 2,008 par les nombres entiers 1 et 2 qui en sont très rapprochés. Il s'ensuit que la molécule *chlorure de zinc* est formée de 1 atome de zinc et 2 atomes de chlore et que ce corps répond donc à la formule ZnCl_2 .

Atomicité des éléments. — Lorsqu'on essaye d'unir entre eux les divers corps simples, ils contractent des combinaisons qui permettent de distinguer pour chaque espèce d'atomes *une aptitude spéciale à se saturer par un nombre variable d'atomes d'une autre espèce.*

C'est ainsi que pris sous leurs poids moléculaires les divers composés suivants contiennent :

<i>l'acide chlorhydrique</i>	1 atome chlore	et 1 atome hydrogène;
<i>l'eau</i>	1 atome oxygène	et 2 atomes hydrogène;
<i>l'ammoniaque</i>	1 atome azote	et 3 atomes hydrogène;
<i>le gaz formène</i>	1 atome carbone	et 4 atomes hydrogène.

De même, toujours sous le poids moléculaire :

<i>le sel marin</i>	est formé de	1 atome sodium	et 1 atome chlore
<i>le chlorure de zinc</i>	—	1 atome zinc	et 2 atomes chlore
<i>le chlorure d'or</i>	—	1 atome or	et 3 atomes chlore
<i>le chlorure d'étain</i>	—	1 atome étain	et 4 atomes chlore
<i>le perchlore d'antimoine</i>	—	1 atome antimoine	et 5 atomes chlore

Dans l'acide chlorhydrique, 1 atome Cl, en s'unissant à 1 atome H, épuise toute sa capacité de combinaison. On ne saurait unir Cl à 2 H. Si l'on soumet l'acide chlorhydrique à l'action des divers agents aptes à lui enlever l'hydrogène ou à se substituer à lui, tels que le sodium, cet enlèvement ou cette substitution se feront toujours en *totalité*. Dans l'eau, au contraire, l'atome unique d'oxygène est combiné à 2 atomes H par molécule; on ne saurait unir l'atome O à un H, ni à trois H. La capacité de saturation atomique de l'oxygène par rapport à l'hydrogène est donc 2, ou double de celle du chlore. Dans la molécule d'ammoniaque, 1 atome Az est uni à 3 atomes d'hydrogène et ne saurait s'unir à plus. Sa capacité de saturation est triple de celle du chlore; celle du carbone est

quadruple, etc. Mêmes remarques pour les combinaisons chlorées. Nous dirons que l'or a par rapport au chlore une capacité de saturation égale à 3, l'étain égale à 4, l'antimoine à 5. Et comme 1 atome de chlore attire 1 seul atome d'hydrogène, et réciproquement, et que par conséquent leurs capacités de saturation s'équivalent, on voit que l'on pourra mesurer les capacités de saturation des éléments par le nombre d'éléments de chlore ou d'hydrogène qu'ils attireront jusqu'à s'en saturer complètement.

La capacité spécifique de saturation des éléments ainsi mesurée porte le nom d'*atomicité*. L'hydrogène, le chlore, le sodium, le potassium, sont *monoatomiques*; l'oxygène, le zinc, le calcium sont *biatomiques*; l'azote l'or, le rhodium, sont *triatomiques*; le carbone, le silicium, l'étain, le titane, sont *tétratomiques*; l'*antimoine* est pentatomique.

On ne connaît pas de corps d'atomicité supérieure à 8.

L'atomicité des éléments donne la *mesure de la véritable équivalence des atomes*, à savoir de leur capacité à se remplacer dans les combinaisons suivant la valeur de cette atomicité, tout en conservant aux molécules leur degré de saturation actuel, c'est-à-dire leur aptitude à se saturer, après comme avant ce remplacement, par le même nombre d'atomes d'un autre élément.

Atomicité relative. Valence. — L'*atomicité*, telle que nous venons de la définir, représente la capacité maximum d'un élément à se saturer d'un autre dans les conditions les plus favorables. Mais si l'on fait varier l'élément qu'on combine ou qu'on substitue, ou bien si les conditions changent, l'instabilité de la molécule résultante peut s'opposer à ce que l'atomicité maximum soit atteinte. C'est ainsi que l'atome Az s'unissant à 3H et aussi à 3Cl est triatomique. Mais déjà le chlorure d'azote AzCl³ est d'une instabilité telle, que c'est le plus dangereux des explosifs. On ne pourra combiner l'azote ni à 4 ni à 5 atomes H ou Cl. L'atome de phosphore P s'unit aussi à 3H, mais il se combine à 5 atomes de chlore. Son atomicité absolue est donc 5, mais son *atomicité relative* à l'hydrogène est de 3 seulement.

Cette atomicité relative varie, surtout pour les combinaisons d'un ordre élevé, avec les différences, même assez faibles, de *pression*, de *température*, de *dilution*. On ne connaît PH⁵, HCl et PH⁵, HBr que sous pression. Az(CH³)³HCl ne peut se dissoudre dans l'eau sans se décomposer partiellement. AzH⁵, H²S n'existe que sous la pression d'une atmosphère. Le pentasulfure d'arsenic AsS⁵ peut donner des sels bien définis : mais à l'état libre, il se décompose en AsS³ + S² dès qu'on vient à le chauffer.

On nomme *valence* la capacité de saturation que développe dans une molécule chacun des atomes qu'on y considère. Nous dirons par exemple que le phosphore est trivalent dans les composés PH³ ou PCl³, et quinti-

valent dans PCl^{v} ou $\text{PCl}^{\text{v}}\text{O}''$, uni qu'il est à 5 atomes de chlore, ou à 3 de chlore et 1 d'oxygène, lui-même bivalent. Le soufre est bivalent dans l'hydrogène sulfuré SH^{v} et tétravalent dans l'acide sulfureux SO^{v} . On exprime ces valences par des apostrophes ou des chiffres romains placés à côté de l'atome que l'on considère. Ainsi l'on écrira l'oxyde de carbone $\text{C}''\text{O}$, l'acide carbonique $\text{C}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}$; le chlorure phosphoreux $\text{P}'''\text{Cl}^{\text{v}}$, le perchlorure $\text{P}^{\text{v}}\text{Cl}^{\text{v}}$, le formène $\text{C}^{\text{v}}\text{H}^{\text{v}}$, etc.

QUATRIÈME LEÇON

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES. — MÉTALLOÏDES ET MÉTAUX. — NOMENCLATURE

Les *corps simples* ou *éléments* caractérisés, comme nous l'avons vu, à la fois par l'impossibilité où l'on est de les décomposer, par l'analogie même de leurs fonctions et par leur aptitude à des remplacements réciproques, enfin par la constance de leur chaleur spécifique dans des limites de température très étendues, sont, à cette heure, au nombre de *soixante-dix*. De leur conflit naissent les combinaisons assujetties aux lois générales que nous avons précédemment exposées. Quelques considérations nouvelles vont nous permettre de faire entre ces corps simples un premier classement en deux groupes fondamentaux, celui des MÉTALLOÏDES et celui des MÉTAUX.

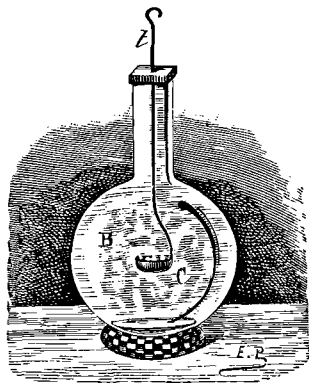


Fig. 4.
Combustion du soufre dans l'oxygène.

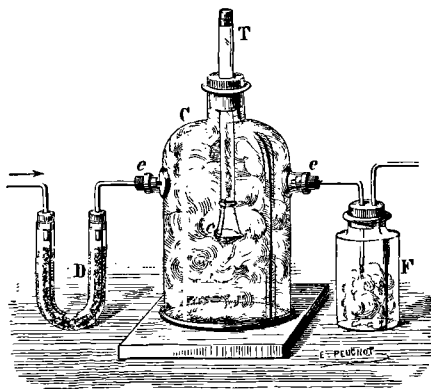


Fig. 5.
Combustion du phosphore dans l'oxygène.

Voici du soufre que je brûle dans un ballon plein d'oxygène (fig. 4). L'eau restée dans le vase dissout le produit de cette combustion, et

forme ainsi une liqueur aigre au goût, d'odeur à la fois suffocante et acide, qui rougit la teinture de tournesol. Le soufre produit donc en brûlant une substance analogue au vinaigre.

D'autre part (fig. 5), je prends du phosphore que j'enflamme sous une cloche où circule un courant d'air qui en entrant se sèche à travers le tube D. Le phosphore se transforme en brûlant en une poudre blanche, hygroscopique, qui tombe comme une neige sur les parois du récipient. Le produit de l'oxydation du phosphore, comme celui du soufre, est soluble dans l'eau, à laquelle il communique un goût fortement acide.

Voici maintenant un globule de sodium que je fonde, en chauffant et renouvelant les surfaces, dans cette cuiller de fer, en même temps que sur la masse enflammée je fais arriver un courant d'air continu. Le métal se transforme peu à peu en un produit grisâtre, soluble dans l'eau qui prend à la fois l'odeur et le goût de lessive. La solution ainsi formée jouit de la propriété de bleuir le tournesol. Loin d'être acide, le produit de la combustion du sodium, lorsque l'on vient à le mélanger aux composés acides obtenus par la combustion du soufre ou du phosphore, fait disparaître cette acidité, la *neutralise* comme disent les chimistes. On nomme *bases* les corps doués de ces propriétés opposées à celles des acides.

Si je brûlais dans l'air du ballon B (fig. 6) ce fil de magnésium, ou si je grillais le cuivre à l'air, il se ferait aussi des bases, c'est-à-dire des oxydes qui, quoique insolubles, ne s'en uniraient pas moins aux acides en les neutralisant totalement ou partiellement, avec l'élévation de température, ce qui est le signe d'une combinaison.

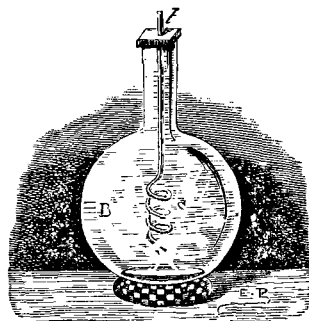


Fig. 6.
Combustion du magnésium dans l'air.

Les corps simples qui, en s'unissant à l'oxygène en proportions diverses, donnent des acides et jamais de bases ont été nommés MÉTALLOÏDES; ceux qui donnent des bases sont appelés MÉTAUX.

La tendance des métalloïdes à produire des acides en s'unissant à l'oxygène se retrouve dans les combinaisons qu'ils forment avec les autres éléments métalloïdiques. En s'unissant au chlore, au soufre, etc., l'hydrogène donne les *acides chlorhydrique, sulfhydrique, etc.*; l'hydrogène est donc un métalloïde. En s'unissant aux mêmes corps le calcium donne le chlorure de calcium et le sulfure de calcium, corps aptes à s'unir à certaines combinaisons acides; le calcium est donc un métal.

La division des éléments en *Métalloïdes* et *Métaux* date de 1810.

Elle est due à Berzélius. Elle fut en partie fondée par lui sur des considérations d'ordre électrique : si l'on soumet à l'électrolyse une combinaison formée d'un métalloïde et d'un métal, en général le métal se rendra au pôle électro-négatif, c'est donc un *élément électro-positif*; le métalloïde se rendra au pôle électro-positif, on doit donc le considérer comme un *élément électro-négatif*. Mais ces termes *positif* et *négatif* ne doivent pas être pris dans un sens absolu.

Il est, en effet, des *corps limites* à la fois aptes à donner des acides et des bases salifiables et participant à la fois des caractères métalloïdique et métallique; tels sont le germanium, l'antimoine, l'étain, le bismuth, etc. Et ce qui montre encore combien est artificielle cette séparation des corps simples dans ces deux grandes classes de corps *positifs* et *négatifs* c'est que si l'on tente de rapprocher les éléments au point de vue de leur capacité de saturation par l'oxygène, le chlore ou l'hydrogène (méthode qui les classe suivant l'analogie des types de leurs combinaisons chimiques) les familles naturelles ainsi formées passent insensiblement des métalloïdes aux métaux. C'est ainsi qu'on peut ranger dans la même famille les corps suivants :

<i>Carbone.</i>	<i>Silicium.</i>	<i>Titane.</i>	<i>Germanium.</i>	<i>Zirconium.</i>	<i>Étain.</i>	<i>Tungstène.</i>
C	Si	Ti	Ge	Zr	Sn	Tg

qui donnent les combinaisons oxygénées et chlorées de même type :

CO	»	TiO	GeO	»	SnO	»
CO ²	SiO ²	TiO ²	GeO ²	ZrO ²	SnO ²	TgO ²
CCl ⁴	SiCl ⁴	TiCl ⁴	GeCl ⁴	ZrCl ⁴	SnCl ⁴	TgCl ⁴

Tous ces éléments forment une famille naturelle; les corps GeO², ZrO², SnO²... sont de véritables acides comparables à CO² et SiO². Mais les composés GeO, SnO sont des bases salifiables. A ces points de vue le germanium et l'étain sont à la fois des métalloïdes et des métaux; ils se trouvent sur la limite des deux classes.

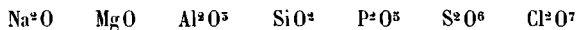
Remarquons de même que dans la famille naturelle : *azote, phosphore, vanadium, arsenic, niobium, antimoine, tantale*, les oxydes Az²O³, P²O³, Va²O³, As²O³, Nb²O³, Sb²O³ se correspondent; mais tandis que Az²O³, P²O³ sont de véritables acides, Va²O³, As²O³, Nb²O³, Sb²O³ sont aptes, comme les bases, à former des sels, instables il est vrai, en s'unissant à quelques acides énergiques.

Une classification naturelle des corps simples serait celle qui, tout en séparant suffisamment les métalloïdes des métaux (deux classes de corps que leurs aptitudes générales doivent faire séparer, au moins pratiquement), indiquerait le passage des uns aux autres par l'intermédiaire des éléments limite, et qui classerait les corps suivant l'analogie

et la suite régulièrement variable de leurs propriétés correspondantes et des types semblables de leurs combinaisons. Par conséquent, cette classification tiendrait compte des atomicités positives ou négatives des éléments. Un chimiste russe, M. Mendeleef, a tenté une pareille classification. Partant des idées de Dumas, de Champcourtois, etc., d'après lesquelles les poids atomiques paraissent augmenter dans une même famille naturelle suivant une sorte de progression arithmétique, progression qui se reproduirait ensuite dans d'autres familles *comme par périodes successives*, il a rangé tous les corps, l'hydrogène excepté, suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, formant chaque période de 7 termes successifs, et recommençant ensuite une période nouvelle en inscrivant chaque élément à la suite les uns des autres suivant l'ordre croissant des poids atomiques. En procédant ainsi pour les 21 premiers éléments on obtient :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1 ^{re} PÉRIODE :	Li = 7	Be = 9,2	Bo = 11	C = 12	Az = 14	O = 16	Fl = 19
2 ^e PÉRIODE :	Na = 23	Mg = 24	Al = 27	Si = 28,3	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
3 ^e PÉRIODE :	K = 39	Ca = 40	Sc = 44	Ti = 48	Va = 51	»	»
	Etc..., etc..., etc.						

On remarquera tout de suite : 1^o qu'ainsi inscrits à la suite suivant les poids atomiques croissants les éléments qui viennent se placer sur les mêmes lignes verticales appartiennent à des familles naturelles. Telles sont les familles Li, Na, K... ; Be, Mg, Ca... ; C, Si, Ti... ; Az, P, Va... ; Fl, Cl... ; 2^o que l'atomicité positive pour les corps inscrits à gauche de ce tableau, négative pour ceux qui sont placés à droite, indifférente pour les intermédiaires, augmente de la 1^{re} ligne verticale à la 5^e, puis diminue de celle-ci à la 7^e, mais qu'elle est la même dans chaque famille verticale ; 3^o que l'aptitude à s'unir à l'oxygène va sans cesse en augmentant du corps de la 1^{re} ligne verticale à ceux de la dernière. Exemple :



On pourrait remarquer aussi que les propriétés physiques des corps ainsi classés suivent une progression régulière, et que toutes les aptitudes chimiques générales du corps placé en tête de chaque colonne verticale se reproduisent, à une constante près, dans les corps placés sur cette colonne et cela de période en période.

Cette manière de classer les éléments paraît donc heureuse et logique. Mais l'on a fait, non à son principe, mais à son application dans quelques cas particuliers de la classification de Mendeleef, des objections dont nous avons essayé de tenir compte. En ajoutant nos propres remarques, et tout en conservant le principe de la classification de Mendeleef, nous avons dressé le Tableau ci-contre qui distribue les

Essai de classification naturelle périodique des éléments.

Hydrogène H = 1.

TYPES ET ATOMICITÉ :	1 ^{re} FAMILLE Na/Cl	2 ^e FAMILLE Ca ²⁺ Cl ²⁻	3 ^e FAMILLE Bo ³⁺ Cl ³⁻	4 ^e FAMILLE Si ⁴⁺ Cl ⁴⁻	5 ^e FAMILLE P ⁵⁺ Cl ⁵⁻	6 ^e FAMILLE Tg ⁶⁺ Cl ⁶⁻	7 ^e FAMILLE Pt ⁴⁺ Cl ⁴⁻	8 ^e FAMILLE Au ³⁺ Cl ³⁻	9 ^e FAMILLE O ²⁻ Cl ²⁻	10 ^e FAMILLE F ¹⁻ Cl
1 ^{re} Période	H 1									
2 ^e Période	Li 7	Cl 9,2	Bo ⁺ 11	C 12	Az 14,04			O 15,96	F ¹⁻ 19,06	
3 ^e Période	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28,3	Ph 31			S 32	Cl 35,5	
4 ^e Période	K 39,14	Ca 40	Sc 44	Ti 48	Va 51,3	Cr ⁺ 52	Mn = 54 Fe = 55,9	Co = 59 Ni = 58,6		
5 ^e Période	Cu 63,5	Zn 65,5	Ga 69	Ge 73,3	As 74,9			Se 79	Br 79,75	
6 ^e Période	Rb 85,4	Sr 87,5	Yt 89	Zr 90,4	Nb 94	Mo 95	Ru = 101,5 Pd = 106,3	Rh 104,1		
7 ^e Période	Ag 107,9	Cd 112,1	In 113,4	Sn 118,8	Sb 119,9			Tc 125	I 127	
8 ^e Période	Cs 132,6	Ba 137,2	Ce ^{'''} = 141 La ^{'''} = 133 Pr = 142							
9 ^e Période			Er = 170,6 Yb = 174 Th = 175,6			Tu 184				
10 ^e Période							Os = 190,8 Ir = 192,7 Pt = 194	Au 196,2		
11 ^e Période		Hg 200	Th 203,6	Pb 206	Bi 207,6					
12 ^e Période						U 240				

1. La thorine étant Th⁴⁺O³⁻ et non Th²⁺ qui veut Th = 232.

corps en 12 Périodes donnant naissance à 10 Familles naturelles (Tableau p. 38).

On remarquera : 1° que dans ces 10 familles (lignes verticales) l'atonicité croît de la 1^{re} à la 6^e famille et décroît ensuite régulièrement de celle-ci à la 10^e; 2° que les éléments sont positifs ou métalliques, au maximum, dans les corps des premières lignes verticales, négatifs ou métalloïdiques au maximum dans les dernières; 3° que les corps tétra, tri, di, et monoatomiques forment, dans notre classification, pour chaque degré d'atonicité, deux familles naturelles verticales où les éléments sont classés d'après l'analogie de leurs propriétés générales et de leurs aptitudes positives ou négatives. La biatonicité négative de l'oxygène ou la monoatonicité négative du chlore n'est pas, en effet, un caractère suffisant pour rapprocher ces corps le premier du magnésium biatomique comme lui, le second du sodium, monoatomique comme le chlore, alors que ces métaux sont doués d'aptitudes positives et contraires.

Les cases vides laissées dans ce tableau paraissent indiquer des éléments encore inconnus. Les propriétés de ces corps hypothétiques peuvent être prévues, par analogie, d'après celles des éléments qui entourent ces cases vides si l'on tient compte de la progression continue et régulière des propriétés des corps connus lorsqu'on passe d'un terme à l'autre dans les sens verticaux et horizontaux.

Ce tableau possède aussi le précieux avantage de montrer d'un seul coup d'œil la suite et les rapports des familles naturelles, ainsi que la parenté et les analogies des éléments dans chaque famille. Il indique bien les termes limites, ou termes de passage des métalloïdes aux métaux.

Quoique à certains égards un peu imparfait, nous pensons que cet essai de classification présente assez d'avantages par les analogies qu'il révèle et les généralisations qu'il paraît faire prévoir pour trouver ici sa justification.

NOMENCLATURE ET NOTATIONS CHIMIQUES

Nous savons maintenant que les éléments contractent entre eux des combinaisons, tantôt uniques, tantôt multiples; qu'en s'unissant à l'oxygène ils forment des bases, des acides, des sels, des corps indifférents. Mais, avant d'aller plus loin, il devient nécessaire d'indiquer les règles et conventions qui permettent de nommer les différents composés résultant de l'union des éléments entre eux.

La langue chimique est l'une des créations les plus intéressantes de l'esprit humain. Préparée, discutée et arrêtée de 1782 à 1787, par Guyton de Morveau, Lavoisier, Fourcroy et Berthollet, elle a été adoptée dans ses principes par tous les peuples. Quoique lentement transformée

et de jour en jour complétée, malgré les changements profonds qui se sont produits dans nos systèmes et nos théories, elle permet suffisamment, encore à cette heure, à tous les chimistes du monde de s'entendre, d'exposer et de discuter leurs idées. La notation symbolique proposée en 1815 par Berzélius, et depuis partout adoptée, est venue compléter très heureusement le travail fondamental des chimistes français.

La pensée dominante d'où est issu cet instrument destiné à l'exposition d'une science alors nouvelle est indiquée dans ces quelques mots par lesquels Lavoisier inaugure son Mémoire sur la *Nomenclature chimique* : « Toute science physique est formée de trois choses : les faits qui constituent la science, les idées qui les rappellent, les mots qui les expriment. Le mot doit faire naître l'idée, l'idée peindre le fait. »

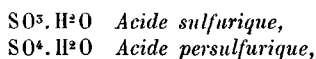
La conception pratique de la nomenclature de Lavoisier et Guyton de Morveau fut d'indiquer par le nom à la fois la *composition générale* et l'*aptitude dominante* qui caractérisent chaque substance. Plus tard, lorsque Berzélius créa ses symboles, il parvint à exprimer par l'écriture symbolique à la fois la composition qualitative et quantitative des corps.

A la fin du XVIII^e siècle on connaissait des *corps simples*, des *acides*, des *alcalis* ou *chaux*, des *sels* et des *corps indifférents*.

On aurait pu convenir qu'on formerait le nom des acides de celui des éléments qui les composent; mais comme Lavoisier pensait que tout acide est oxygéné, on simplifia et il fut entendu qu'on ne ferait entrer dans le nom de chaque acide que le radical qui caractérise l'élément qui s'unit à l'oxygène. Le soufre donne avec l'oxygène deux acides principaux : l'un provient de l'union d'un atome de soufre à deux d'oxygène; l'autre résulte de l'association d'un atome de soufre à trois d'oxygène. Le premier fut appelé acide *sulfureux*, et, généralisant, la terminaison *eux* fut réservée aux acides les moins oxygénés; l'autre fut nommé *acide sulfurique*, et l'on convint que la terminaison *ique* s'appliquerait aux acides les plus riches en oxygène.

Nous disons aujourd'hui *acide sulfureux anhydre* ou, mieux encore, *anhydride sulfureux*, SO^2 , et *acide sulfurique anhydre* ou *anhydride sulfurique*, SO^3 , parce que, depuis Lavoisier, nous avons distingué les acides proprement dits, toujours hydrogénés, tels que $\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}$, de leurs dérivés anhydres SO^2 et SO^3 qui représentent une fonction différente de la fonction acide.

Un acide plus riche en oxygène que l'acide en *ique* prendra le préfixe *per* ou *hyper*, ainsi l'on dira :



Veut-on nommer un acide moins riche en oxygène que l'acide en *eux*,

on fera précéder son nom du préfixe *hypo*. Ainsi l'on devrait appeler l'acide $\text{SO.H}^2\text{O}$ *acide hyposulfureux*. Mais ce dernier nom, qui eût été en accord avec les règles primitives de la nomenclature, ayant été déjà utilisé avant que ne fût découvert l'acide $\text{SO.H}^2\text{O}$ et appliqué à tort à un autre acide, l'*acide* $\text{S}^2\text{O}^3.\text{H}^2\text{O}$ ou *thiosulfurique*, on convint de nommer l'acide $\text{SO.H}^2\text{O}$ *acide hydro-sulfureux*, nom irrégulièrement dérivé du mode de synthèse de cet acide.

C'est ainsi que se sont peu à peu introduites dans une langue fort bien conçue les irrégularités et singularités qui tendent à l'obscurcir aujourd'hui. On perd trop de vue le principe même de la nomenclature, à savoir, l'expression formelle des éléments composants et des aptitudes fondamentales des corps, et non leur constitution plus ou moins hypothétique et variable suivant les points de vue.

Après Lavoisier, on découvrit des acides sans oxygène. On les nomma d'après les règles précédentes, mais on fut cette fois obligé d'exprimer dans le nom chacun des composants, en terminant toujours par la désinence *ique* le nom de l'élément *électro-positif*. Ainsi l'on dit :

HCl	<i>Acide chlorhydrique,</i>
H^2S	<i>Acide sulfhydrique,</i>
BoCl^3	<i>Acide chloroborique,</i>
CS^2	<i>Acide sulfocarbonique....</i>

Un acide privé d'eau de constitution et réduit à la partie qui s'unit aux bases anhydres pour former des sels, porte le nom d'*anhydride*. Ainsi l'on dira *anhydride sulfurique* pour SO^3 ; *anhydride sulfureux* pour SO^2 ; *anhydride azotique* pour Az^2O^5 .

On a dit plus haut que de l'union de chaque métal à l'oxygène résultaient toujours une ou plusieurs bases. On est convenu de les nommer *oxydes basiques*, ou simplement *oxydes*, en faisant encore suivre des suffixes *eux* ou *ique* le nom du métal, la terminaison *eux* indiquant toujours la richesse moindre en oxygène. Ainsi l'on dit :

Cu^2O	<i>Oxyde cuivreux,</i>
CuO	<i>Oxyde cuivrique.</i>

On se sert quelquefois aussi, dans ces cas, des mots *protoxyde* et *deutoxyde*, ce dernier terme indiquant toujours un corps plus oxygéné que le *protoxyde*. On dit encore *oxydule* et *oxyde*. Ainsi :

Hg^2O	<i>Oxyde mercureux, oxydule de mercure ou protoxyde de mercure,</i>
HgO	<i>Oxyde mercurique ou deutoxyde de mercure.</i>

Certains métaux forment des oxydes dans lesquels deux atomes de métal sont unis à trois d'oxygène. On nomme ces bases des *sesqui-*

oxydes. Ainsi pour le fer on a les deux oxydes :

FeO *Protoxyde de fer ou oxyde ferreux,*
 Fe³O⁵ *Sesquioxyde de fer ou oxyde ferrique.*

Les combinaisons des métaux avec l'oxygène, si elles sont incapables de s'unir aux acides, prennent le nom d'oxydes indifférents ou portent des noms spéciaux. Par exemple les oxydes divers que forme le plomb ont reçu les noms suivants :

Pb²O *Oxydule ou sous-oxyde de plomb,*
 PbO *Oxyde de plomb ou litharge,*
 Pb⁵O⁸ *Minium,*
 Pb²O⁵ *Sesquioxyde ou oxyde salin de plomb,*
 PbO² *Bioxyde ou peroxyde de plomb.*

Les combinaisons que forment les métaux avec d'autres éléments que l'oxygène, et celles des éléments métalloïdiques entre eux, lorsqu'elles ne jouissent pas d'une fonction franchement acide ou basique, prennent la terminaison *ure*. Ainsi l'on dit :

Sulfure }
Chlorure } *de cuivre, de palladium, de bore, de carbone, de phosphore, etc....*
Hydruve }

Les composés qui résultent de l'union des métaux entre eux s'appellent des *alliages*.

Un ordre de composés plus complexes peut s'obtenir lorsque l'on combine un acide à une base. Déjà bien avant Lavoisier le produit de cette union, qui se fait avec ou sans élimination d'eau, portait le nom de *sel*. Réciproquement un sel peut généralement se dédoubler, avec ou sans assimilation d'une molécule d'eau, en un acide et une base. C'est en vertu de ces remarques que les premiers auteurs de la nomenclature chimique convinrent de nommer chaque sel par une périphrase qui rappelât à la fois les noms de l'acide et de la base qui, par leur union, avaient servi à les former. Le nom des sels dérive de celui de l'acide, en remplaçant par *ite* la terminaison des acides en *eux* et par *ate* celle des acides en *ique*. Ainsi :

SO².CuO, résultant de l'union de SO² (l'*acide sulfureux*) à CuO
 l'*oxyde cuivrique*, sera le *sulfite cuivrique* ;
 et SO².Cu²O sera le *sulfite cuivreux*.

On aura de même : SO⁵.CuO le *sulfate cuivrique*, résultant de l'union de l'acide sulfurique à l'oxyde cuivrique, et SO⁵.Cu²O le *sulfate cuivreux*.

Si l'acide ou la base contiennent, comme élément électro-négatif, tout autre corps que l'oxygène, le nom du sel doit exprimer cette particularité. On dira :

SnCl ⁴ . 2KCl	<i>Chlorostannate de chlorure de potassium,</i>
PtCl ⁴ . 2KCl	<i>Chloroplatinate de chlorure de potassium,</i>
CS ² . K ² S	<i>Sulfocarbonate de sulfure de potassium,</i>
H ² S. Na ² S	<i>Sulfhydrate de sulfure de sodium.</i>

Nous donnerons dans le *Second Volume* de ce Cours les règles de la nomenclature des corps organiques ; elles sont fondées sur les mêmes principes que celle relative aux corps minéraux mais comportent beaucoup de particularités.

CARACTÈRES ET CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES

Nous pouvons aborder maintenant l'étude de chacun des divers éléments. Nous avons vu les raisons pour lesquelles Berzélius les avait divisés en *métalloïdes* et *métaux*. Nous commencerons par les métalloïdes. Ils se distinguent des métaux par les caractères suivants :

En se combinant à l'oxygène, les métalloïdes donnent tantôt des corps neutres, tantôt des oxydes qui en s'unissant à l'eau forment des acides. Les métalloïdes ne donnent pas d'oxydes salifiables. Ils s'unissent entre eux et forment des corps indifférents ou acides.

Dans leurs combinaisons avec les métaux, les métalloïdes jouent toujours le rôle électro-négatif ; en décomposant ces combinaisons le flux électrique porte le métalloïde au rôle positif.

Les métalloïdes sont généralement dénués d'éclat métallique ; ils ont une faible cohésion. Sauf pour les termes limites, les conductibilités calorifique et électrique, aussi bien que les densités sont faibles.

En 1827 Dumas classait les corps en quatre familles naturelles. Sauf une exception, celle du bore, ces groupes sont restés tels que Dumas les avait créés, entrevoyant dès cette époque, avec une surprenante intuition, la découverte toute moderne de l'atonicité des éléments.

En 1859, il s'exprimait ainsi ; « La classification naturelle des « corps non métalliques est fondée sur les caractères des composés « qu'ils forment avec l'hydrogène, sur les *rappports en volume des deux « éléments qui se combinent* et sur leur mode de condensation. 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 les rappports en volume des deux éléments qui se combinent* « et sur leur mode de condensation. » (Dumas, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. LV, p. 199.)

C'est en nous fondant sur ces mêmes considérations, et en tenant compte des découvertes modernes, que nous diviserons les métalloïdes en 5 groupes, suivant l'ordre croissant de leur atonicité, c'est-à-dire

suivant les rapports de leurs combinaisons en volumes avec l'hydrogène et le chlore et suivant aussi les caractères d'analogie de ces combinaisons. Ces 5 familles déjà indiquées au Tableau (p. 38) de la *Classification périodique des éléments* sont les suivantes :

1 ^{re} FAMILLE	2 ^e FAMILLE	3 ^e FAMILLE	4 ^e FAMILLE	5 ^e FAMILLE
Métalloïdes monatomiques généralement électro-négatifs (<i>Chloroïdes</i>)	Métalloïdes diatomiques (<i>Sulfoïdes</i>)	Métalloïde triatomique	Métalloïdes triatomiques et pentatomiques (<i>Phosphoïdes</i>)	Métalloïdes tétratomiques (<i>Silicoïdes</i>)
<i>Fluor</i> <i>Chlore</i> <i>Brome</i> <i>Iode</i>	<i>Oxygène</i> <i>Soufre</i> <i>Sélénium</i> <i>Tellure</i>	<i>Bore</i>	<i>Azote</i> <i>Phosphore</i> <i>Arsenic</i> <i>Antimoine</i> — <i>Vanadium</i> <i>Niobium</i> <i>Tantale</i>	<i>Carbone</i> <i>Silicium</i> <i>Germanium</i>

L'hydrogène, qui est à la limite des métalloïdes et des métaux, forme à lui seul une 6^e famille.

Dans chacun de ces groupes, les corps sont rangés par ordre de poids atomiques croissants.

Les formules suivantes, qui sont celles de leurs plus importantes combinaisons, donnent suffisamment la raison d'être de cette classification :

Types de combinaison dans chaque famille des métalloïdes :

	I monatomiques	II diatomiques	III triatomiques	IV tri- et pentatomiques	V tétratomiques
<i>Hydrures</i>	Cl H; Br H	OH ² ; SH ²	Az H ³ ; P H ³	CH ⁴ ; Si H ⁴
<i>Chlorures</i>	H Cl; I Cl	O Cl ² ; S Cl ²	Bo Cl ³	Az Cl ³ ; P Br ³ P Cl ³	C Cl ⁴ ; Si Cl ⁴
<i>Oxydes</i>	Cl ² O	Bo ² O ³	Az ² O ⁵	CO ² ; Si O ²
Etc...	etc...	etc...	etc...	etc...	etc...

CINQUIÈME LEÇON

L'HYDROGÈNE. — L'OXYGÈNE. — LE FEU

Nous étudierons d'abord les deux métalloïdes principaux, l'*hydrogène* et l'*oxygène*, parce que doués de propriétés à peu près opposées, leur histoire présentée parallèlement permettra de faire mieux saillir leur contraste et de parcourir, à propos de ces types contraires, une grande partie du champ des combinaisons métalloïdiques. Nous nous déterminons aussi à faire leur histoire avant celle de tous les autres

corps parce qu'en s'unissant l'un à l'autre ils forment l'eau dont l'étude est nécessaire pour éclairer dès le début les multiples réactions où ce corps intervient, soit comme dissolvant, soit comme agent chimique.

HYDROGÈNE

Historique. — Le dégagement tumultueux de gaz qui se produit quand on traite certains métaux par les acides était connu des alchimistes; mais le célèbre médecin de Bâle, *Paracelse*, fut l'un des premiers, vers le milieu du xvi^e siècle, à remarquer expressément qu'il se dégage un *air pareil au vent* lorsqu'on met en contact l'eau, le fer et l'huile de vitriol. Turquet de Mayerne et Lemery reconnurent vers 1660 que ce gaz *s'enflammait*. Cent ans après il fut étudié de plus près par Cavendish; il établit d'une façon précise que lorsqu'on le brûle il se forme de l'eau, observation déjà faite par Macquer quelques années avant. Cavendish, qui obtint à l'état de pureté le gaz de Paracelse et de Lemery, lui donna le nom d'*air inflammable*. Mais c'est Lavoisier qui démontra que l'eau est le produit *unique* de la combustion de l'*air inflammable* (hydrogène) par l'*air vital* (oxygène).

L'hydrogène forme un 9^e du poids de l'eau et se rencontre dans presque tous les corps organiques.

Préparation. — 1^o *Par les métaux, les acides et l'eau à froid.*

On peut préparer l'hydrogène par l'action de certains métaux : *fer, zinc, aluminium, magnésium*, etc., sur l'eau acidulée.

On se sert généralement, dans les laboratoires, de zinc et d'acide sulfurique étendu de 10 à 12 fois son poids d'eau. On recueille sur une cuve à eau l'hydrogène⁽¹⁾ qui se forme (fig. 7). Mais le gaz ainsi produit par le fer ou le zinc est très impur, il contient des hydrogènes sulfuré et phosphoré, et des hydrocarbures odorants (*Cloëz*).

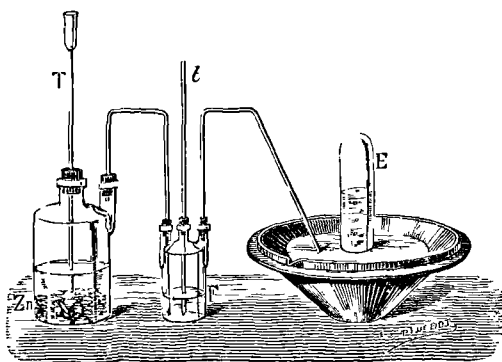
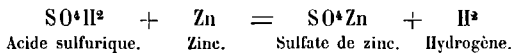


Fig. 7. — Préparation de l'hydrogène.
Zn, zinc et eau acidulée. — F, flacon laveur. — E, gaz dégagé.

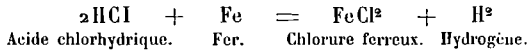
(1) Les méthodes pour manier et mesurer les gaz sont, en général, attribuées à Priestley (1774). Mais en fait, le véritable inventeur est Moitrel d'Élément qui, en 1719, trouva le moyen de transvaser l'air sous l'eau et enseigna, dans un cours public à Paris, « la manière de rendre l'air visible et assez sensible pour le mesurer en pintes et par telle autre mesure que l'on voudra. » (Opuscule de cet auteur publié à Paris en 1719.)

On peut le purifier en le faisant barboter dans deux flacons contenant, l'un du brome placé sous l'eau, l'autre de la soude caustique, le dernier du bichlorure de mercure ; on sèche finalement le gaz sur de l'acide sulfurique. Sa purification est souvent nécessaire, par exemple lorsqu'il s'agit de préparer le *fer* pur très divisé dit *fer réduit* des pharmacies.

Dans cette préparation par les métaux et les acides, l'hydrogène qui se dégage est celui qui entre dans la constitution de l'acide employé. Il se produit d'après l'équation :



ou bien :



L'eau n'a d'autre effet que de dissoudre les sels de zinc ou de fer à mesure qu'ils se forment : on retrouve ces sels dans la liqueur.

2° *Par les métaux au rouge et la vapeur d'eau* (fig. 8). Lavoisier

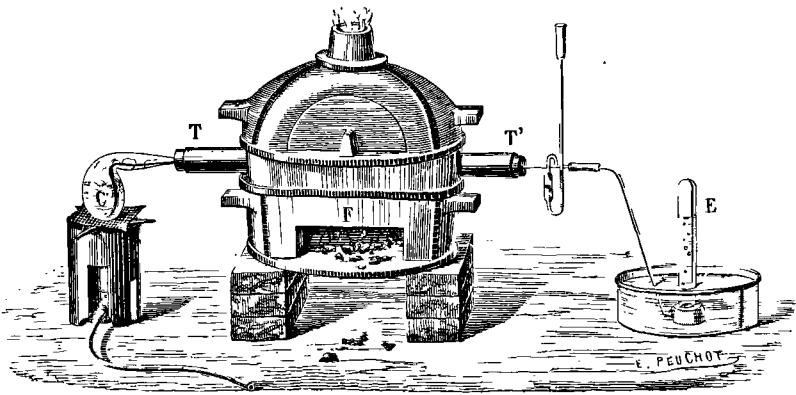


Fig. 8. — Décomposition de la vapeur d'eau par le fer.

C, eau en ébullition. — TT, tube plein de copeaux de fer. — E, éprouvette où se recueillent les gaz formés.

prépara le premier l'hydrogène, en faisant passer la vapeur d'eau dans un tube de fer porté au rouge (1783). Il remarqua bientôt que tous les métaux, le cuivre en particulier, ne décomposent pas l'eau à ces hautes températures. Nous reviendrons sur ce point important. Seuls les métaux alcalins (*potassium, sodium, lithium*) décomposent l'eau à froid. La figure 8 et sa légende renseignent suffisamment sur cette préparation.

3° On obtient de l'hydrogène pur par électrolyse de l'eau acidulée. Il se rend au pôle négatif.

Propriétés physiques. — L'hydrogène est incolore, sans odeur ni saveur. C'est de tous les gaz le plus léger : sa densité est de 0,06947 la densité de l'air étant prise pour unité (*Leduc*). Un litre d'hydrogène à 0 degré et 760 millimètres pèse 0^{gr},089. Ce gaz est donc 14,5 fois plus léger que l'air atmosphérique. Voici une vessie pleine d'hydrogène ; j'en gonfle des bulles de savon, elles s'élèvent dans l'air grâce à leur faible densité.

L'hydrogène a été liquéfié, et même solidifié, en 1877 (*Caillietet et*

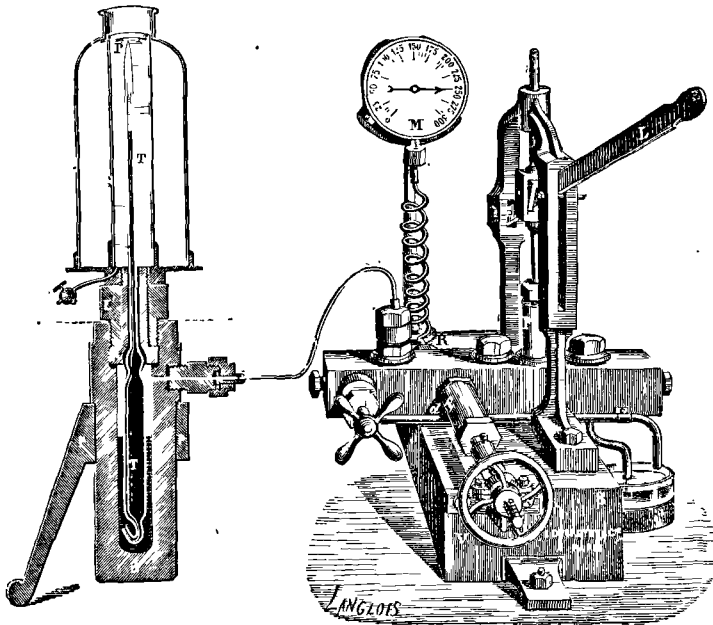


Fig. 9. — Appareil Caillietet, pour liquéfier les gaz.

L.P., pompe permettant de comprimer de l'eau dans le réservoir AB au-dessus du mercure.

T, réservoir à mercure terminé par un tube très résistant TP semi-capillaire.

TP, réservoir où le gaz va se liquéfier. Contenu d'abord en T, le gaz vient se condenser, grâce à la pression, dans la partie étroite de ce tube TP; ce tube est placé lui-même dans une cloche entourée d'un mélange réfrigérant.

M, manomètre indiquant les pressions. — V, roue à détente ou décompression.

R. Pictet). Lorsqu'à la température de -160 degrés on le comprime vers 650 atmosphères, il se liquéfie (voir fig. 9 et sa légende). A l'état liquide, sa densité limite (compression maximum) est de 0,12 (*Amagat*). Son point critique est situé vers -150 degrés ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ On nomme *point critique* la température au-dessous de laquelle un gaz ne peut plus être liquéfié quelle que soit la pression qu'il supporte (*ANDREWS*). Remarquons que, lorsque la pression d'un gaz augmente, le poids de l'unité de volume de ce gaz augmente aussi jusqu'à ce qu'il se liquéfie. Si l'on élève alors la température, le liquide formé se volatiliserait; en augmentant la

Introduit et rarifié, dans un tube de Geissler où l'on fait passer l'étincelle d'induction, l'hydrogène fournit, sous 7 millimètres de pression, un filet lumineux qu'attire la main, puis à une pression moindre, une lumière mauve qui présente 4 raies caractéristiques dont voici les longueurs d'onde en $\mu\mu$. (*millionièmes de millimètre*).

$\alpha = 656\mu\mu, 2$;	$\beta = 486\mu\mu, 1$;	$\gamma = 434\mu\mu$;	$\delta = 110\mu\mu, 1$
Dans le rouge. <i>Très brillante.</i>		Dans le bleu. <i>Très vive.</i>		Dans l'indigo. <i>Faible.</i>		Dans le violet. <i>Faible et diffuse.</i>

Ces raies ont permis de démontrer l'existence de l'hydrogène dans le Soleil à la surface duquel il forme ces protubérances qui s'élèvent à plusieurs milliers de lieues au-dessus de la photosphère. On a signalé de même ce gaz dans beaucoup d'étoiles rouges. D'immenses nébuleuses, celle d'Orion entre autres, qui, à une distance qui se compte par milliards de fois celle de la Terre au Soleil, sous-tend encore un angle de plusieurs degrés, en sont à peu près uniquement formées. Si, dans sa course à travers l'espace, la Terre rencontrait l'une de ces agglomérations immenses d'hydrogène, la quantité de chaleur produite par sa combustion avec l'oxygène atmosphérique serait bien plus que suffisante pour porter au rouge blanc et fondre de nouveau le globe terrestre⁽¹⁾.

Un litre d'eau à 0 degré dissout 19 centimètres cubes d'hydrogène.

Chose remarquable, ce gaz est absorbé par les métaux : 500 grammes de fer ou d'acier (soit 6½ centimètres cubes) dissolvent à froid 44 centimètres cubes d'hydrogène; 100 cent. cub. de platine en dissolvent 145 cent. cub.; 80 cent. cub. d'aluminium dissolvent 88 cent. cub. de gaz hydrogène. Graham a signalé l'hydrogène *occlus* dans quelques fers météoriques.

pression, le gaz chauffé se léguifiera de nouveau, mais la densité du liquide formé dans ce second cas sera moindre que dans le premier. En augmentant ainsi à la fois la température, qui diminue la densité du liquide tendant à se produire, et la pression qui augmente la densité du gaz qui tend à se former, il arrive un point où les deux densités deviennent égales. A ce moment, gaz et liquide ayant même densité ne se séparent plus, ou plutôt leurs propriétés se confondent. Les gaz, sous une forte pression, tendant vers l'état liquide, ont un coefficient de compressibilité qui va en diminuant, et réciproquement, des liquides que l'on chauffe tendant vers l'état gazeux ont un coefficient de dilatation qui augmente. Gaz et liquide tendent donc vers le même état à mesure qu'on les chauffe. Au-dessus du point critique, les propriétés du liquide et du gaz se confondent.

Voici quelques points critiques :

	Point critique.	Point d'ébullition.		Point critique.	Point d'ébullition.
Eau	entre 400 et 500	+ 100°,	Acide carbonique . .	30°,9	— 78°
Éther	environ 190°	+ 35°,	Oxygène	— 116°	— 184°
Anhydride sulfurique, environ	160°	— 10°	Oxyde de carbone . .	— 139°	— 190°
Chlore	148°	— 33°,6	Azote	— 146°	— 194°
Gaz ammoniaie	131°	— 38°,5	Hydrogène . , environ	— 150°	

(1) Il semble que cette hypothèse se réalise dans ces étoiles qui apparaissent tout à coup, jettent un très vif éclat et s'éteignent ensuite assez rapidement.

L'hydrogène diffuse à travers le fer et le platine portés au rouge.

Il passe avec une grande rapidité, à froid, à travers les diaphragmes poreux, mais il ne traverse pas le caoutchouc. Graham a démontré que la vitesse de diffusion des gaz à travers les parois douées de porosité était en raison inverse de la racine carrée de la densité de ces gaz. En représentant par V et V' les *volumes* des gaz qui traversent ces parois, par d et d' leurs *densités*, l'on a donc :

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

Grâce à sa densité, l'hydrogène doit donc traverser les parois poreuses avec une vitesse environ quatre fois plus grande que ne le fait l'air. Que l'on coiffe le vase poreux P plein d'air (fig. 10) par la cloche C remplie d'hydrogène, ce gaz se précipitera dans le vase P quatre fois plus vite que l'air n'en sortira, et la liqueur servant d'index montera dans le tube G , indiquant l'augmentation de pression intérieure due à cette rapide diffusion du gaz hydrogène à travers la paroi poreuse.

L'hydrogène conduit sensiblement la chaleur (*Magnus*) ; cette propriété et ses affinités chimiques le rapprochent des métaux (*Dumas*). Il en est de même de sa conductibilité, de sa sonorité, et de la nature de ses raies spectrales, rares et fines comme celles des métaux alcalins. Enfin l'hydrogène déplace lentement certains métaux de leurs sels, par exemple l'argent de son azotate.

Propriétés chimiques. — La propriété fondamentale de l'hydrogène est de brûler en formant de l'eau. Cavendish avait remarqué l'importance de ce fait dès 1781. Mais ce n'est que le 24 juin 1783 que Lavoisier, assisté de Laplace, démontra définitivement, après bien des tâtonnements préalables, que l'eau pure est le *seul produit* de la combustion de l'hydrogène par l'oxygène, qu'elle est la *chaux*, ou l'oxyde, de l'hydrogène.

La combustion de l'hydrogène à l'air donne une flamme à peine lumineuse, mais d'une excessive température. On peut y fondre aisément un fil de platine. Alimenté par l'oxygène, l'éclat de cette flamme augmente et atteint une température de 1800 degrés (fig. 11). Cette température n'est que de 1254 degrés lorsque l'hydrogène brûle simplement à l'air.

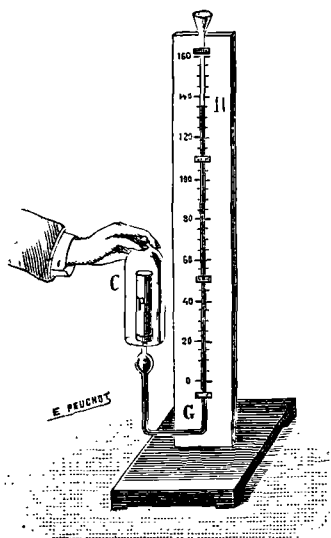


Fig. 10. — Diffusion de l'hydrogène à travers une paroi poreuse.

Cette flamme d'hydrogène et d'oxygène dite *flamme oxhydrique* permet de fondre les corps les plus réfractaires, tels que le platine, l'alumine, la silice. L'argent s'y volatilise en donnant une vapeur épaisse, l'alumine elle-même y disparaît lentement. On peut se servir pour ces expériences de petites cupules de chaux ou de charbon de cornue.

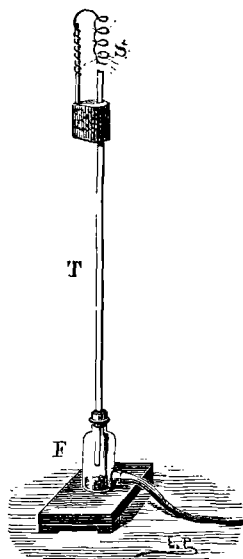


Fig. 11.
Incandescence du platine
dans la flamme de l'hydrogène.
T, tube par lequel arrive le gaz.
S, spirale de platine portée
au rouge blanc.

1 gramme d'hydrogène s'unit, en brûlant, à 8 grammes d'oxygène, et produit ainsi 29^{cal.},5. En se formant, la molécule H²O en *vapeur* dégage donc 58 calories, et H²O *liquide*, 69 Calories.

2 volumes d'hydrogène se combinent à 1 vol. d'oxygène pour former 2 vol. de vapeur d'eau. Nous reviendrons sur ce point.

Le mélange des deux gaz oxygène et hydrogène fait dans ces proportions détoner si on le porte brusquement vers 580. Voici un petit flacon plein de ce mélange, nous approchons du goulot un corps enflammé : il se produit aussitôt une violente explosion. Toutefois déjà vers la température de 200 degrés et même au-dessous, la combinaison commence sans flamme et très lentement. Elle augmente avec le temps et la température et ne devient totale que vers 950 à 1000 degrés seulement, si l'on empêche l'élévation de

température due à la combustion des gaz (A. Gautier et Helier). Si l'eau qui se forme reste en présence des gaz H et O restants, il semble s'établir aux basses températures, une limite qu'on ne dépasse pas.

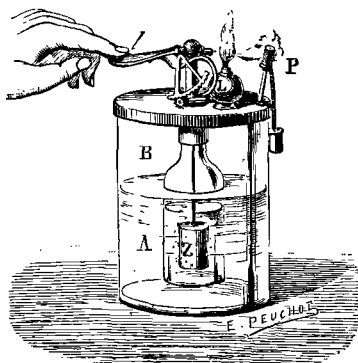


Fig. 12. — Briquet à hydrogène.
L, issue du gaz hydrogène formé par l'attaque
du zinc Z. — P, panier à mousse de platine.

Le mélange d'hydrogène et d'air s'enflamme au contact du platine divisé. Cette propriété a été utilisée dans le *briquet à hydrogène*, appareil représenté (fig. 12). L'hydrogène se produit dans la cloche centrale, grâce à l'action sur le cylindre de zinc Z de l'acide sulfurique étendu contenu dans le récipient A. Si l'on

presse sur la pédale *l*, l'hydrogène, se précipitant sur la mousse de platine placée en P, s'enflamme aussitôt et allume la petite lampe L.

L'hydrogène ne s'unit pas seulement à l'oxygène libre; il l'emprunte à des températures variables, aux corps qui en sont chargés; il les *réduit* comme on dit. c'est-à-dire les désoxyde.

C'est Priestley qui observa le premier ce fait important que les oxydes sont *revivifiés* par l'oxygène. Il s'aperçut que l'air inflammable disparaissait dans la *revivification du minium* (Pb^2O^4), qui se changeait ainsi en plomb. Il en tira la conclusion que ce gaz *phlogistiquait* cette *chaux de plomb*, et que l'air inflammable n'était autre que le *phlogistique* lui-même (1). Mais Lavoisier observa qu'en se revivifiant le minium, *loin d'augmenter de poids, diminuait au contraire de près d'un douzième, et que la disparition de l'hydrogène était corrélative de la formation de l'eau dont l'oxygène était emprunté à la chaux métallique.*

Un très grand nombre d'oxydes métalliques sont ainsi *réduits* par l'hydrogène. Cette réduction a lieu, d'après la règle du *travail maximum* (p. 16), à la condition que l'on tienne compte de l'état thermique du système soumis à une température qui peut commencer à dissocier certains des composés qui entrent en réaction.

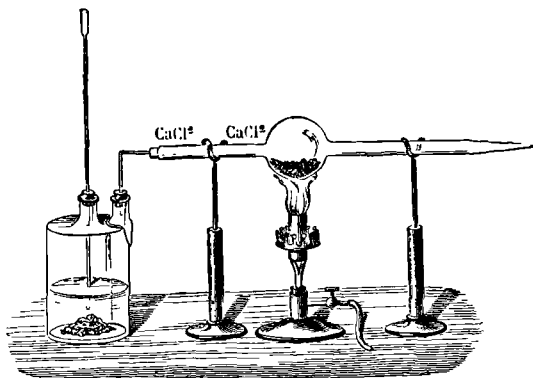
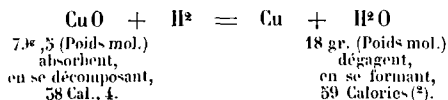


Fig. 15. — Réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

Faisons agir l'hydrogène sur l'oxyde de cuivre CuO (fig. 13). Les considérations thermo-chimiques nous montrent *a priori* que cet oxyde sera réduit. En effet, la réaction suivante est exothermique :

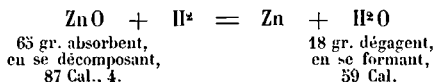


De cette décomposition résulteraient donc d'après les nombres observés au calorimètre $20^{Cal}, 6$; donc l'oxyde de cuivre sera réduit.

(1) On dira plus loin que le *phlogistique* de Stahl était, pour les chimistes de cette époque, la matière même du feu. Un corps *phlogistique* était un corps rendu apte à s'enflammer, à donner le feu qu'il avait emmagasiné en se phlogistiquant.

(2) Nous répétons encore une fois ici que nous représenterons toujours dans cet ouvrage l'unité de chaleur ou Calorie par C. ou Cal. Il s'agit de la *grande calorie* ou quantité de chaleur capable d'élever 1 kilogramme d'eau de t degré à $(t + 1)$ degrés.

Au contraire, l'oxyde de zinc ne sera pas réduit par l'hydrogène. En effet, si l'on pouvait avoir la réaction :



on aurait comme résultat une différence négative, c'est-à-dire une disparition de $87^{\text{Cal.}}, 5 - 59 \text{ cal.} = 28^{\text{Cal.}}, 4$. C'est donc d'après la règle du *travail maximum* la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition de l'eau par le zinc, qui tend à se produire.

L'hydrogène s'unit directement à une foule de corps, même à froid. Il se combine au *chlore* lentement à la lumière diffuse; avec explosion au soleil. Il contracte combinaison avec le *charbon*, à la haute température de l'étincelle électrique, et forme ainsi de l'acétylène C^2H^2 (*Berthelot*). Il est absorbé par quelques métaux avec lesquels il produit de véritables alliages : le palladium se charge de 982 fois son volume de gaz hydrogène lorsque l'on forme avec ce métal le pôle négatif d'un voltamètre (*Graham*). L'hydrure de palladium est magnétique ce qui rapproche l'hydrogène du fer. On connaît les hydrures K^2H^2 ; Na^2H^2 ; Ca^2H^2 ; Pd^2H^2 . L'aluminium en dissout son volume, le plomb 11 pour 100 de son volume. Ocellus ou à l'état naissant ⁽¹⁾ l'hydrogène est doué d'activité réductrice et d'une aptitude plus puissante aux combinaisons.

Applications de l'hydrogène. — *Le chalumeau oxyhydrique* (fig. 14) dont nous avons parlé plus haut, lorsqu'on l'entretient avec

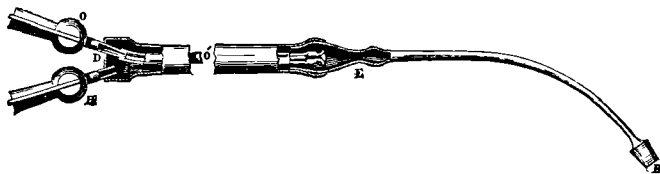


Fig. 14. → Chalumeau oxyhydrique.

O, tube à oxygène. — H, tube à hydrogène. — b, ajustage en platine.

l'hydrogène et l'air ou mieux avec l'hydrogène et l'oxygène, permet d'obtenir de hautes températures (2000 degrés environ). Sainte-Claire Deville l'a utilisé pour la fusion et la fabrication des lingots de platine (fig. 15). Il sert aussi à faire les soudures autogènes, c'est-à-dire de métal contre métal sans interposition d'aucun alliage étranger. On em-

(1) On appelle *état naissant* l'état des atomes au moment où ils sortent d'une combinaison pour entrer dans une autre. Ils sont alors doués d'une énergie maximum qu'ils dépensent plus tard pour s'unir aux autres corps ou aux atomes de même espèce, formant, dans ce dernier cas, les molécules des corps simples, vraies combinaisons d'atomes élémentaires identiques, mais ayant, dans cette union, perdu une partie de l'énergie qu'ils possédaient à l'état naissant.

ploie souvent dans ces cas non de l'hydrogène, mais simplement du *gaz ordinaire*.

La *lumière de Drummond*, d'une blancheur et d'un éclat éblouissants, s'obtient en dirigeant le dard du chalumeau oxyhydrique sur un cylindre de chaux ou de magnésie.

On a essayé d'appliquer l'hydrogène à l'éclairage des villes. Passy, Narbonne ont été éclairés vers 1859 par de l'hydrogène mêlé d'oxyde de carbone (20 à 30 %). On obtenait ce gaz en décomposant l'eau par le charbon incandescent. On rendait éclairant ce gaz enflammé en suspendant sur son trajet un panier de toile de platine. Ce gaz, dit *gaz à l'eau*, même lorsqu'il a été en partie purifié de son oxyde de carbone (1), présente divers inconvénients pratiques. Il est dangereux parce qu'il est à la fois vénénéux, dénué d'odeur et très diffusible.

Le gonflement des aérostats constitue encore l'une des applications de l'hydrogène :

100 mètres cubes d'air pèsent.	150 kilogrammes.
100 — d'hydrogène pèsent.	9 —
Différence.	<u>121 kilogrammes.</u>

Donc un aérostat de 100 mètres cubes peut enlever 121 kilos. Si le poids de son enveloppe et de ses accessoires est de 31 kilos, il lui reste encore une force ascensionnelle disponible de 90 kilos. L'hydrogène pour aérostats se fabrique, en général, par l'action des acides étendus sur de la vieille ferraille.

L'hydrogène pur n'est pas vénénéux; un animal peut respirer à l'aise dans un mélange formé, pour 100 volumes, de 76 volumes d'hydrogène et 24 d'oxygène. Au contraire l'hydrogène mêlé d'hydrure d'arsenic, et peut-être d'hydrogènes phosphorés, qui sert au remplissage des ballons, a souvent provoqué de graves accidents : céphalalgie, vomissements, anémies profondes. Le malade émet une odeur très désagréable. Il est hémoglobinurique. La chaleur coagule ses urines sous forme de gelée.

(1) Mélangé artificiellement d'un excès d'eau, on le porte à une haute température pour obtenir avec CO de l'acide carbonique et de l'hydrogène, et l'on enlève ensuite l'acide carbonique par les alcalis ou la chaux. Il n'en contient par moins une forte proportion d'oxyde de carbone.

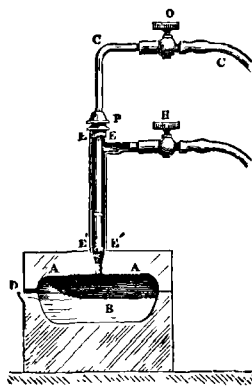


Fig. 13. — Four de Deville et Debray pour la fusion du platine.

AA, B, bloc de chaux servant de four et de creuset. — EE, tubulure pour l'introduction du chalumeau oxyhydrique. — D, ouverture pour le dégagement des gaz et la coulée du métal. — HO, chalumeau oxyhydrique.

OXYGÈNE

Historique. — Priestley découvrit ce gaz important en 1771. Il se le procura d'abord par la calcination du nitre ⁽¹⁾. Le 1^{er} août 1774, il obtint l'oxygène pur en chauffant l'oxyde rouge de mercure. « Ce qui me surprit, dit-il, plus que je ne puis l'exprimer, c'est qu'une chandelle brûla dans cet air avec une flamme d'une vigueur remarquable. » Ce fut le 8 mars 1775 qu'il le fit respirer à une souris, et qu'il remarqua que « *cet air est au moins aussi bon à respirer, sinon meilleur, que l'air commun* ». Priestley nomma ce gaz *air déphlogistiqué* ⁽²⁾. En 1775 Scheele obtint l'oxygène, qu'il appela *air du feu*, en chauffant le bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique.

C'est aussi de 1772 à 1774 que Lavoisier, recherchant la cause de la transformation des métaux en *chaux* et de leur *augmentation de poids* lorsqu'on les calcine, découvrit la composition de l'air et répéta quelques-unes des expériences de Priestley qui lui fournirent le nouveau gaz. Il l'étudia définitivement et montra que les métaux l'empruntent à l'air lors de leur calcination. Lavoisier n'a donc pas découvert l'oxygène; mais il l'a retiré le premier de l'air; il a surtout démontré clairement son rôle dans la calcination des métaux et dans la respiration. « Si l'on me reproche, dit-il, d'avoir emprunté des preuves aux ouvrages de ce célèbre physicien (*Priestley*), on ne me contestera pas du moins la propriété des conséquences. » Ces conséquences auxquelles il fait discrètement allusion, c'étaient :

L'explication définitive de la calcification des métaux, de la combustion des corps inflammables et de la production du feu;

La découverte de la composition de l'air et de l'eau;

La conception et la caractérisation des *éléments* ou *corps simples*;

L'explication de la respiration et de la chaleur animales;

L'affirmation de la conservation du poids de chacun des éléments des corps matériels, quelles que soient leurs transformations successives;

La mise à néant de la théorie du phlogistique.

Préparation. — L'oxygène se rencontre presque partout; dans l'air, l'eau, les roches terrestres. On a calculé qu'il forme, en poids, la moitié de la croûte du globe. Sa présence a été constatée dans le Soleil et dans beaucoup d'étoiles.

1^o *Extraction de l'air.* — On a tenté diverses méthodes pour extraire l'oxygène de l'air atmosphérique. La solution de Lavoisier est l'une des plus élégantes. On chauffe du mercure à l'air; il s'oxyde en lui empruntant son oxygène. Il suffit ensuite de calciner un peu plus

⁽¹⁾ Cette expérience avait été déjà faite par J. Mayow juste un siècle avant.

⁽²⁾ La publication de cette expérience est de juin 1776. Le compte rendu en fut imprimé en 1777.

fortement l'oxyde mercurique formé pour dégager l'oxygène absorbé et reproduire le mercure (fig. 16).

La baryte chauffée à l'air se transforme en bioxyde :



et ce bioxyde à une plus haute température cède son oxygène pour redonner de nouveau de la baryte. Cette réaction est à cette heure industriellement appliquée pour la préparation de l'oxygène pur. On fait passer de l'air dans un état particulier d'humidité, sur de la baryte au rouge naissant; en chauffant ensuite vers 700 degrés et faisant le vide, on obtient la dissociation du bioxyde formé en oxyde de baryum et oxygène. A 800° la tension de dissociation de BaO est égale à une atmosphère.

On a proposé d'employer au même usage le plombate de chaux $\text{PbO}^2, 2\text{CaO}$.

Un mélange de bioxyde de manganèse et d'hydrate de soude se

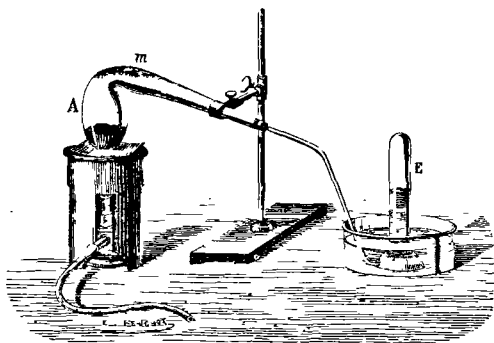


Fig. 16. — Production de l'oxygène par l'oxyde de mercure.

A, cornue lutée contenant l'oxyde de mercure.

E, gaz oxygène dégagé. — m, mercure réduit et volatilisé.

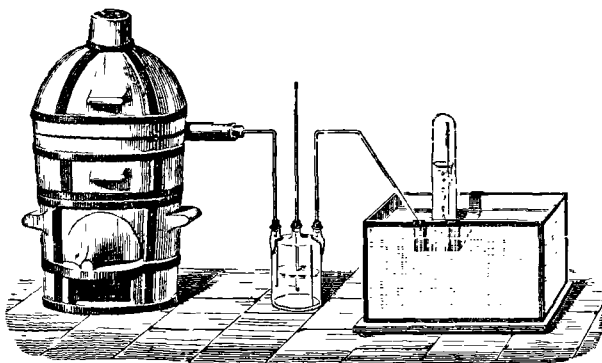
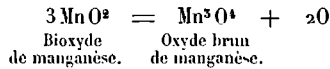


Fig. 17. — Préparation de l'oxygène par calcination de l'oxyde de manganèse.

transforme, lorsqu'on le chauffe à l'air, en manganate qui cède son oxygène quand on le soumet à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. Revenu au point de départ, on peut recommencer avec ce même bioxyde de manganèse la même réaction (*Tessier du Motay*).

Ce sont là des procédés industriels : voici ceux du laboratoire.

2° *Calcination des oxydes.* — Les oxydes des métaux nobles (mercure, argent, etc.) cèdent aisément leur oxygène lorsqu'on les chauffe. Mais le chimiste recourt le plus souvent à la calcination du bioxyde de manganèse, minéral assez abondant dans la nature. Il se décompose comme suit :



On opère dans une cornue de grès (fig. 17) chauffée dans un bon fourneau. On lave le gaz à la potasse et on le recueille sur l'eau.

3° *Calcination des sels oxygénés.* — La calcination des nitrates fournit de l'oxygène, ainsi qu'on l'a déjà dit. Mais, pour obtenir ce gaz

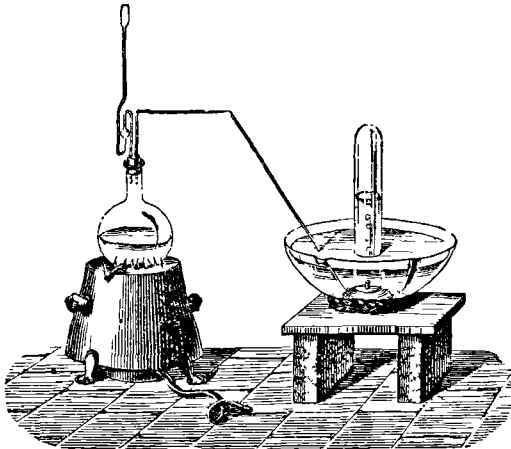
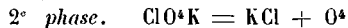
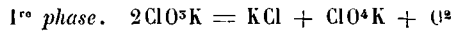


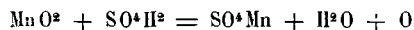
Fig. 18. — Préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse.

aisément on se sert de préférence du chlorate de potasse : il suffit de chauffer ce sel dans une bonne cornue ou dans un ballon de verre vert (fig. 18). Le chlorate se transforme au rouge naissant en chlorure de potassium qui fond, et en oxygène que l'on recueille.

On remarque dans cette expérience que le tiers seulement de l'oxygène du chlorate se dégage d'abord, et que les deux autres tiers n'apparaissent ensuite qu'à une température plus élevée. C'est que la transformation du chlorate de potassium en chlorure passe par une phase intermédiaire. Lorsque la chaleur n'est pas encore trop élevée, il se produit un sel intermédiaire, le perchlorate de potassium ClO^4K , qui ne se décompose ensuite qu'à une température plus haute :

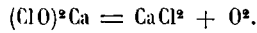


4° *Préparation de l'oxygène par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.* — C'est le procédé de Scheele. Il se fait dans cette réaction du sulfate manganeux et de l'oxygène :



Ce procédé est peu avantageux, seul le *bioxyde hydraté* contenu dans le bioxyde naturel est attaqué par l'acide sulfurique.

5° *Préparation par le chlorure de chaux.* — On délaye cette substance dans l'eau et l'on ajoute quelques gouttes de nitrate de cobalt. En chauffant alors modérément, l'hypochlorite est décomposé d'après l'équation :



Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz sans couleur, odeur, ni saveur. Sa densité est de 1,1056. Un litre pèse donc à 0 degré 1^{er},430. Un décimètre cube d'eau en dissout, à la température de la glace fondante, 41 centimètre cubes sous la pression de 760 millimètres.

Ce gaz, regardé jusqu'à notre époque comme permanent, a été liquéfié en 1877 par M. Cailletet et par M. R. Pictet; sous la pression de 22^{atm},5 et à la température de — 139 degrés, il forme un liquide incolore bouillant à — 184 degrés (*Wróblewsky*). La densité de ce liquide est voisine de 1,23 à — 200 degrés. Elle est de 0,6 à — 118 degrés.

L'oxygène se dissout à froid, et mieux encore à chaud, dans plusieurs oxydes et dans quelques métaux, par exemple, la litharge, l'or, l'argent, etc. Ce dernier métal, fondu et solidifié dans l'air, cède ensuite à chaud, dans le vide, 22 fois son volume d'oxygène (*Dumas*).

C'est le moins réfringible de tous les gaz.

Propriétés chimiques. — L'oxygène est éminemment comburant : une allumette encore rouge de feu se réenflamme dans ce gaz.

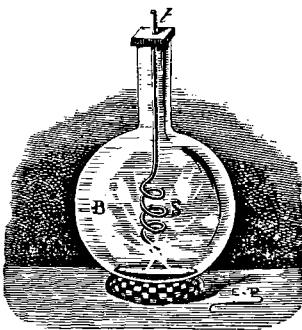


Fig. 19.
Combustion du fer dans l'oxygène.

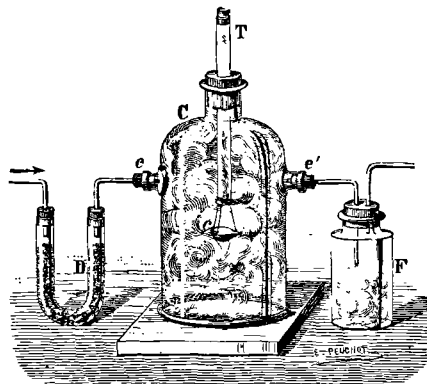


Fig. 20.
Combustion du phosphore dans l'oxygène.

Le soufre, le phosphore, le charbon brûlent dans l'oxygène, comme vous le voyez, avec un très vif éclat (fig. 19 et 20).

Beaucoup de métaux, s'ils ont encore un de leurs points incandescents,

continuent à brûler vivement dans ce gaz en projetant autour d'eux des étincelles brillantes, en un mot *le feu* résulte de leur vive oxydation. Le fer au rouge s'y transforme en oxyde magnétique Fe^3O^4 qui fond grâce à la haute température atteinte, et qui est projeté de toute part en gouttelettes fondues à la façon d'un feu d'artifice. Le magnésium qu'on allume continue à y brûler avec un éclat incomparable.

L'union de l'oxygène aux métalloïdes combustibles et aux métaux dégage en général une grande quantité de chaleur. Voici quelques nombres. Ils sont tous rapportés au poids moléculaire du corps qui se forme pris dans l'état liquide, solide ou gazeux où il existe ordinairement :

CORPS PRODUITS	POIDS moléculaire	CALORIES dégagées	CORPS PRODUITS	POIDS moléculaire	CALORIES dégagées
H^2O	18	59 ⁽¹⁾	MgO	40	147
P^2O^5	142	353,8	ZnO	82	86,4
S O^2	64	69	PbO	223	51
CO^2	44	97	CuO	79,4	38,4
SiO^2	60	215	Ag^2O	232	7

(1) A l'état de vapeur ; et 69 Calories si l'eau devient liquide.

Voici les quantités de chaleur dégagées par la combustion dans l'oxygène d'un gramme de diverses substances :

	Calories.		Calories.
Hydrogène	29,5	Magnésium	6,1
Carbone	8	Calcium	3,3
Silicium	7,6	Zinc	1,3
Phosphore	6	Étain	1,32
Bore	7,12	Plomb	0,23
Soufre	1,12	Argent	0,065

L'oxygène peut s'unir aux corps oxydables sans émettre de lumière ni de chaleur apparentes. Ainsi la *rouille* du fer, le *vert-de-gris* du cuivre, la *crasse* du plomb se produisent par une lente oxydation. Le phosphore et certaines espèces de charbons laissés à l'air, peuvent s'oxyder et disparaître peu à peu. Beaucoup de matières organiques s'oxydent ainsi lentement : le vin qui s'aigrit absorbe peu à peu l'oxygène ; les tanins, les essences, le bois lui-même, s'oxydent petit à petit. Entre une combustion vive ou lente, il n'y a de différence que le degré ou le *mode* suivant lequel se produit le phénomène de l'oxydation et corrélativement la chaleur qui l'accompagne. Mais la quantité de chaleur dégagée reste la même, que le feu apparaisse ou non, que la combustion soit rapide ou ralentie.

Découverte de la théorie de la combustion et de la cause de la chaleur animale. — La production du feu et de la flamme a toujours attiré l'attention des hommes; depuis les époques les plus lointaines ils ont cherché l'explication d'un phénomène à la fois si brillant, si utile et si redoutable. L'éclat, la puissance et surtout le mystère du feu le firent adorer déjà des vieux Aryas sous le nom d'*agni*. Les Anciens avaient déjà compris que dans l'apparition et l'entretien du feu l'air joue un rôle nécessaire.

Au xvi^e siècle, Cardan et Césalpin mentionnèrent les premiers l'augmentation de poids de certains métaux lorsqu'on les transforme en *chaux* par la calcination, mais ils crurent que cette augmentation n'est pas constante et qu'elle est généralement due à la fixation de la *suie* ou de la *fumée des fourneaux*! C'est Jean Rey, médecin du Périgord, qui en 1630, étudiant la balance à la main la calcination du plomb et de l'étain, donna la première explication réelle de cette augmentation de poids et montra que « ce surcroît de poids *vient de l'air qui a été espaisi, appesanti et rendu aucunement adhésif au métal* ». Ces observations avaient été suivies peu d'années après des remarques d'une surprenante lucidité faites par l'Anglais J. Mayow en 1669 à propos de la combustion du soufre par le nitre et de la calcination de l'antimoine à l'air. Après avoir montré que ce dernier métal augmente de poids dans l'air confiné où on le chauffe, il ajoute : « Il est à peine concevable que cette augmentation de poids puisse provenir d'autre chose que des particules igno-aériennes⁽¹⁾ fixées pendant la calcination ».

Malheureusement, vers la fin du xvii^e siècle un médecin chimiste de Halle, Stahl, adoptant la théorie de son compatriote Becher qui supposait que les métaux contiennent *une terre inflammable*, émit une hypothèse dont l'apparente simplicité captiva les suffrages. Tous les corps minéraux combustibles résultent, pensait-il, de la *combinaison du feu avec les chaux ou cendres métalliques*, et celles-ci ne sont autres que les métaux dénués de feu. Ce feu latent, cette terre inflammable de Becher, il l'appela le *phlogistique*. La combustion a pour résultat, suivant Stahl, de faire passer le *feu combiné* ou *phlogistique* à l'état de *feu libre*. Le charbon, le soufre, le phosphore, étant les corps les plus inflammables, sont aussi les plus riches en phlogistique et par conséquent les plus aptes à le transmettre aux chaux métalliques quand on les chauffe avec elles. De là cette transformation des *chaux de métaux en chaux phlogistiquées*, c'est-à-dire en *corps métalliques*, lorsqu'on communique à ces chaux le phlogistique contenu dans les

(1) Il entend par cette expression *igno-aériennes* les particules qui sont fixées dans le nitre, et qui passent du nitre au soufre lorsqu'on fait délagrer le mélange de ces deux corps; en un mot les *particules nitro-aériennes* sont ce que nous appelons aujourd'hui l'oxygène.

corps très inflammables, et par conséquent chargés de feu latent.

Mais bien avant Becher et Stahl, avons-nous dit, Jean Rey, Mayow et d'autres, avaient signalé l'augmentation de poids des métaux pendant leur calcination : il fallait une explication à ce fait important. Robert Boyle, puis Lemery, constatèrent de nouveau la réalité de cette augmentation de poids, mais, remarquant qu'elle est toujours à peu près la même que les creusets soient ouverts ou fermés, ils furent conduits à supposer qu'elle est due à la fixation des molécules du feu qui passent au métal à travers les pores du creuset. C'était, on le voit, l'inverse de la théorie du phlogistique. Guyton de Morveau, au contraire, acceptant les idées de Stahl, supposait que le phlogistique, *plus léger que l'air*, allégeait les chaux en s'unissant à elles, et réciproquement, qu'en disparaissant, il les appesantissait. C'est ainsi que les esprits les plus éminents restaient indécis entre ces théories contradictoires.

C'est alors que Lavoisier paraît, et que sur ce problème séculaire, tour à tour éclairé, puis obscurci de tant de fausses clartés, il jette l'illumination de sa merveilleuse logique.

En 1772, il étudie l'augmentation de poids des métaux, et il observe qu'en brûlant, le soufre et le phosphore augmentent de poids et absorbent « *une quantité prodigieuse d'air* ». En 1774, il calcine de l'étain dans un ballon de verre scellé à la lampe, et, comme Black l'avait déjà fait, il constate une diminution du volume de l'air du ballon ; mais il remarque aussitôt que *l'augmentation du poids de l'étain est précisément égale à celle de l'air consommé ou de celui qui, lorsqu'on ouvre, rentre dans le vaisseau*. Il remarque en outre que *la portion d'air qui reste après cette calcination n'est plus susceptible de s'unir aux métaux*. « C'est, dit-il, une espèce de mofette, incapable d'entretenir la respiration des animaux et l'inflammation des corps. » En un mot, l'air est un corps complexe composé d'une *portion salubre* et d'une *mofette irrespirable*. En 1775 Lavoisier parvint, grâce à la calcination du mercure, à isoler de l'air la portion salubre, l'oxygène, que Priestley avait obtenu un an auparavant en chauffant le nitre et la *chaux de mercure*.

Stahl avait dit avec raison que les *chaux* et rouilles métalliques étaient dues à une véritable combustion, une *déphlogistication* dans sa singulière théorie. Lavoisier montra que ces *chaux* résultent de l'union de *corps indécomposables, élémentaires*, les métaux, avec l'oxygène qu'il venait d'extraire de l'air, et après avoir fait cette importante remarque, il conclut ainsi en 1777 : « Il est à présumer que les *terres (chaux, magnésie, alumine)* cesseront bientôt d'être comptées au nombre des substances simples. Elles sont les seules de cette classe qui n'aient point de tendance à s'unir à l'oxygène, et je suis bien porté à croire que

cette indifférence pour l'oxygène tient à ce qu'elles en sont saturées. *Les terres, dans cette manière de voir, seraient peut-être des oxydes métalliques.*

La même année Lavoisier couronna ces merveilleuses recherches par la découverte de la cause de la *chaleur animale*. On savait que le charbon en brûlant donne de l'acide carbonique ; Lavoisier montra que les animaux qui exhalent ce gaz par les poumons, produisent corrélativement une quantité de chaleur presque égale à celle de la combustion du charbon contenue dans l'acide carbonique qu'ils excrètent, en un mot, « que la respiration est une combustion lente d'une partie du carbone contenu dans le sang et que la chaleur animale est entretenue par la portion de calorique qui se dégage au moment de la conversion de l'oxygène en acide carbonique comme il arrive dans toute combustion de charbon ».

C'était dévoiler l'un des profonds mystères de la nature. Rien n'a été fait de plus grand en physiologie.

Applications de l'oxygène. — La *lumière Drummond* et les hautes températures qu'on obtient avec le *chalumeau oxyhydrique*, entretenu par l'hydrogène ou le gaz d'éclairage et l'oxygène, ont été déjà signalées à propos de l'hydrogène (p. 49).

L'oxygène est emprunté à l'air dans une foule d'industries : il permet le grillage des minerais, la préparation de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de la litharge, du blanc de zinc, de la céruse, etc. En médecine, l'oxygène pur est devenu d'un usage journalier : on le donne à respirer aux anémiques chez lesquels il excite l'appétit et dont il arrête les vomissements. On sait combien ce dernier symptôme s'aggrave quelquefois dans la grossesse ; les inhalations d'oxygène font disparaître généralement dans ces cas les nausées et les vomissements incoercibles, de même qu'ils arrêtent ceux qui suivent très souvent l'emploi des anesthésiques. Enfin, d'après Ozanam, l'oxygène serait l'un des meilleurs antidotes de l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique.

Quant à nous, nous pensons qu'on peut considérer les inhalations d'oxygène comme un adjuvant de la médication ordinaire dans les maladies fébriles, et comme l'un des reconstituants les plus énergiques durant la période de convalescence.

On fabrique de l'eau chargée d'oxygène sous pression, comme on charge les eaux gazeuses d'acide carbonique. Cette eau oxygénée jouirait de la propriété d'exciter l'estomac et la digestion et de combattre la polydypsie. Elle paraît avoir été dans quelques cas employée utilement contre les nausées, les embarras gastriques, les troubles dyspeptiques.

Enfin, l'on fait respirer avec avantage les anémiques et les phthisiques

dans l'air comprimé où l'oxygène se trouve non plus à $\frac{1}{5}$, mais à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ d'atmosphère. Je pense que l'on pourrait plus facilement atteindre le même résultat en faisant séjourner les malades dans de l'air artificiellement mélangé d'un quart ou d'un cinquième d'oxygène pur qu'on peut se procurer facilement aujourd'hui enfermé sous pression dans des vases métalliques très résistants.

L'oxygène sous haute pression se comporte comme un poison tétanique pour les animaux supérieurs. Un moineau meurt avec des accidents convulsifs et un abaissement de température notable dans l'oxygène comprimé à 4 ou 5 atmosphères (*P. Bert*).

LE FEU ET LA FLAMME

Le feu, ou l'état d'incandescence des corps, est corrélatif du mouvement vibratoire rapide de leurs molécules, mouvement occasionné lui-même par des causes mécaniques, physiques ou chimiques.

Un aérolithe pierreux rencontre notre atmosphère; il devient incandescent parce qu'une partie de son énergie de translation est transformée en mouvements vibratoires moléculaires sous l'influence du choc du mobile contre les particules de l'air. L'incandescence d'un fil de platine que traverse le courant électrique est aussi un exemple du feu résultant immédiatement d'actions physiques. Mais le plus souvent nous nous procurons le feu par la combustion d'une substance oxydable : huiles grasses ou minérales, bois, charbon, etc. L'analyse a montré que toutes ces substances combustibles usuelles contiennent du carbone et de l'hydrogène, souvent aussi de l'oxygène.

Généralement la lumière est due à la haute température à laquelle sont portés les produits de la combustion.

Elle est rarement obtenue en chauffant directement des corps solides. Toutefois la lumière de Drummond, l'éclairage à l'hydrogène chauffant le platine, et l'éclairage électrique moderne dit par *incandescence* produit l'éclat lumineux par l'échauffement direct de corps solides.

La flamme est une matière gazeuse incandescente résultant de la décomposition des graisses, des huiles, des bois, des hydrocarbures. Sa température et ses propriétés sont fort variables suivant les conditions où elle se produit et les zones ou points que l'on considère.

Pour nous en rendre compte, étudions la flamme d'une chandelle ou d'une bougie (fig. 21). Il est facile de montrer d'abord que la température de ses diverses parties est fort dissemblable et varie depuis 100 degrés et au-dessous jusqu'à 2000 degrés. Voici, en effet, un fil fin de silice que je place à diverses hauteurs dans cette flamme de bougie qu'il coupe

en son milieu. Les bords de la flamme le portent au rouge blanc sur les côtés, tandis qu'il reste sombre au-dessus de la mèche. Je relève peu à peu ce fil et j'arrive à l'extrémité du cône le plus lumineux, je le dépasse même un peu. Aussitôt le fil se courbe, et fond même s'il est assez fin : il faut donc qu'en ce point D la flamme arrive à près de 1500 degrés, température de fusion de la silice. Je puis rendre le phénomène plus frappant peut-être, en plaçant au travers de cette flamme une allumette de bois blanc. Elle roussit et se carbonise sur les bords, tandis que le milieu reste presque inaltéré. Il y a donc dans la flamme des régions à température et à éclat très variable.

En effet, si l'on examine attentivement la flamme d'une bougie (fig. 21), on y distingue facilement trois zones : l'une centrale, obscure, B, où se dégagent abondamment les gaz combustibles et de l'eau dus à la décomposition des corps gras. Cette partie est relativement froide, car les gaz n'y sont pas encore brûlés. Autour de ce cône obscur est un cône très lumineux C, celui qui donne à la flamme ses propriétés éclairantes. Là, les gaz combustibles, mélangés à l'air en quantité suffisante, sont portés à une haute température qui les polymérise d'abord, puis les détruit en mettant en liberté leur hydrogène et leur carbone. C'est ce carbone infiniment divisé et très chaud qui donne à la flamme son principal éclat.

La partie D, qui entoure le cône intérieur lumineux C, est peu éclairante, mais très chaude. Le carbone porté dans le cône C à une température suffisante pour se vaporiser en partie, se mélange en D avec un excès d'air déjà chauffé par son contact avec les parties basses de la flamme ; de sorte que c'est à l'extrémité de ce cône que la température est la plus élevée, comme je l'ai montré tout à l'heure par l'expérience du fil de silice. Mais il faut bien savoir qu'autour de ce cône externe D, et en particulier de son extrémité, s'élancent des filets de gaz ou d'air très chauds, qui vont souvent à une grande distance, allumer les matières combustibles placées souvent fort loin. C'est ainsi que s'expliquent les incendies qui se propagent, par exemple dans les théâtres grâce aux feux de la rampe, à des distances où les gaz de la combustion paraissent jouir d'une température moyenne très supportable.

La base du cône lumineux de la flamme de la bougie forme une sorte de cupule bleuâtre A, peu éclairante, mais très chaude, où un excès d'air brûle l'oxyde de carbone et le gaz des marais produits par la décomposition du corps gras.

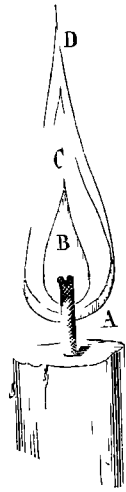


Fig. 21. — Flamme d'une bougie.

J'ai dit qu'au centre de la flamme de cette bougie allumée se dégagent sans cesse des gaz *combustibles relativement froids*. Je puis vous le montrer par une jolie expérience que l'on doit à Nicklès (fig. 22). Elle consiste à aspirer dans le cône obscur intérieur les gaz qui

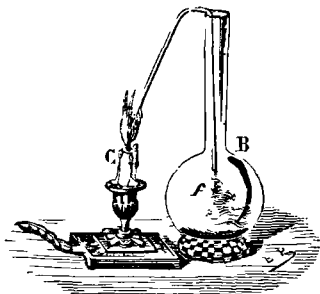


Fig. 22. — Décantation des gaz d'une flamme.

s'échappent de la mèche. Au moyen d'un petit siphon de verre, je soustrais et décante dans ce petit ballon les gaz de la flamme. Lorsque je juge que le ballon est suffisamment plein, je présente son ouverture à une bougie qui enflamme les vapeurs combustibles que j'avais ainsi siphonnées. Qui de nous n'a répété la vieille expérience de la chandelle rallumée de Boerhaave? Éteignez une chandelle; les gaz qu'elle émettait en brûlant montent maintenant en un long filet de

fumée : approchez alors tout en haut une allumette, et la flamme se transmettant de haut en bas, rallumera la chandelle à distance.

Nous disions aussi que l'éclat de la flamme était surtout dû aux particules de charbon qui se trouvent dispersées dans le cône C moyen (fig. 21). Il suffira pour les démontrer de refroidir suffisamment cette

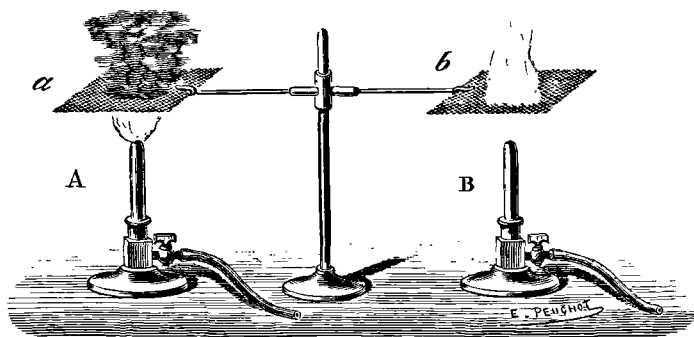


Fig. 23. — Action des toiles métalliques sur les flammes.

partie de la flamme pour empêcher combustion de ces gaz et les isoler. J'obtiens ce résultat au moyen de cette toile métallique (fig. 23, A) avec laquelle j'écrase à moitié la flamme; la toile *a* laisse bien passer les gaz, mais elle les refroidit assez par sa conductibilité pour qu'ils ne s'enflamment plus. Voyez dès lors le charbon produire au-dessus de la toile métallique cette trainée noire fuligineuse que je puis recueillir et fixer sur une plaque de verre ou de porcelaine blanche. Du côté B, au contraire, j'enflamme les gaz *au-dessus* de la toile; elle les refroidit au

point que la flamme ne se rallume pas au-dessous, et ne se communique pas jusqu'au bec d'où ces gaz proviennent.

Par ses gaz combustibles, l'intérieur d'une flamme est donc réductrice, c'est-à-dire avide d'oxygène; les gaz extérieurs mêlés d'un excès d'air sont oxydants. C'est sur cette observation qu'est fondé l'emploi du chalumeau. C'est un tube (fig. 24) qui permet d'insuffler la flamme sur les matières que l'on veut porter à haute température. Ces matières, placées au bout d'un fil de platine ou dans une cupule de charbon, sont portées tantôt dans les parties externes et antérieures *c* du dard qui les oxyde, tantôt dans la partie interne *a* qui les réduit. De cette oxydation et de cette réduction dérivent, en présence de

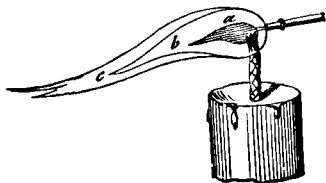
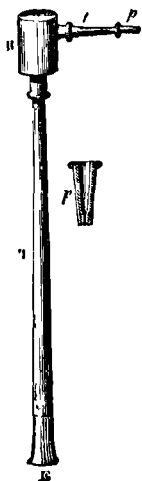


Fig. 24. — T, chalumeau; p, ajutage de platine qui le termine et qui permet d'insuffler l'air dans la flamme de la bougie en soufflant par E.

divers réactifs appropriés (borax, sels de phosphore, cyanures, etc.), l'apparition de matières colorées ou de métaux revivifiés qui font reconnaître la nature du produit examiné.

Que ce soit du charbon, ou toute autre substance solide, *l'éclat* résulte de l'incandescence d'un corps non gazeux. Toute flamme qui ne contient que des gaz peut être très chaude, mais n'éclaire pas ⁽¹⁾. Toute flamme qui contient des corps solides, même incombustibles, est très éclairante.

Voici une flamme d'hydrogène pur; elle est à peine visible. J'y introduis un fil de platine (fig. 25). La température est telle que le fil fond en boule à son extrémité (2024 degrés d'après Bunsen). En même temps apparaissent aussi

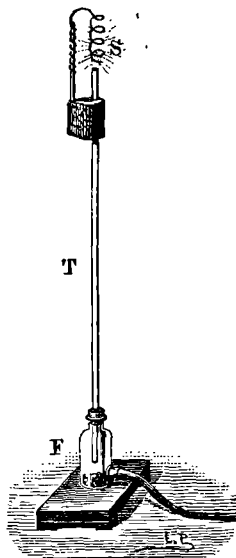


Fig. 25.
Influence des corps solides sur l'éclat des flammes.

(1) Il faut observer cependant que, si les gaz sont comprimés et très chauds, leur température peut être telle qu'ils prennent aussi de l'éclat. Ainsi Frankland a montré que la flamme de l'hydrogène brûlé par de l'oxygène sous la pression de 10 atmosphères produit un grand éclat.

l'éclat et la lumière. Un fil d'amiante produirait le même effet. Le *bec de Bunsen* de nos laboratoires reçoit le gaz combustible par son centre ; l'air extérieur pénètre par la périphérie à la base du bec, et forme avec le gaz d'éclairage un mélange homogène combustible. Le charbon et l'hydrogène de ce gaz sont ainsi parfaitement brûlés dans la flamme qui reste bleuâtre et sans éclat. Mais diminuons l'arrivée de l'air grâce à la virole inférieure, et les particules de charbon non complètement brûlées apparaîtront aussitôt dans la flamme et la rendront éclairante et même fuligineuse.

La *couleur* des flammes est due, comme on le sait depuis Wollaston et Fraunhofer, aux vibrations spécifiques des diverses molécules qui s'y trouvent volatilisées. Introduisons dans la flamme un fil de platine imprégné d'un sel volatil de sodium, elle prendra la couleur jaune caractéristique de ce corps ; elle deviendra violacée avec le chlorure de potassium, verdâtre avec celui de baryum, etc.... Ces couleurs analysées elles-mêmes au spectroscope nous permettront de reconnaître la nature de l'élément métallique qui vibre dans la flamme. Nous y reviendrons avec détail (Voir *Leçon XXXII*).

La *chaleur* de la flamme dépend de la nature des corps qui brûlent et de la quantité relative du combustible qui s'unit à l'oxygène. Or cette quantité est réglée, grâce au phénomène de la dissociation, par la température même. Une flamme d'oxyde de carbone brûlant dans l'oxygène arrive à 3000 degrés, mais la dissociation de l'acide carbonique qui se forme est telle à cette haute température que les deux tiers du gaz oxydable échappent à la combustion. Qu'on dilue l'oxygène avec de l'azote, la température s'abaissera vers 2000 degrés et la moitié seulement de l'oxyde de carbone s'unira à l'oxygène.

Dans la flamme d'une bougie, d'un bec de gaz, etc., les produits gazeux CO_2 , CO , H_2O , C_2H_4 , CH_4 , etc., sont donc partiellement dissociés et s'échappent dans l'atmosphère. Une bougie, un bec de gaz qui brûlent dans un appartement, répandent donc autour d'eux à dose variable non seulement l'acide carbonique qui est délétère, mais l'oxyde de carbone, l'acétylène, le cyanogène même, qui sont vénéneux à dose un peu forte.

Nous avons vu plus haut que dans une flamme partiellement écrasée par une toile métallique, les gaz combustibles sont assez refroidis par la conductibilité du métal pour qu'ils ne s'enflamment plus au delà de la toile. Telle est l'observation première que H. Davy sut utiliser et appliquer à la construction de sa *lampe de sûreté* (fig. 26 droite), employée aujourd'hui dans les mines de charbon du monde entier.

L'appareil de Davy a subi des modifications et des perfectionnements nombreux ; mais, vous le voyez, c'est toujours une lampe à huile qui

brûle dans un milieu séparé de l'air extérieur par une toile métallique (fig. 26). Que le milieu où travaille le mineur vienne à contenir du grisou combustible, le gaz pénétrera par les mailles de la toile jusqu'à la flamme de la lampe et s'y allumera. Mais sa combustion ne pourra se transmettre au dehors; un feu bleuâtre, vacillant à l'intérieur de l'enveloppe métallique, avertira le mineur de la présence des gaz dangereux. S'ils sont trop abondants, leurs produits de combustion éteindront même la lampe. Un perfectionnement spécial, un fil de platine tordu en spirale et suspendu au-dessus de la mèche,

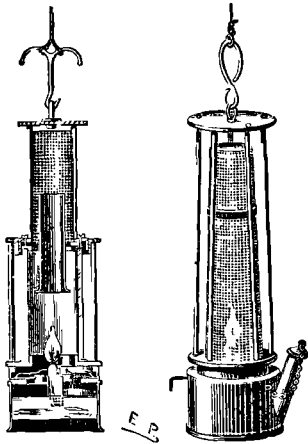


Fig. 26.

A droite, lampe de Davy.

A gauche, la même perfectionnée par Combes, avec sa cheminée de verre.

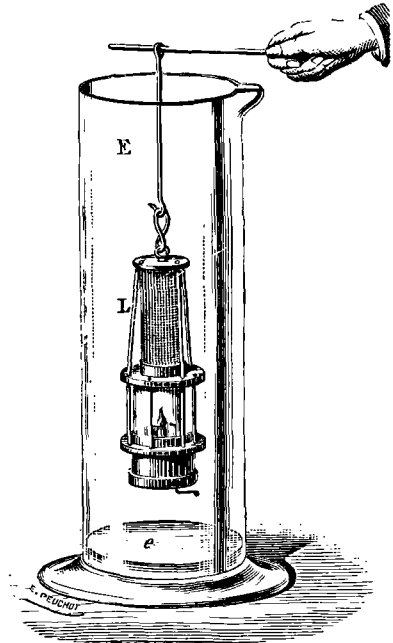


Fig. 27. — Lampe de Davy plongée, comme démonstration, dans un mélange tombant de vapeurs d'éther et d'air. Elle s'éteint sans que le mélange gazeux extérieur s'enflamme.

reste seul incandescent grâce à l'arrivée incessante du grisou qui traverse l'enveloppe de toile métallique, et permet encore au mineur de se diriger à travers les galeries dangereuses.

La lampe de Davy fut une bienfaisante invention. Et cependant grâce aux imprudences et aux hasards inévitables, les statistiques de la Grande-Bretagne établissent que de 1850 à 1880 il y a eu dans les seules mines de charbon de ce pays 8466 morts et plus de 50 000 blessés par les coups de grisou! Par ces chiffres on peut juger de ce qu'il adviendrait sans l'heureuse découverte de l'illustre chimiste anglais.

SIXIÈME LEÇON

L'EAU. — PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR LES SOLUTIONS

Historique. — Depuis l'observation rapportée par Paracelse, vers 1626, et certainement antérieure à lui, du dégagement d'un corps aérien lorsque l'on mêle de l'huile de vitriol, de l'eau et de la limaille de fer, Mayow, Boyle et d'autres savants avaient répété et varié cette expérience, mais il faut, pour apprendre quelque chose de plus au sujet de cet *air* singulier, arriver à l'année 1700 où Nicolas Lemery observa que la *vapeur* qui s'élève d'un tel mélange s'enflamme et *se tient allumée comme un flambeau au haut du cou du matras*. Après lui divers observateurs, Macquer et de La Methrie d'abord (1776), Varlère, Priestley (1777), et surtout Cavendish, étudièrent l'*air inflammable* (l'hydrogène actuel) et observèrent la production de l'eau lorsque ce gaz brûle dans l'air ordinaire.

Tel était l'état de la question lorsque, à la suite de ses expériences sur la composition de l'air et sur la réduction par l'hydrogène des oxydes métalliques, Lavoisier démontra que l'eau est le seul et unique produit de l'union de l'hydrogène (qu'il considérait déjà comme un élément), avec l'oxygène qu'il avait extrait de l'air en 1777. Le 24 juin 1783, avec l'aide de Laplace, il enflamma et entretenit la combustion d'un jet d'hydrogène sec dans une cloche placée sur le mercure et contenant de l'oxygène pur et sec continuellement renouvelé. Il obtint ainsi un peu moins de 5 gros (20 grammes) d'*eau pure sans aucun autre résidu*.

C'est dans les premiers mois de l'an 1784 que Lavoisier et Meusnier refirent cette célèbre expérience et sa contre-épreuve. Ils montrèrent que réciproquement l'eau se décompose, en présence du fer chauffé au rouge, en *hydrogène* qui se dégage et en *oxygène* qui se combine au fer pour former de l'oxyde magnétique. La somme des poids d'hydrogène et d'oxygène formés était environ égale au poids de l'eau disparue. Cette expérience permettait en outre de déterminer dans quels rapports en poids s'unissaient les deux gaz. Ils trouvèrent 86^{gr},9 d'oxygène et 13^{gr},1 d'hydrogène. Lavoisier venait donc de fixer définitivement par la synthèse et par l'analyse la nature de l'eau. Il la déclara formée de deux corps élémentaires : l'*air inflammable* (hydrogène) et l'*air vital* (oxygène) unis avec perte de calorique.

Ces idées sur la composition de l'eau et sur la cause de la combustion et du feu soulevèrent la plus vive opposition. Guyton de Morveau, Berthollet, Fourcroy, et parmi les savants étrangers, Priestley, Cavendish,

Scheele lui-même, ne se décidèrent pas ou que bien lentement à sacrifier la vieille doctrine du phlogistique. En se prononçant contre Lavoisier, Fourcroy déclare qu'il « entend ainsi résister non aux découvertes, c'est-à-dire au progrès, mais au renversement total de « l'ancien ordre d'idées (1) ».

Composition exacte de l'eau. — Aujourd'hui nous savons par une série de recherches très exactes que l'eau est composée de 2 volumes d'hydrogène unis à 1 volume d'oxygène; et qu'en poids, 1 partie d'hydrogène se combine à 8 parties d'oxygène. Cette composition fondamentale a été démontrée par un ensemble de méthodes *synthétiques* et *analytiques*.

Méthodes synthétiques. —

(a) *Composition en volumes.* — La composition exacte de l'eau, en volumes, fut définitivement établie en 1805 par Gay-Lussac et de Humboldt, qui prouvèrent, au moyen de l'*eudiomètre*, que l'eau contient exactement 2 volumes d'hydrogène unis à 1 volume d'oxygène.

L'eudiomètre (fig. 28) est un tube de verre résistant traversé par deux boutons ou par deux fils métalliques qui permettent de faire éclater une étincelle électrique à l'intérieur de l'instrument. Plaçons dans ce tube 100 vol. d'hydrogène et 100 d'oxygène, et faisons passer l'étincelle. L'hydrogène s'unira à l'oxygène, il se fera de l'eau et l'expérience montrera qu'il reste 50 volumes d'un résidu uniquement formé d'oxygène. L'eau s'est donc produite par l'union de 100 volumes d'hydrogène à 50 volumes d'oxygène ou de 2 volumes du premier à 1 volume du second. La formule H^2O est la traduction en symboles chimiques de cette remarquable relation.

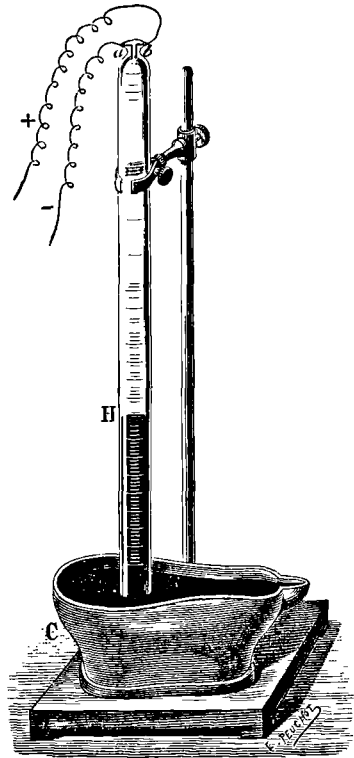


Fig. 28. — Eudiomètre modifié par Ribau. Les deux fils métalliques *a* et *b* traversent le bouton de verre plein du haut de l'appareil, et permettent à l'étincelle d'éclater entre leurs deux extrémités qui affleurent, à l'intérieur, à la surface du verre.

(1) On voit comment Fourcroy entendait le *progrès*. Ce fut quelques années après, ce même Fourcroy qui laissa, sans une parole de défense ou de protestation, tomber la tête du grand homme sur l'échafaud dressé par Dupin et Fouquier-Tinville.

(b) *Composition en poids.* — Les expériences de Priestley, et surtout celles de Lavoisier, avaient montré que les *chaux* ou oxydes des métaux ordinaires passent facilement à l'état métallique au contact de l'hydrogène qui leur emprunte leur oxygène pour former de l'eau. De cette observation Berzélius déduisit le principe d'une méthode que J.-B. Dumas appliqua en 1843 à l'étude très précise de la composition de l'eau.

Dans un ballon de verre à deux tubulures C (fig. 29), Dumas introduit un poids exactement connu d'oxyde de cuivre sec, qu'il chauffe au rouge obscur. Sur cet oxyde il fait passer un courant d'hydrogène produit en Z et préalablement purifié dans une série de tubes *t*, *t'*, *t''* contenant

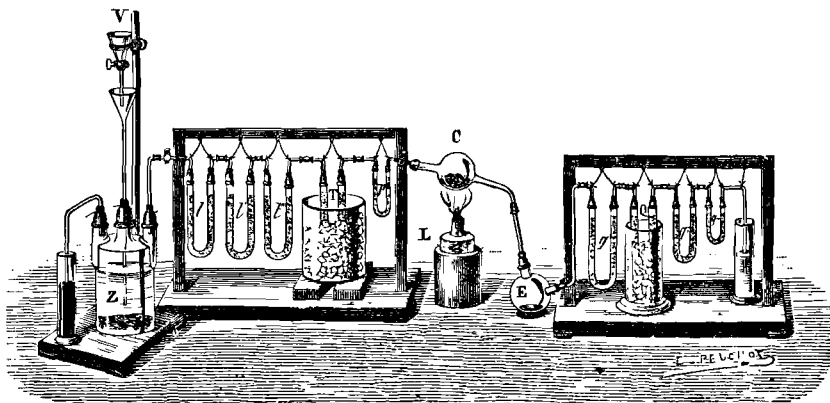


Fig. 29. — Détermination de la composition exacte de l'eau par synthèse. (Méthode de J.-B. Dumas.)

successivement de la ponce imprégnée d'azotate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse caustique, qui enlèvent les hydrogènes sulfuré, phosphoré, arsénié et silicié que peut contenir l'hydrogène préparé avec le zinc et l'acide sulfurique en Z. Un dernier tube T entouré de glace contient de l'anhydride phosphorique et permet de sécher exactement ce gaz. L'hydrogène arrivant en C enlève l'oxygène à l'oxyde de cuivre que l'on chauffe grâce à la lampe L et forme ainsi de l'eau qui vient se condenser en partie dans un second ballon E pesé d'avance, et dans une série de tubes *q*, *Q*, *q'*, de poids connus, remplis de ponce sulfurique. L'augmentation de poids de ces tubes et du ballon E donne celui de l'eau qui s'est formée. La diminution de poids du ballon C donne le poids d'oxygène perdu par l'oxyde de cuivre. La différence entre les poids de l'eau et de l'oxygène donne le poids de l'hydrogène correspondant.

A l'aide de cette méthode, Dumas put établir que l'eau renferme exactement en poids :

	Pour 100 parties.	Pour 18 ou le poids moléculaire de l'eau.
Oxygène.	88.89	16
Hydrogène.	11.11	2
	<hr/> 190.00	<hr/> 18

Méthodes analytiques. — (a) *Composition en volumes.* —

On peut, dans le voltamètre, décomposer l'eau par la pile : si l'on évite la polarisation des électrodes, dès que les liqueurs sont saturées des gaz qui se produisent, il se dégage au pôle négatif exactement un volume d'hydrogène double de celui de l'oxygène mis en liberté au pôle positif.

(b) *Composition en poids.* — La méthode de Lavoisier et Meusnier citée (p. 69) comporte une très grande précision.

On peut placer dans une nacelle, ou dans un tube de porcelaine, un poids connu de fer; faire passer au rouge un courant de vapeur d'eau; recueillir et mesurer l'hydrogène formé, enfin peser de nouveau le fer; l'augmentation de son poids donnera la quantité d'oxygène fixée. L'on obtiendra, par cette méthode, à la fois le poids des deux éléments. On retrouve exactement les nombres de l'expérience de Dumas.

Propriétés physiques de l'eau. — L'eau pure est dénuée d'odeur et de goût, ou plutôt son goût devient inappréciable par la continuité et la répétition de son impression.

Vue en masse, l'eau est colorée d'une teinte bleue légèrement verdâtre; c'est la couleur des mers, des lacs, des glaciers.

Suivant la température, elle se présente à l'état solide, liquide ou gazeux. La glace, la neige, le givre sont les diverses formes naturelles de l'eau soli-

diffiée par le froid. Mais quelle que soit cette apparence extérieure, l'eau solide se liquéfie à une température constante qu'on a choisie comme zéro du thermomètre centigrade.

L'eau cristallise en prismes hexagonaux étoilés, très élégants, dont quelques formes sont ici représentés (fig. 30).

Le point de congélation de l'eau s'abaisse si l'on augmente la pression. Chaque atmosphère le fait tomber de $\frac{1}{113}$ de degré. La glace doit donc se fondre lorsqu'on la comprime et se recongeler ensuite. De là la propriété des glaciers de se mouler sur les obstacles sur lesquels ils pèsent

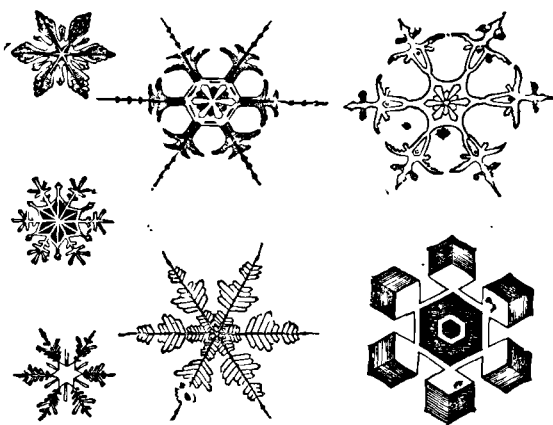


Fig. 30. — Cristaux de neige et de glace.

fortement et se compriment par leur propre poids. L'eau sous la pression d'une atmosphère se réduit de 47 cent-millièmes de son volume.

La glace, en passant de 0 degré *glace* à 0 degré *eau liquide*, se contracte des 80 millièmes de son volume. La densité de la glace à 0 degré est de 0,918 ; celle de l'eau à 0 degré est de 0,99987. Elle continue à se contracter ainsi jusqu'à + 4 degrés centigrades, température où elle possède son maximum de densité. On a pris cette densité pour unité. Un décimètre cube d'eau à + 4 degrés pèse 1 kilogramme. A partir de + 4 degrés, l'eau se dilate à mesure qu'elle se réchauffe. Ces faits expliquent pourquoi la glace nage dans son eau de fusion et pourquoi dans les fleuves et les lacs la congélation se produit à la surface, alors que la profondeur reste liquide et à une température supportable pour les êtres qui l'habitent. Dans l'eau salée, dans l'eau de mer, les choses se passent un peu différemment. Les sondages de l'Atlantique ont donné les températures suivantes, variables avec l'approfondissement :

à 585 mètres, 5° ; à 800 mètres, 4° ; à 3000 mètres, 2°

et 0 degré dans les grands fonds, même sous l'équateur.

L'eau de mer ne jouit donc pas d'un maximum de densité à + 4 degrés. Elle est plus pesante à - 2 degrés qu'à 0 degré et surtout qu'à + 4 degrés. Elle se congèle à - 2°,5.

La glace, comme l'eau liquide, tend à se volatiliser à toute température. Voici quelques chiffres relatifs aux tensions de vapeur de la glace et de l'eau liquide :

Tensions de la vapeur d'eau

TEMPÉRATURES	TENSION en millim. mercure	TEMPÉRATURES	TENSION en millim. mercure	TEMPÉRATURES	TENSIONS en atmosphères
- 30°	0,39	30°	31,6	110°	1 ^m ,40
- 20	0,84	40	55	120	1,96
- 10	2,1	50	92	130	2,67
0	4,60	60	148	140	3,57
5	6,5	70	232	150	4,7
10	9,16	80	354	160	6,1
15	12,7	90	525,4	180	9,9
20	17,4	100	760	200	15,4

La chaleur spécifique de l'eau liquide a été prise pour unité. Elle est supérieure à celle de tous les autres corps ; elle est 30 fois aussi grande que celle du mercure. La chaleur latente de fusion de la glace est de 79 calories par kilogramme.

La chaleur latente de vaporisation de l'eau est aussi très élevée, elle

est de 537 calories par kilogramme (9,66 calories par molécule, soit 18 grammes).

Ces chaleurs *spécifique* et *latente* considérables de l'eau ont pour résultat, entre autres conséquences, les lentes variations de la température de l'air à la surface du globe. Les expériences de Tyndall ont démontré de plus que la vapeur d'eau est très difficilement perméable à la chaleur diffuse. Par sa présence dans l'atmosphère, cette vapeur, même dissoute dans l'air en faible quantité, empêche les refroidissements brusques dus au rayonnement de la surface du sol.

La température invariable d'ébullition de l'eau, sous la pression de 760 millimètres de mercure, a été choisie comme 100° degré du thermomètre centigrade (80 degrés échelle *Réaumur*; 210 degrés *Fahrenheit*). A Barèges, à 1269 mètres d'altitude, l'eau entre en ébullition à 92°⁰,8; à l'hospice du Saint-Gothard (2075 m.) à 92°⁰,1. Les sels dissous élèvent son point d'ébullition : saturée de sel marin, l'eau bout à 108 degrés; saturée de chlorure de calcium, elle bout à 180 degrés.

La densité de la vapeur d'eau sous la pression de 760 millimètres est de 0,623, celle de l'air étant 1. Un litre (calculée à 0 degré et 760 mm. de pression) pèse 0^{gr},806. Elle occupe à 100 degrés 1700 fois le volume de l'eau liquide.

Le spectre de l'eau en vapeur est caractérisé par 5 groupes de bandes d'absorption dans le rouge et dans le jaune.

L'eau liquide est fort peu conductrice de la chaleur : elle ne l'est pas de l'électricité lorsqu'elle est *parfaitement* pure.

Propriétés chimiques. — La chaleur paraît décomposer déjà sensiblement l'eau vers 1000 degrés (*Deville*). Cette tension de décomposition augmente avec la température; vers 1800 à 1900 degrés elle est de 0,5, c'est-à-dire que la moitié de la vapeur d'eau est dissociée en hydrogène et oxygène. La figure 31 (p. 74) indique le dispositif et donne, par sa légende, les renseignements nécessaires sur la célèbre expérience de H. Sainte-Claire Deville.

Certains métalloïdes décomposent l'eau à froid, d'autres à chaud.

Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'eau. A froid, sous l'influence de la lumière solaire, il se dégage de l'oxygène et il se fait des acides chlorhydrique et bromhydrique. Le soufre décompose l'eau lentement à 100 degrés. Le carbone au rouge s'empare de son oxygène :



Cette réaction, en apparence contraire au principe du *travail maximum*, peut s'expliquer par un commencement de dissociation de la vapeur d'eau à des températures un peu supérieures à 900 degrés.

Nous avons vu que certains métaux décomposaient l'eau à froid (*po-*

tassium, sodium), d'autres au rouge (*fer, manganèse*); d'autres ne la décomposent pas sensiblement ou n'agissent que par dissociation aux très hautes températures (*aluminium, cuivre, platine*).

Tantôt l'eau s'unit directement aux corps composés en conservant, pour ainsi dire, sa constitution propre et son identité; tantôt ses éléments se disjoignent au sein de la molécule; tantôt, enfin, l'eau réagit

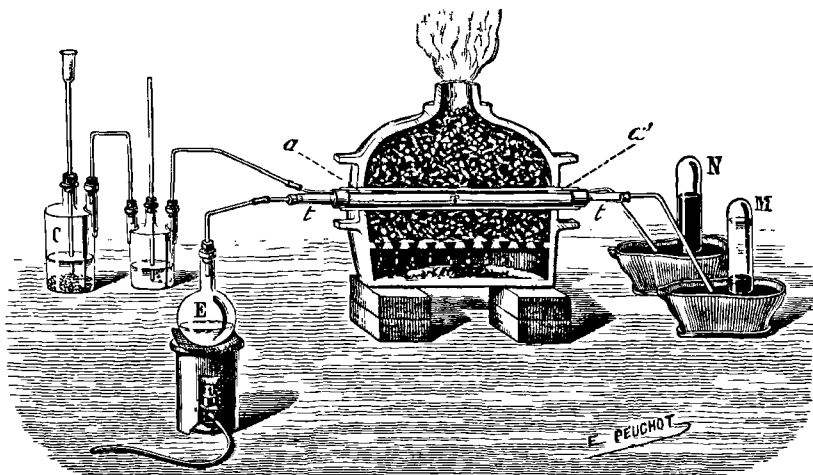


Fig. 51. — Dissociation de la vapeur d'eau, par H. Sainte-Claire Deville.

tt, tube poreux de bi-cuit de porcelaine dégourdie contenu dans un autre tube *T* de porcelaine verni à l'intérieur et imperméable. — *E*, ballon fournissant la vapeur d'eau qui passe en *tt*. — *C*, flacon donnant un rapide courant d'acide carbonique qui traverse l'espace annulaire compris entre les deux tubes *tt* et *T*. — *M*, éprouvette à oxygène. — *N*, éprouvette à hydrogène pouvant contenir aussi un peu d'oxyde de carbone dû à la réduction de l'acide carbonique. Lorsque la vapeur d'eau traverse au rouge vif le tube *tt*, elle est décomposée partiellement et grâce à la diffusion plus rapide de l'hydrogène, et à l'entraînement immédiat par CO^2 , les deux gaz O et H se recueillent en *M* et en *N*.

en se décomposant entièrement et perdant tout ou partie de son oxygène ou de son hydrogène.

L'eau qui s'unit à certains sels anhydres, et en général l'eau de cristallisation, est un exemple du premier mode de combinaison. L'affinité de l'eau de cristallisation pour la partie anhydre du sel dans le sulfate de soude hydraté $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$ ou dans le phosphate de soude hydraté $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}.12\text{H}^2\text{O}$ est si faible que le premier de ces sels perd une partie de son eau de cristallisation dès qu'on le comprime, et que la totalité s'en dissipe à l'état de vapeur à la température ambiante. Quant au phosphate sodique, il perd, exposé à l'air, 5 molécules d'eau et donne le sel $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}.7\text{H}^2\text{O}$, qui se déshydrate ensuite complètement dans le vide sec. Prenons, d'autre part, du sulfate de cuivre hydraté $\text{CuSO}^4.5\text{H}^2\text{O}$. Celui-ci perdra $\frac{4}{5}$ de ses molécules d'eau dans le vide: mais la cinquième

molécule résistera et ne se dégagera que vers 240 degrés. Le *sulfate anhydre* SO^4Cu qui se forme ainsi pourra s'unir de nouveau à une molécule d'eau avec élévation de température notable.

Il faut donc admettre que dans ces sels, et dans les hydrates semblables, l'eau dite de cristallisation est, en réalité, combinée à *des degrés divers*. Aussi, lorsqu'un sel forme plusieurs hydrates, chacun d'eux possède une tension de dissociation fixe pour chaque température, tension qui change brusquement de grandeur dès qu'un nouvel hydrate défini commence à se décomposer.

L'eau peut entrer en combinaison avec divers corps sous d'autres formes plus stables encore.

Voici de la baryte anhydre BaO et de l'acide sulfurique anhydre SO^2 . Je puis combiner à l'un comme à l'autre une molécule d'eau et former de la baryte hydratée $\text{BaO.H}^2\text{O}$, et de l'acide sulfurique hydraté $\text{SO}^2.\text{H}^2\text{O}$. L'union se fait dans les deux cas, avec haute élévation de température, et je devrais porter au rouge la baryte hydratée ou l'acide sulfurique $\text{SO}^2.\text{H}^2\text{O}$ pour en chasser l'eau que je viens d'ajouter. Cette eau est dite *de constitution*. Mais qui ne voit qu'entre ces diverses associations de l'eau dans la molécule : eau dite *de cristallisation*, combinée à des degrés divers dans les deux sulfates, $\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$, et eau dite *de constitution* de l'hydrate de baryte $\text{BaO}, \text{H}^2\text{O}$, ou de l'acide sulfurique $\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$, il n'y a aucune différence définissable ; les uns et les autres pourront perdre leur eau de constitution si l'on élève suffisamment leur température, et dans chaque cas, les quantités de chaleur produites lors de l'hydratation permettront de mesurer approximativement le degré de stabilité de ces combinaisons.

L'eau est le dissolvant d'un très grand nombre de corps gazeux, liquides ou solides.

Elle dissout de chaque gaz un volume qui diminue avec la température, sans qu'on connaisse la loi qui lie ces deux facteurs. Pour un degré thermométrique déterminé, ce volume est *proportionnel* à la pression que la partie non dissoute du gaz exerce sur la solution, c'est-à-dire qu'il croît suivant la loi de Mariotte. Pour une même pression, chaque gaz se dissout suivant son coefficient spécifique de solubilité (*). En présence d'une atmosphère illimitée formée de plusieurs gaz mélangés, l'eau dissout de chacun d'eux proportionnellement à la pression que chaque gaz possède dans le mélange. Par exemple, on verra plus loin que l'air est un mélange d'oxygène et d'azote : or, l'azote existe dans l'air sous une pression de $\frac{4}{5}$ d'atmosphère environ, l'oxygène sous une pres-

(*) Les coefficients de solubilité des gaz sont toujours rapportés aux volumes. Le coefficient de solubilité de l'azote 0,020 signifie qu'un litre d'eau en dissout 20 millièmes de son volume ou 20 centimètres cubes par litre à 0 degré et sous la pression de 1 atmosphère d'azote.

sion de $\frac{1}{5}$ d'atmosphère. Le coefficient de solubilité de l'azote dans l'eau étant de 0,02035, celui de l'oxygène de 0,04114, on doit, d'après la règle ci-dessus, avoir pour le rapport qui mesure la solubilité relative de ces gaz dans l'eau exposée à l'air :

$$0,02035 \times \frac{4}{5} : 0,04114 \times \frac{1}{5} \quad \text{ou} \quad 0,0163 : 0,0082$$

100 volumes de gaz dissous par l'eau abandonnée à l'air seront donc composés de :

Azote.	66.4
Oxygène.	33.6
	100.0

C'est bien ce que démontre l'expérience.

Il est inutile de dire que nous ne parlons ici que de la solubilité des gaz qui ne se combinent pas à l'eau, seuls cas dans lesquels les solubilités augmentent comme les pressions. Il n'en serait pas de même, par exemple, de la solubilité des gaz chlorhydrique ou sulfureux qui s'unissent chimiquement à l'eau ; dans ces cas, la partie de ces gaz qui entre en combinaison avec elle reste indépendante de la pression.

Les solubilités dans l'eau des solides et des liquides sont régies par des lois mal connues. Mais on peut remarquer que : 1° cette solubilité augmente le plus souvent avec la température ; 2° qu'en général les corps très riches en oxygène, tels que les acides, sont solubles dans l'eau ; que les corps qui en sont relativement pauvres, tels que les bases, sont insolubles ou peu solubles : la *potasse*, la *soude*, la *lithine*, la *chaux*, la *baryte* font seules exception. Quant à la solubilité des sels, elle est régie par des lois que nous indiquerons plus loin.

Phénomènes qui accompagnent la dissolution des corps et leur cristallisation dans l'eau. — Abstraction faite de toute action chimique, un corps solide qui se dissout dans l'eau emmagasine de l'énergie sous forme de chaleur qu'il emprunte au milieu ambiant dont, par conséquent, la température s'abaisse.

Les variations de température qui se produisent lors de la solution des sels dans l'eau sont dues à une série de phénomènes successifs ou simultanés. Une partie du sel se dissocie dans l'eau comme si on le soumettait à l'action de la chaleur, et de cette dissociation résulte un abaissement de température. Si elle a lieu sur un sel qui contient de l'eau de cristallisation, la dissociation aura particulièrement pour effet de détacher l'eau, en tout ou en partie, de l'édifice moléculaire. Or l'on a démontré que la chaleur spécifique de l'eau solide de cristallisation est de 0,5 seulement ; pour se liquéfier, l'eau de cristallisation empruntera donc de la chaleur au milieu ambiant et deviendra de ce chef une nouvelle cause de refroidissement. Aussi la solution des sels riches en

eau de cristallisation est-elle généralement accompagnée d'un abaissement notable de température. La fusion de la glace par addition de sel marin ou d'autres sels minéraux coïncide pour la même raison avec un abaissement de température. La capacité spécifique de l'eau pour la chaleur doublant lorsque la glace se change en eau liquide, le mélange avec le sel se refroidit malgré l'action chimique qui peut en résulter.

Voici quelques formules de mélanges réfrigérants souvent usités, avec l'indication du nombre de degrés dont la température s'abaisse au-dessous de celle du milieu ambiant :

Nature des mélanges réfrigérants.		Abaissement en degrés au-dessous de la température ambiante.
Neige ou glace pilée	2	} parties. 15°
Sel marin	1	
Neige ou glace pilée	3	} parties. 30°
Acide sulfurique affaibli de 1/2 vol. d'eau.	2	
Sulfate de soude cristallisé.	8	} parties. 17°
Acide chlorhydrique	5	
Azotate d'ammoniaque	4	} parties. 25°
Eau.	3	

Dans l'industrie ou dans les laboratoires on se sert souvent de ces divers mélanges pour produire des froids artificiels.

Réciproquement lorsque les sels anhydres ou hydratés cristallisent ou se solidifient, ils dégagent de la chaleur. Cette observation a été utilisée pour emmagasiner la chaleur qui se dissipe ensuite lentement au fur et à mesure de la recristallisation du sel (*Chaufferettes à l'acétate de soude*).

Dialyse. — En se dissolvant dans l'eau, les substances solubles passent par une sorte d'état gazeux. Elles jouissent d'une tension de *diffusion spécifique*, comparable à la tension de vapeur des liquides, et se répandent peu à peu dans tout le dissolvant comme le ferait un gaz dans une enceinte vide. Cette tension permet aux corps dissous de transfuser à travers les diverses couches liquides ou les membranes humides, avec une certaine vitesse, variable pour chaque substance, si ces corps trouvent au delà des couches où ils pénètrent, les conditions d'une diffusion continue, c'est-à-dire un liquide approprié où les molécules puissent se détendre. C'est à ce phénomène de passage à travers les septum liquides ou solides immergés qu'on a donné le nom de *dialyse*.

Un *dialyseur* est généralement composé d'un vase dont une paroi est formée par une membrane animale ou par du papier parchemin, et qui plonge dans un autre vase plus large le plus souvent rempli d'eau (fig. 32). On place dans le vase intérieur la solution à dialyser; les substances dissoutes passent de l'intérieur à l'extérieur en traversant, plus ou moins vivement suivant leur *dialysabilité*, la membrane du dia-

lyseur. L'on a remarqué que les substances *crystallisables*, telles que les sels, les acides, le sucre, etc., passent avec rapidité, tandis que les matières non *crystallisables*, les gélées, l'alumine, la silice soluble, l'albumine, etc., substances qu'on a nommées *colloïdes*, ne passent qu'avec une grande lenteur (*Graham*). De là une méthode précieuse pour séparer les colloïdes des cristalloïdes.

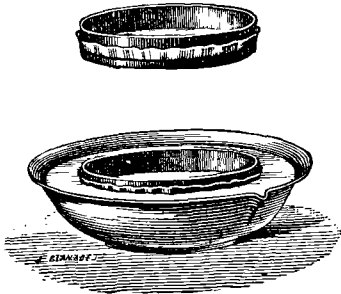


Fig. 52. — Dialyseur de Graham.

Pression osmotique. — Entre les substances dissoutes et le dissolvant existe une force attractive qui a pour effet de maintenir les corps en dissolution, c'est ce qu'on a nommé la *force osmotique*. C'est elle qui fait que la cellule végétale appelle l'eau à travers sa membrane qui possède la remarquable propriété, tant qu'elle est vivante, de laisser passer cette eau sans permettre aux produits dissous de s'échapper inversement au dehors. Si dans une telle cellule, ou dans une cellule artificielle ayant mêmes propriétés⁽¹⁾ et munie d'un tube manométrique on place des solutions de divers corps : sucres, sels, etc., et qu'on plonge le tout dans l'eau, celle-ci pénétrera dans la cellule tant que la pression de la liqueur sur la paroi interne, pression indiquée par le manomètre, n'empêchera pas l'eau de s'introduire. On a établi expérimentalement que cette pression est variable avec chaque température ; mais que pour une même température elle a des valeurs différentes pour chacune des substances dissoutes. La *pression osmotique* mesure donc la puissance d'attraction de chaque corps pour l'eau. Elle est soumise aux lois suivantes qui sont sensiblement celles des corps gazeux :

Les *pressions osmotiques* des corps dissous sont proportionnelles aux concentrations de ces corps. (Loi correspondant à celle de *Boyle* ou de *Mariotte*).

Deux solutions isotoniques (c'est-à-dire ayant même pression osmotique) ont même pression osmotique maximum, même point d'ébullition et même point de congélation.

Enfin on a démontré que la pression osmotique est égale à celle qu'aurait la substance dissoute si, sans changer la concentration, on pouvait la rendre gazeuse à cette température.

⁽¹⁾ Pfeffer l'obtient en plongeant une enveloppe de biscuit de porcelaine dans une solution de sulfate de cuivre, dont s'imprègne le biscuit poreux, puis plongeant le tout dans du ferrocyanure de potassium. Le ferrocyanure de cuivre insoluble qui se forme ainsi et qui bouche les pores du biscuit jouit des propriétés osmotiques des membranes vivantes.

SEPTIÈME LEÇON

LES EAUX POTABLES

Les eaux potables servent à l'alimentation de l'homme et des animaux domestiques.

Tous les peuples se sont préoccupés, avec raison, de la nature des eaux qu'ils destinaient à leur boisson. Le choix de l'emplacement de bien des villes et villages n'a souvent eu d'autre cause que l'existence d'une rivière ou d'une source pouvant fournir une eau agréable, saine et abondante.

CARACTÈRES DES EAUX POTABLES

Qu'elles proviennent de sources, de rivières, de puits, de lacs, etc., les eaux destinées à la boisson et aux besoins de l'homme doivent présenter un ensemble de qualités qui les rendent saines et agréables à boire.

Ces qualités se résument comme suit : *Une eau potable doit être fraîche, limpide, sans odeur, agréable au goût, aérée, légère à l'estomac, imputrescible, apte aux principaux usages domestiques.*

Revenons sur chacun de ces caractères pour les bien définir et expliquer leur signification et leur valeur.

L'eau doit être fraîche. — Entre les limites de 8 à 13 ou 14 degrés, l'eau est fraîche, agréable à boire et désaltérante. A 20 ou 25 degrés, elle est fade, désagréable et ne désaltère plus.

Les eaux seront réputées fraîches si leur température est inférieure à celle de l'air ambiant durant les saisons moyennes de l'année : printemps et automne. A Paris, la moyenne des mois d'avril, mai et juin est de 14 degrés; la moyenne d'août, septembre et octobre est de 15 degrés. L'eau à 15 degrés au printemps, à 16 degrés en automne, n'est plus, à proprement parler, suffisamment fraîche.

La température de l'eau est généralement celle du sol ou de l'air où elle circule. Une eau de fleuve ne peut être fraîche en été, et c'est là une condition doublement défavorable, une eau tiède étant un milieu plus apte au développement des organismes aquatiques. Les eaux de source possèdent la température du sol d'où elles sortent, température qui, dans nos climats, oscille entre 8 et 10 degrés. A Paris, la température du terrain à 10 mètres de profondeur est constante et égale à 10°,8. Il en résulte que tout tuyau placé à 6 ou 7 mètres de profondeur au-dessous de la surface amènera toujours de l'eau suffisamment fraîche.

L'eau doit être limpide. — Toute eau qui n'est pas limpide

doit être rejetée; elle contient des matières terreuses et organiques. Elle exige, au moins, une filtration ou une purification; nous reviendrons plus loin sur ce point important.

Vue en grandes masses, une eau limpide est incolore ou bleu verdâtre. Elle permet de distinguer les détails et les arêtes vives des objets à une grande profondeur (8 à 10 mètres).

Toute eau qui est vert jaunâtre ou jaunâtre n'est pas limpide. On peut s'en assurer en la laissant séjourner quelque temps à la cave dans un long tube effilé par le fond où vont se réunir les matières en suspension que l'on peut alors séparer et étudier (fig. 33).

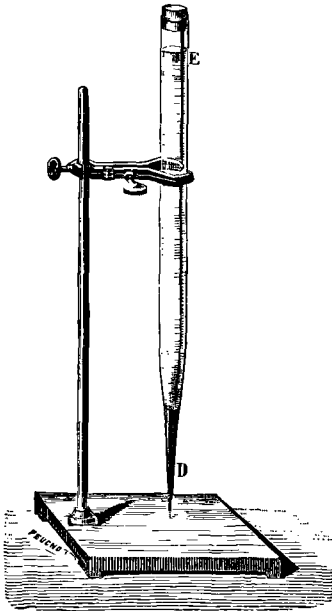


Fig. 33. — Tube à recueillir les matières en suspension dans l'eau.

L'eau doit être sans odeur. — L'odeur des eaux suspectes se développe surtout quand on les chauffe vers 40 à 50 degrés dans un vase de verre ou de porcelaine. Une eau excellente est celle qui ne prend pas d'odeur, même au bout de 10 à 15 jours, lorsqu'on la conserve dans un vase fermé. Il est fort peu d'eaux potables qui, gardées à l'obscurité après avoir subi le contact de la lumière, ne prennent, au bout de quelque temps, une légère odeur de marée ou de croupi. Cette odeur est due à la décomposition des petits organismes que ces eaux contenaient.

L'eau doit être agréable au goût. — L'eau potable possède, en général, une faible saveur que reconnaissent bien les personnes qui ne boivent pas de vin et ne font excès ni de tabac, ni d'épices. Cette saveur doit être légère, agréable, sans fadeur ni goût douceâtre ou saumâtre. On peut se rendre compte du goût fade dont je parle en goûtant de l'eau récemment distillée. Dans une eau, la sensation de légèreté et la saveur qui plaît à la bouche dépendent de l'absence des matières organiques, de l'aération et des matières minérales dissoutes.

L'eau doit être aérée, légère à l'estomac. — L'eau est aérée lorsqu'elle tient en dissolution une certaine quantité d'air.

L'eau potable doit contenir, par litre, de 20 à 55 centimètres cubes de gaz, formés de 50 pour 100 environ d'acide carbonique, le reste étant un mélange d'oxygène et d'azote dans la proportion de 30 à 33 du premier pour 70 à 67 du second. Ces quantités, celles de l'oxygène

surtout, sont plus faibles dans les eaux de source, du moins au moment où elles émergent à la surface.

Les eaux aérées sont *légères*, elles plaisent à l'estomac. Les eaux privées des gaz de l'air, soit à chaud, soit dans le vide, reprennent de la légèreté lorsqu'on les bat ou qu'on les laisse séjourner à l'air, mais même désaérées artificiellement et bouillies, elles se digèrent bien si elles sont exemptes de microbes et de leurs produits.

Une eau naturelle non aérée contient généralement des matières organiques, et doit être suspectée. C'est surtout pour cette cause que les eaux désaérées passent pour indigestes. L'absence d'air est le signe de la présence de matières organiques ou organisées ; ce sont elles, et non le manque d'air, qui rendent les eaux *lourdes à l'estomac*.

L'eau doit être imputrescible. — La putrescibilité de l'eau provient des matières organiques et organisées qu'elle tient en suspension. L'odeur de putridité ou de marécage est un signe que l'eau est mauvaise à consommer. Toutefois on a remarqué, en particulier sur les navires qui conservent leur eau dans des bacs métalliques ou des tonneaux de bois, qu'après avoir été quelquefois détestable, une eau peut redevenir peu à peu bonne à boire. C'est qu'avec le temps, et par l'aération, les microbes et bactéries qui l'habitaient meurent et se déposent définitivement au fond des réservoirs.

Les eaux peuvent d'ailleurs contenir deux catégories de matières organiques. Les unes, solubles ou insolubles, sont à peu près inertes ; les autres sont insolubles et *organisées*. De ces substances, les premières n'offrent généralement pas grands inconvénients par elles-mêmes ; elles contribuent seulement à désaérer les eaux, à les colorer, à les affadir. Les eaux potables d'Arcaillon sont jaunâtres, colorées par de l'humus ; elles n'en sont pas moins assez bien supportées. Il en est de même des *eaux noires* de certains fleuves de l'Amérique du Sud qui, quoique colorées par de la matière organique, sont très estimées. Mais celles qui contiennent des matières *organisées*, celles qui se troublent, puis donnent un dépôt notable lorsqu'on les conserve quelque temps en vase clos, doivent être tenues pour suspectes. Nous reviendrons sur ce point important.

Une eau putrescible, ou contenant des matières organiques, est en général un peu *mousseuse* quand on l'agite dans une bouteille de verre.

L'eau doit être propre aux principaux usages domestiques. — En dehors de leur emploi comme boisson, les principaux usages domestiques des eaux potables sont la *préparation des aliments* et le *savonnage*.

Une eau qui ne conviendrait point à ces deux usages ne pourrait être considérée comme suffisante : elle aurait, en effet, d'autres inconvé-

nients encore au point de vue de son emploi comme eau de boisson, inconvénients dont l'incapacité de l'eau soit à cuire convenablement les légumes, soit à servir au savonnage, est le signe et comme la mesure.

Il existe dans les légumes (pois, haricots, etc.) une sorte de caséine végétale qui, en s'unissant aux sels calcaires, forme avec eux une combinaison insoluble. Les eaux qui durcissent les légumes lors de leur cuisson sont donc trop chargées de sels calcaires. Ce sont, en général, des eaux *séléniteuses* ou trop riches en sulfates ; quelquefois des eaux *nitratées*, comme il arrive dans quelques eaux de puits.

L'eau qui, versée dans une solution de savon, la précipite en grumeaux insolubles, et qui par conséquent est impropre au savonnage, contient un excès de sels, généralement de sels calcaires ou magnésiens ; mais une eau saumâtre ou salée aurait le même défaut. Toute eau qui précipite le savon est le plus souvent impotable parce qu'elle contient un excès de sels ; ils peuvent être d'ailleurs de nature très variable. On ne doit faire d'exception au point de vue de la potabilité que pour quelques eaux minérales bicarbonatées calciques riches en acide carbonique.

Ces deux constatations relatives aux usages domestiques les plus usuels de l'eau potable, la cuisson des légumes et le savonnage, peuvent être faites par tout le monde et sont des signes très suffisants de la potabilité des eaux. Ils n'indiquent rien toutefois relativement à l'existence de microbes plus ou moins nombreux ou nuisibles.

Sels dissous dans les eaux potables. — Les matières minérales que l'on trouve dans la plupart des eaux terrestres peuvent tantôt communiquer à ces eaux des caractères malfaisants, tantôt des propriétés thérapeutiques, tantôt enfin en faire d'excellentes eaux potables. Il est bon d'observer que parmi ces dernières, celles qui ont toujours été reconnues les meilleures contiennent d'une manière constante un certain nombre de sels minéraux réunis dans des proportions peu variables. Il y a déjà dans cette constatation comme un commencement de preuve de l'utilité de ces substances salines. De plus, ainsi que l'a démontré Chossat par ses expériences sur les pigeons, et Boussingault dans ses études sur l'ossification des jeunes animaux, les matières minérales des eaux potables sont réellement assimilées et servent utilement à l'alimentation. L'utilisation des substances salines étant incontestable, du moins pour quelques-unes, il s'agit de déterminer quels sont les sels favorables et dans quelles proportions ils doivent se trouver dans l'eau.

En nous fondant sur la composition des eaux réputées les meilleures à boire, on peut admettre que toute eau potable doit contenir de 0^{gr} 015 à 0^{gr},50 de matières minérales par litre. Elles doivent être composées de 0^{gr},05 à 0^{gr},30 de carbonate de chaux à l'état de bicarbonate :

de 0^{gr},005 à 0^{gr},015 de chlorures alcalins; de 0^{gr},003 à 0^{gr},028 de sulfates alcalins ou terreux; de 0^{gr},015 à 0^{gr},050 de silice ou de silicates. On y trouve généralement aussi une trace d'alumine, de fer et de fluor.

Toutes les fois que les eaux de boisson contiennent trop de carbonate de chaux, elles sont dites *calcaires, incrustantes, crues*; ces eaux ne sont bien supportées par l'estomac que lorsqu'elle sont sursaturées d'acide carbonique. Si les sulfates dominent, elles sont *séléniteuses, douceâtres ou amères*; si ce sont les chlorures, elles sont *saumâtres ou salées*; si ce sont les sels d'alumine, elles ont une *saveur terreuse, fade ou styptique*. Les eaux sont dites *minérales* si l'ensemble ou quelques-uns de leurs sels minéraux dépassent notablement les nombres ci-dessus.

L'acide carbonique des eaux potables maintient en dissolution le carbonate de chaux, sel insoluble sous forme de carbonate neutre, mais qui peut se dissoudre dans l'acide carbonique en excès. Il suffit de chasser par l'ébullition le gaz carbonique dissous, ou faiblement combiné, pour que le calcaire se précipite. En se déposant dans les tuyaux de conduite des eaux le carbonate de chaux forme ces incrustations calcaires qui les envahissent souvent.

L'acide carbonique contenu abondamment dans certaines eaux de table, est, en général, accompagné d'un petit excès de carbonate de chaux, quelquefois d'un peu de carbonate de soude. Grâce à l'excès d'acide carbonique, ces sels n'offrent pas d'inconvénients. L'eau de Saint-Galmier peut être bue à table presque indéfiniment, quoiqu'elle contienne par litre plus d'un gramme de bicarbonates de chaux et de magnésic, et 0^{gr},2 à 0^{gr},07 de bicarbonate de soude. En revanche elle dissout plus de 2 grammes d'acide carbonique au litre.

On a signalé quelquefois des traces de phosphate de chaux dans les eaux; ce sel, dissous par l'acide carbonique, ne peut qu'augmenter les qualités utiles des eaux potables.

Les chlorures et sulfates de potasse ou de soude se rencontrent en faible proportion dans les eaux potables. Passé la dose de 0^{gr},4 à 0^{gr},5 de ces substances par litre, l'eau devient légèrement saumâtre. Ces sels peuvent être quelquefois accompagnés de carbonates alcalins (*eaux de Condillac; du puits de Grenelle*) ou de silicates (*eaux de la Loire*) qui leur impriment, sans inconvénient, une très légère réaction alcaline.

Les sulfates et chlorures de calcium ou de magnésium se rencontrent dans la plupart des eaux potables. Celles qui en contiennent plus de 0^{gr},25 au litre doivent être absolument rejetées. Ces sulfates ont l'inconvénient non seulement d'être d'un goût douceâtre ou amer déplaisant, mais encore de se réduire sous l'influence des matières organiques et de donner ainsi des sulfures et de l'hydrogène sulfuré.

Les eaux qui contiennent plus de 0^{gr},10 par litre de sels de magnésie ne doivent pas être employées comme boisson. Les terrains magnésiens où elles ont coulé paraissent être, en effet, ceux où se développe le mieux l'organisme auquel il est raisonnable d'attribuer l'origine du goitre et du crétinisme, mais les sels de magnésie eux-mêmes ne sauraient être considérés comme la cause déterminante de ces affections.

Les eaux de fleuves, et même de source, peuvent laisser de 0^{gr},006 à 0^{gr},060 d'azotate de potasse par litre. Les eaux de lacs des terrains primitifs et des grès anciens sont les plus appauvries en nitrates. Celles qui sortent du trias, du jurassique, et surtout du crétacé peuvent en contenir davantage (*Boussingault* ; *Bineau*). Les *azotates terreux* se rencontrent, quelquefois abondamment, dans les eaux stagnantes rapprochées des habitations, les eaux de puits par exemple ; mais on peut en trouver dans les meilleures eaux de sources ou de fleuves. A la dose de 0^{gr},060 ils ne présentent nul inconvénient. Ces sels proviennent de l'oxydation des matières organiques azotées sous l'action de ferments spéciaux contenus dans le sol. Lorsque les nitrates sont abondants, ils indiquent la souillure initiale de ces eaux par des matières organiques et des déjections.

Les sels de fer (bicarbonate ferreux ou crénate) existent dans beaucoup d'eaux potables ; leur quantité ne dépasse guère 0^{gr},001 par litre, du moins dans les eaux de fleuve où le bicarbonate de fer dissous est sans cesse en train de se transformer à l'air en peroxyde de fer insoluble qui se dépose.

Même à dose très faible, la présence dans les eaux de l'ammoniaque ou de son carbonate, des sels de plomb, de l'acide arsénieux, doit être réputée dangereuse. Des *traces* de cuivre présentent bien moins d'inconvénients.

EAUX POTABLES DE DIVERSES ORIGINES

(a) **Eau de pluie.** — Cette eau ne constitue pas à proprement parler une bonne eau potable. Recueillie directement, elle ne contient que des traces d'azotate, de carbonate d'ammoniaque, et de sulfate de soude qu'elle a dissous dans l'atmosphère avec quelques chlorures et un peu d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote. Mais la pluie entraîne encore avec elle les poussières de l'air, ses bactéries, et ses innombrables germes de moisissures. Recueillie en citerne, après avoir passé sur le sol ou les toits toujours couverts de poussières contenant des millions de microbes par gramme, elle fermente et doit être conservée plusieurs semaines à l'abri de la lumière avant de devenir potable. L'on doit surtout se garder de boire des eaux de pluies recueillies après être tombées sur des toits où vivent des oiseaux, des pigeons, par exemple, ou sur

ceux qui sont recouverts de plomb, ou même de zinc soudé à la soudure des plombiers; ou encore des eaux ayant séjourné dans des tuyaux de plomb ou des citernes contenant du plomb sous forme de soudures, scellements, etc.; ces eaux peuvent devenir dangereuses à courte ou longue échéance.

L'azote combiné que contiennent les pluies est à l'état d'acide nitrique ou nitreux ou bien sous forme d'ammoniaque. Cette dernière substance augmente dans l'air et la pluie à mesure qu'on se rapproche du sol. Voici quelques chiffres exprimés en milligrammes et rapportés à 1 litre d'eau :

Azote ammoniacal et nitrique des eaux de pluie

	AZOTE ammoniacal	AZOTE nitrique	DATES	AUTEURS
Liebfrauenberg (moy. de 75 pluies)	0,4	»	1853	Boussingault.
Fort la Motte (Lyon)	0,9	1,3	id.	Bineau.
Observatoire (Lyon)	3,6	0,3	id.	Id.
Toulouse (campagne)	0,5	0,5	1855	Filhol.
Toulouse (ville)	3,8	»	id.	Id.
Montsouris (moyenne de 8 ans)	1,8	0,7	1876-84	A. Lévy.
Rothamsted (Angleterre)	»	0,11	»	Lawes et Gilbert.
Caracas (Vénézuéla)	»	2,23	1883	Müntz
Tropiques	1,29	3,5	»	et Marcano (1).
Angleterre (campagne)	0,79	»	»	Angus Smith.
Angleterre (villes)	4,21	»	»	Id.
Glasgow	7,43	»	»	Id.

(1) 2^{me}, 45 l'été, 2^{me}, 02 l'hiver. On voit l'influence des orages.

Le chlore diminue dans l'eau de pluie avec l'altitude. M. Müntz a trouvé en moyenne par litre :

	Chlorure de sodium.
Pic du Midi, altitude 2877 m.	0 ^{me} , 34
Bergerac	2, 50
Joinville-le-Pont	7, 60

Au parc de Montsouris, à Paris, les pluies apportent par hectare et par an, 3^{ks}, 86 d'azote nitrique et 9^{ks}, 30 d'azote ammoniacal (A. Lévy).

(b) **Eau distillée.** — L'eau distillée est aujourd'hui d'un usage fort répandue surtout au bord des bâtiments au long cours.

L'eau de mer puisée au large et purifiée par distillation à l'alambic peut être bue sans inconvénients à la condition d'être aérée et conservée dans des vases de bois ou de métal *exempts de plomb*.

Il faut surtout que toutes les parties de l'appareil distillatoire soient en cuivre, ou en cuivre étamé à l'*étain fin* ⁽¹⁾, et que les caisses où l'on conserve l'eau, soient elles aussi, exemptes de plomb ou de peintures plombifères. Les empoisonnements saturnins ont été autrefois très fréquents à bord, et j'en ai relaté moi-même deux cas mortels arrivés sur le navire norvégien le *Douna-Zogla* en 1885.

(c) **Eaux de source.** — La nature de ces eaux varie beaucoup avec la composition des terrains d'où elles émergent. Celles des sols granitiques laissent un faible résidu, de 0^{gr},015 à 0^{gr},030 par litre. Elles contiennent quelques silicates, des traces de chlorures alcalins, de carbonates alcalins, calcaires, magnésiens et ferreux, ainsi qu'un peu de fluor. Celles qui sortent des terrains jurassique, crétacé, et en général des calcaires stratifiés, sont les meilleures. Elles laissent de 0^{gr},200 à 0^{gr},500 de résidu fixe formé, pour moitié environ, de bicarbonate de chaux. Elles empruntent leur acide carbonique en partie au sol, en partie aux exhalations souterraines; leurs éléments minéraux sont généralement en bonnes proportions. Les sources des terrains gypseux, salés, anthraciteux, tourbeux, pyriteux, ne donnent pas de bonnes eaux potables.

Les eaux de source ont, sur toutes les autres, les avantages d'une température et d'une composition à peu près constantes. Cette température est de 8 à 12° dans nos plaines ou sur nos coteaux. Elles peuvent contenir des azotates lorsqu'elles proviennent de l'infiltration de pluies tombées sur des sols gazonnés riches en matières organiques; ces sels ne peuvent être regardés comme dangereux par eux-mêmes, surtout si leur poids ne dépasse pas 0^{gr},025 à 0^{gr},030 par litre.

Les eaux de puits artésiens sont des eaux de sources artificielles.

(d) **Eaux de rivières et de fleuves.** — Elles ont pour origine, d'une part les eaux de source, de l'autre les eaux de pluie et celles de la fonte des glaces et des neiges. Leur composition varie donc aux diverses saisons, surtout après les grandes pluies ainsi qu'avec les sécheresses prolongées. Leur composition change aussi au fur et à mesure du trajet parcouru par les cours d'eau à la surface du sol. Les eaux de fleuves ont donc une composition assez variable. On a constaté pour l'eau du Rhône que lors de la fonte des neiges son résidu fixe tombe de 0^{gr},18 à 0^{gr},10 par litre.

L'élévation de température active le pouvoir dissolvant des eaux. Le glacement des rivières augmente aussi légèrement la quantité de sels restés dissous. Mais ce qui agit le plus profondément sur la composition des eaux de fleuves, c'est leur trajet à travers les villes ou les campagnes peuplées et cultivées. Là elles se chargent de matières organiques

(1) On appelle *étain fin* l'étain contenant de 998 à 1000 millièmes d'étain. L'étain de Bauca peut contenir jusqu'à 999,5 millièmes d'étain pur.

et de germes innombrables ; elles s'enrichissent en même temps en azotates, sulfates et chlorures ; elles perdent en grande partie leur oxygène et gagnent de l'acide carbonique. Si l'on joint à toutes ces causes de variations et d'infériorité sur les eaux de source, les débordements auxquels peuvent être sujets les fleuves ; l'état bourbeux de leurs eaux dès les moindres pluies ; leurs variations énormes de température de l'été à l'hiver ; leur long trajet à l'air dont elles entraînent les poussières et les nitrates, etc., on voit qu'on ne doit, presque en aucun cas, conseiller à une grande cité l'usage, comme boisson, des eaux de la rivière qui la traverse.

(e) **Eaux de la fonte des neiges, eaux des lacs.** — Ces eaux sont, en général, peu aérées, surtout aux grandes altitudes. Elles ne sont exemptes ni de quelques sels minéraux, ni de matières organiques.

(f) **Eaux de puits.** — Il faut prohiber l'eau de tout puits creusé trop près des habitations : tôt ou tard elles deviennent dangereuses. L'altération constante du sol autour des lieux où vit l'homme a pour conséquence l'altération du sous-sol et des puits. Ces eaux sont à craindre surtout en automne, lorsque les premières pluies venant relever le niveau de la nappe souterraine, les matières organiques croupies, et les organismes qui avaient pullulé dans le sous-sol à moitié desséché, sont abondamment entraînés par les eaux et refluent dans les puits (*Pellenkoffer*). De là souvent des épidémies locales d'origine méconnue.

(g) **Eaux stagnantes d'étangs ou de marais.** — Les eaux formées par la réunion des pluies amassées sur les parties déclives des grands plateaux, les eaux de marais, et en général les eaux stagnantes, sont de mauvaises eaux potables. Qu'elles baignent ou non des végétaux, elles deviennent un terrain favorable au développement des microbes les plus divers et souvent les plus nuisibles. On ne doit les boire qu'après les avoir soumises à l'ébullition ou du moins à une bonne filtration.

(h) **Eaux artificiellement chargées d'acide carbonique.** — Ces eaux, dites quelquefois *eaux de Seltz*, ont deux inconvénients ; d'une part elles sont rarement bien filtrées et épurées ; de l'autre, elles peuvent contenir du plomb emprunté à l'étamage de l'appareil où elles ont été artificiellement chargées d'acide carbonique. On peut s'assurer de la présence de ce métal en faisant passer dans ces eaux légèrement acidulées et portées à l'ébullition un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite des flocons bruns ou noirs de sulfure de plomb.

Voici un tableau de la composition de divers types d'eaux potables :

Analyses de diverses eaux potables de sources, fleuves et puits

(par litre)

	I — Eaux de la fonte de neiges	II — Source Montière près Besançon	III — Source de Fontfroide près Narbonne	IV — Rhin à Strasbourg	V — Rhône à Genève	VI — Loire à Orléans	VII — Garonne à Toulouse	VIII — Seine amont de Paris	IX — Danube amont de Vienne	X — Puits artésien de Grenelle	XI — Puits artésien de Ruesel-Square
GAZ :											
O	»	»	6 ^{cc} 20	7 ^{cc} 4	8 ^{cc} 0	7 ^{cc} 0	7 ^{cc} 9	3 ^{cc} 9	»	3 ^{cc} 6	»
Az	»	»	15,4	15,9	18,4	13,2	15,7	12,0	»	13,0	»
CO ²	»	»	2,02	7,6	8,4	1,8	17,0	16,2	»	1,5	32,3
MAT. FIXES.											
Ca	0 ^{gr} 007	0 ^{gr} 105	0 ^{gr} 101	0 ^{gr} 059	0 ^{gr} 045	0 ^{gr} 019	0 ^{gr} 026	0 ^{gr} 074	0 ^{gr} 034	0 ^{gr} 027	0 ^{gr} 013
Mg	»	0,001	0,006	0,001	0,003	0,002	0,001	0,005	0,007	0,004	0,003
Na	»	0,003	0,020	0,005	0,003	0,009	0,006	0,007	»	»	0,176
K	»	0,001	»	»	»	»	0,003	0,002	»	0,024	0,075
Al ² O ³	»	0,004	0,001	0,003	0,004	0,007	»	0,003	»	»	0,004
Fe ² O ³	»	»	0,002	0,006	»	0,006	0,003	0,002	0,002	»	»
CO ³	0,007	0,154	0,288	0,085	0,051	0,042	0,045	0,102	0,061	0,061	0,319
SO ⁴	»	0,004	0,046	0,020	0,043	0,002	0,008	0,022	0,031	0,007	0,182
Cl	0,005	0,002	0,010	0,001	0,001	0,003	0,002	0,007	0,002	0,005	0,111
SiO ³	trace	0,023	0,006	0,049	0,024	0,041	0,040	0,024	0,005	0,006	0,112
Az O ⁵	»	0,010	trace	0,004	0,009	»	»	»	»	»	»
PO ⁴	»	»	0,0004	»	»	»	»	»	»	»	trace
Mat. organ.	»	»	trace	»	»	»	»	»	»	0,002	0,011
RÉSIDU FIXE.	0 ^{gr} 019	0 ^{gr} 307	0 ^{gr} 344	0 ^{gr} 232	0 ^{gr} 182	0 ^{gr} 135	0 ^{gr} 137	0 ^{gr} 234	0 ^{gr} 141	0 ^{gr} 143	0 ^{gr} 682

I. NIERCE : Vallée de l'Isère (Chalet du Compas, au pied du *Grand-Charnier*). — II. CH. STE-CL. DEVILLE : Terrain jurassique (Doubs). — III. A. GAUTIER : Terrain jurassique. — IV, V, VI, VII et VIII. CH. STE-CL. DEVILLE. — IX. BISCHOFF. — X. PAVEN. — XI. CLAUCK et MEDLOCK.

Conservation et filtration des eaux. — On peut conserver les eaux dans des vases de fer galvanisé; ils sont préférables aux vases étamés dont l'étain contient généralement du plomb. Ce dernier métal, même en minime proportion dans l'alliage ou les soudures, est dangereux.

Au besoin, on peut aussi garder les eaux dans des vases de bois bien tenus, et mieux encore dans des tonneaux carbonisés à l'intérieur. Mais les meilleurs réservoirs sont ceux d'argile cuite, de grès ou de calcaire.

Les citernes en ciment romain, en argile battue, recouvertes d'une couche de sable et mises à l'abri de la lumière, constituent aussi de bons moyens de conservation des eaux potables.

La *filtration* en grand des eaux pour l'usage des villes réussit bien à travers des sols caillouteux ou sablonneux où l'on pratique des tranchées qui laissent de l'une à l'autre de véritables murailles filtrantes de 10 à 15 mètres d'épaisseur. En petit, la filtration à travers les pierres poreuses,

ou les parois des filtres en biscuit de porcelaine non vernie (fig. 34) fournit une eau bien limpide, mais non exempte absolument de tout germe.

Dans quelques grandes usines on a installé pour la boisson des ouvriers des filtres de sable à parois de tôle galvanisée (fig. 35). L'eau doit y arri-

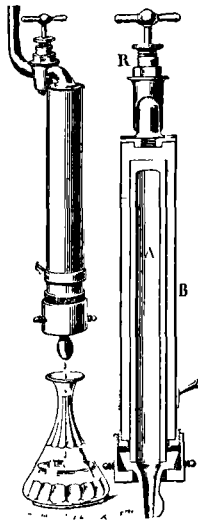


Fig. 34. — Filtré en biscuit de porcelaine.

A droite : filtre complet avec sa carafe. A gauche : coupe du filtre. — A, bougie filtrante ; R, robinet amenant l'eau sous pression.

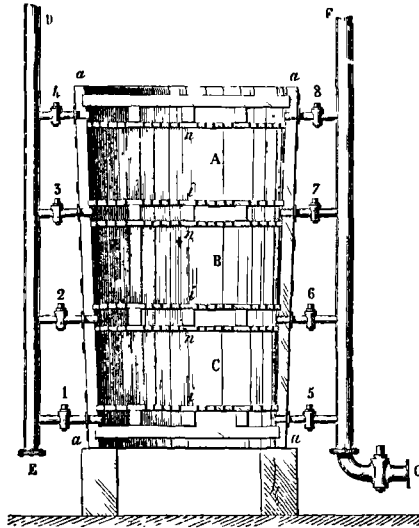


Fig. 35. — Filtré industriel.

Il est représenté vide, mais doit être rempli de sable fin et de charbon tassé. L'eau arrive par une pomme d'arrosoir à la partie supérieure. Les robinets 4, 5, 2, 1 sont ouverts au début pour laisser passer l'air. On ferme les robinets 8, 7, 6. L'eau filtrée coule par le robinet 5 et passe en G. On peut de temps à autre dégorger le filtre en faisant passer l'eau par le tube E, de bas en haut, grâce au jeu des robinets.

ver périodiquement et y couler par une pomme d'arrosoir. Ces filtres ne sont bons que lorsqu'après vingt-quatre heures ils ont été envahis par les limons. La partie filtrante doit avoir au moins 1 mètre d'épaisseur et l'eau doit y circuler avec une vitesse maximum de 100 millimètres à l'heure. Ainsi filtrée cette eau doit donner moins de 100 bactéries par centimètre cube.

Pour purifier industriellement les eaux, ou rendre suffisamment potables les eaux séléniteuses, on les additionne à la fois de chaux vive en poudre et de carbonate de soude en faible proportion. La chaux dissoute sous forme de sulfate ou de bicarbonate est ainsi éliminée à l'état de carbonate neutre. On peut ajouter au mélange précédent un vingtième d'alun qui colle les matières organiques.

Pour les eaux impures, un bon mélange purificateur est le suivant :

chaux vive 10, carbonate de soude 6, alun 1, sulfate de fer 1. On ajoute ce mélange jusqu'à très légère alcalinité (environ 4 à 6 gr. par 10 litres) on agite et laisse reposer.

Un moyen assez efficace de purifier les eaux de fleuves pour l'usage des villes consiste dans le passage de ces eaux à travers de longs cylindres tournants munis de billes ou de copeaux de fer, à travers lesquels on insuffle un vif courant d'air. L'oxyde ferrique qui se forme ainsi enlève la majeure partie des bactéries, oxyde les matières organiques et fait disparaître les métaux toxiques s'il en existe. L'emploi direct du sulfate ferrique a été aussi proposé.

On a essayé en Angleterre l'électrolyse de l'eau au moyen de larges électrodes en fer mises alternativement en communication avec les pôles + et — d'une dynamo à vapeur.

Un filtre pratique, quoique insuffisant, mais qu'on peut faire extemporainement consiste en une éponge ordinaire qu'on serre plus ou moins au fond d'un entonnoir, et qu'on couvre d'une poignée de sable lavé. L'eau traverse ce petit appareil, qui peut être fabriqué partout, avec une lenteur inversement proportionnelle à la compression de l'éponge. Le lavage de l'éponge (et non pas son ébullition) dans de l'eau légèrement chlorhydrique suffit pour remettre le tout en bon état.

Si l'eau ne peut être filtrée, et si elle est soupçonnée d'être impure, elle doit être bouillie ou distillée, puis aérée avant d'en faire usage. Le repos dans de grands réservoirs, l'agitation avec le charbon, l'addition d'un peu d'alun et de chaux, etc., sont des moyens insuffisants.

L'ébullition de l'eau doit être recommandée dans les pays malsains ou en cas d'épidémies. L'expérience a montré qu'à 100 degrés les bactéries pathogènes sont tuées, surtout si l'eau a été additionnée de thé ou de café. L'eau bouillie est facilement supportée par l'estomac après être restée douze à quinze heures exposée à l'air.

HUITIÈME LEÇON

ESSAI DES EAUX POTABLES. — RECHERCHE DE LEURS PRINCIPALES MATIÈRES MINÉRALES, ORGANIQUES ET ORGANISÉES

Nous ne saurions avoir la prétention de donner ici, même sommairement, les méthodes d'analyse des eaux potables, méthodes que l'on trouvera dans tous les traités d'analyse spéciaux; nous nous bornerons dans cette Leçon à indiquer les essais propres à *renseigner rapidement* sur la nature et, jusqu'à un certain point, sur la quantité des principales

matières minérales, organiques ou organisées des eaux potables destinées aux usages domestiques ou industriels.

Analyse approximative rapide d'une eau potable ou minérale. — 1° On évapore successivement au bain-marie dans une petite capsule de porcelaine, ou mieux de platine, un litre d'eau potable (moins d'un litre dans le cas d'une eau minérale) avec addition de 0^{gr},05 de carbonate de soude pur et calciné. L'augmentation de poids de la capsule, abstraction faite du carbonate ajouté, donne le poids du résidu sec de l'eau à 100 degrés.

2° Un ou deux nouveaux litres d'eau sont mis à bouillir dans une fiole de verre, en remplaçant de temps en temps par de l'eau distillée celle qui s'évapore. Il se forme peu à peu, par dissociation des bicarbonates terreux, un précipité qu'on recueille, qu'on sèche et qu'on pèse. Ce précipité est presque uniquement formé de carbonate de chaux. Il correspond au bicarbonate calcaire primitivement dissous dans l'eau⁽¹⁾. On sèche ce précipité à 120 degrés et on le pèse. C'est la partie *incrustante* de l'eau, celle qui tend à se déposer dans les tuyaux de conduite, les chaudières à vapeur, les bassins, etc.

3° On réduit au dixième du volume primitif l'eau dont on a séparé le bicarbonate de chaux suivant le 2° et l'on additionne la liqueur, et le précipité nouveau qui a pu s'y former, de son volume d'alcool à 80 degrés centésimaux. On obtient ainsi un résidu constitué par des sulfates de chaux et de magnésie qu'on lave à l'alcool et sèche à 160 degrés. En le lavant de nouveau rapidement avec un peu d'eau chaude, il ne reste plus sur le filtre que du sulfate de chaux. On le dessèche, et en soustrayant son poids de celui des deux sulfates réunis on a le poids du sulfate de magnésie.

4° La liqueur d'où l'on a extrait, suivant le 2° et le 3°, les carbonates et les sulfates de calcium et de magnésium ne contient donc plus que les chlorures et azotates terreux (s'il en existait dans l'eau), ainsi que les sels alcalins. On peut alors, si l'on reconnaît dans ce résidu la présence d'une dose notable de sels calcaires ou magnésiens, l'additionner de carbonate d'ammoniaque ammoniacal, évaporer à sec, chasser au rouge naissant l'excès de carbonate ammoniacal ajouté, et reprendre le résidu par de l'eau distillée qui laisse indissous les carbonates de chaux et de magnésie correspondants aux chlorures et sulfates alcalins primitifs. Grâce à l'azotate d'argent et au chlorure de baryum titrés, on pourra déterminer ensuite à quel état se trouve la majeure partie de ce résidu formé de sels alcalins.

Cette méthode d'essai est très rapide. En la suivant, une eau potable

(1) On a observé que, dans ces conditions, *toute* la magnésie reste dans la liqueur.

ou minérale peut être classée et suffisamment connue en quelques heures.

On verra plus loin comment on détermine la nature des matières organiques qu'une eau potable peut contenir.

Essai de la duresse des eaux. Hydrotimétrie. — On a vu que la *duresse* des eaux, c'est-à-dire leur propriété de précipiter le savon et de durcir les légumes, dépend en grande partie de leurs sels calcaires et magnésiens. Une méthode d'appréciation rapide des eaux, à laquelle on a donné le nom d'*hydrotimétrie*, a été fondée sur cette propriété qu'une eau additionnée d'une solution de savon ne mousse, par agitation, que lorsque tous ces sels calcaires ou magnésiens ont été préalablement précipités par le savon à l'état de stéarates de calcium ou de magnésium.

C'est Clark qui le premier employa la solution de savon pour classer les eaux potables. Boutron et Boudet, en France, ont perfectionné la méthode de Clark.

Voici comment ils procèdent : on pèse d'une part 0^{gr},25 de chlorure de calcium pur et sec et on le dissout dans de l'eau distillée de façon à en faire 1 litre. On prépare, d'autre part, une liqueur dite *hydrotimétrique* en dissolvant 100 grammes de savon blanc de Marseille parfaitement desséché à l'étuve à 100 degrés, dans 1600 grammes d'alcool à 90 degrés centésimaux, filtrant et ajoutant un litre d'eau distillée. Cette liqueur, approximativement dosée, doit être

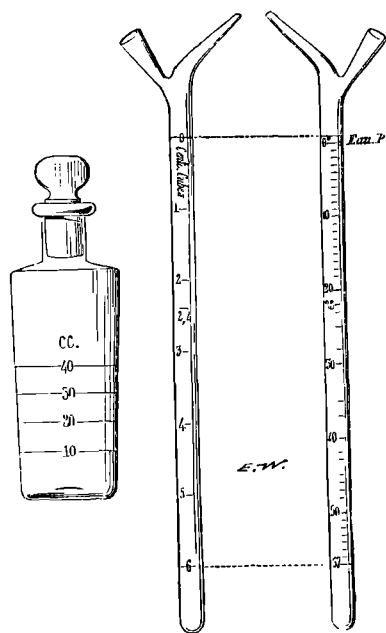


Fig. 56. — Flacon et burettes hydrotimétriques.

alors définitivement titrée comme il suit :

On prend un flacon de verre (fig. 36 à gauche) nommé *hydrotimètre*, de 60 centimètres cubes de capacité, portant quatre traits de jauge qui marquent 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes. Pour y verser la solution savonneuse, on se sert d'une petite *burette hydrotimétrique* (fig. 36, à droite), à tube étroit, de 7 à 8 centimètres cubes de capacité. Elle porte en haut un trait circulaire; son zéro est marqué un peu au-dessous de ce trait. Le volume compris entre ce zéro et le trait circulaire correspond à la quantité d'eau de savon nécessaire pour former une mousse persistante avec 40 centimètres cubes d'eau distillée. Pour la

graduer, on a mesuré sur la burette 2 centimètres cubes et $\frac{4}{10}$ dixièmes au-dessous du zéro, et l'on a divisé ce volume en 23 parties égales; ces divisions sont prolongées jusqu'au bas de la burette.

D'autre part, on verse dans le flacon hydrotimétrique 40 centimètres cubes de la liqueur normale de chlorure de calcium, puis on ajoute avec la burette la liqueur de savon préparée. Si celle-ci a été bien faite, 22 divisions (non compris le volume compris entre le trait circulaire et le zéro) produiront une mousse persistante. S'il fallait moins ou plus de liqueur savonneuse, on l'étendrait d'eau, ou on la concentrerait, jusqu'à ce qu'elle fût exacte. La liqueur au savon ainsi titrée correspond par degré hydrotimétrique à $0^{\text{gr}},0114$ de chlorure de calcium par litre⁽¹⁾ et à $0^{\text{gr}},1$ de savon réel dissous.

Que l'on verse maintenant 40 centimètres cubes d'une eau de source ou de rivière dans le flacon hydrotimétrique et que l'on agisse ensuite avec cette eau comme il vient d'être dit pour le titrage de la liqueur d'épreuve, on aura, d'après le nombre de divisions de la burette reconnu nécessaire pour obtenir par l'agitation une mousse persistante, le degré hydrotimétrique de l'eau que l'on examine, c'est-à-dire le nombre de décigrammes de savon qu'un litre de cette eau sature par litre; ou, le nombre de fois que le litre de cette eau contient $0^{\text{gr}},0114$ de chlorure de calcium ou la proportion correspondante d'un sel calcaire quelconque, à la condition de prendre pour chacun de ces sels un multiplicateur convenable, différent de $0^{\text{gr}},0114$. Un tableau spécial que nous donnons ci-dessous indique la valeur du degré de l'hydrotimètre pour chaque espèce de composé salin.

Si l'eau dépassait 25 à 30 degrés hydrotimétriques, on prendrait 20, ou même 10 centimètres cubes d'eau seulement, jaugés par un trait circulaire sur le flacon lui-même (fig. 36), on compléterait avec de l'eau distillée le volume de 40 centimètres cubes et l'on ferait le dosage comme il vient d'être dit. Dans le calcul, on tiendrait compte ensuite de la dilution.

Si l'on fait bouillir l'eau durant une heure de façon à décomposer son bicarbonate de chaux, et qu'après avoir rétabli le volume primitif, on filtre et prenne le titre hydrotimétrique, ce titre devra correspondre à la totalité des sels, autres que le carbonate calcaire, qui ont été précipités. Soit une eau marquant primitivement $2\frac{1}{2}$ degrés hydrotimétriques; on la fait bouillir et l'on n'obtient plus que 14 degrés; ce second titre devrait théoriquement correspondre aux chlorures et sulfates de chaux et

(1) La liqueur normale contenant $0^{\text{gr}},25$ de chlorure de calcium au litre, 40 centimètres cubes, ou la 25^e partie du litre, en contiennent 1 centigramme. 22 degrés de la burette précipitent donc 1 centigramme de chlorure dans les 40 centimètres cubes, ce qui correspond, dans ces conditions, à $\frac{0^{\text{gr}},25}{22} = 0,0114$ de chlorure de calcium par degré et par litre.

de magnésie. Mais comme l'expérience a montré que l'eau reste chargée d'une quantité de carbonate de chaux que l'ébullition ne peut dissocier, et qui correspond à 3 degrés de l'hydrotimètre, on devra réduire le nouveau titre trouvé de 3 degrés. On aura donc $14 - 3 = 11$ degrés pour les chlorures et sulfates alcalino-terreux, et $24 - 11 = 13$ degrés correspondant à l'acide carbonique et aux carbonates de chaux et de magnésie primitifs.

L'on peut encore éliminer toute la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, filtrer, calciner, redissoudre dans l'eau le résidu et prendre le degré hydrotimétrique qui correspondra presque entièrement, dans ce cas, aux sels de magnésie. Quant aux sels alcalins, ils sont généralement en trop minime quantité dans les eaux potables pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte.

Mais à chacun de ces titrages hydrotimétriques, il faudra qu'on applique le coefficient correspondant à la matière que l'on titre. Voici les nombres qui donnent en poids, par litre d'eau et pour chaque espèce de sel, la valeur d'un degré hydrotimétrique (1).

Un degré hydrotimétrique français correspond par litre à :

CaO (calculé d'après le degré total des sels de chaux).	0 ^{er} 0057
Chlorure de calcium	0, 0114
Sulfate de calcium	0, 0140
Carbonate de calcium	0, 0103
Magnésie (d'après le degré total des sels de Mg).	0, 0042
Chlorure de magnésium	0, 0090
— de sodium	0, 0120
Acide carbonique	5 c. cubes
Savon à 30 pour cent d'eau.	0 ^{er} 1061

Dans les cas ordinaires, le degré hydrotimétrique total d'une eau, pris par la méthode ci-dessus exposée, représente approximativement le nombre de centigrammes de sels terreux contenus dans un litre de cette eau.

De 10 à 30 degrés hydrotimétriques les eaux sont propres à la boisson et à tous les usages domestiques. De 30 à 60 degrés, elles sont à la fois impropres au savonnage, à la cuisson des légumes, et peu favorables comme eaux de boisson.

Gaz dissous dans les eaux. — On peut déterminer la totalité des gaz dissous dans l'eau, ou doser simplement l'oxygène.

Pour extraire tous les gaz dissous dans l'eau, je prends un ballon A (fig. 37) de 2 litres environ, portant un bouchon de caoutchouc à deux

(1) La valeur de ce degré doit être prise par rapport à chacune des matières à doser et ne doit pas être confondue avec le degré hydrotimétrique total de l'eau.

Le degré hydrotimétrique anglais vaut 0^{er},0143 de CO²Ca au litre; le degré allemand 0^{er},0178; le degré français vaut 0^{er},0103 de carbonate de chaux par litre.

trous qui reçoivent chacun un tube : l'un D, très large, permet aux gaz qui se dégageront de se rendre sous la cloche à mercure C; l'autre pB sert à puiser l'eau dans la bouteille B. On introduit d'abord en A, et sans les mesurer, 20 à 30 centimètres cubes d'eau, on ouvre les pinces p et q , l'extrémité du tube B trempant d'abord dans un verre plein d'eau bouillie. On porte alors l'eau du ballon A à l'ébullition. Sa vapeur chasse bientôt tout l'air de l'appareil. En laissant légèrement refroidir, et fermant en q , l'air du tube pB est balayé et ce tube se remplit d'eau dès qu'on ferme p .

La vapeur qui s'échappe alors par Dq chasse rapidement tout l'air de l'appareil. On place à ce moment en B la bouteille préalablement tarée qui contient l'eau à examiner. En ouvrant la pince p on introduit 500 à 600 centimètres cubes de cette eau dans le ballon A. On enlève la bouteille et on la repèse. On a donc le poids et, par la densité, le volume de l'eau introduite. En rouvrant la pince p , l'extrémité B plongeant cette fois dans de l'eau bouillie, on aspire encore en A l'eau restée dans le tube étroit pB , et la totalité de l'eau à examiner est

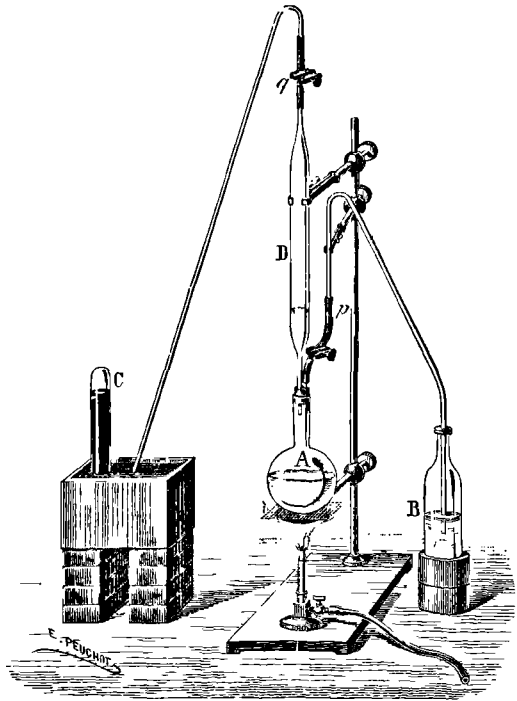


Fig. 37. — Appareil de l'auteur pour le dosage des gaz dissous dans l'eau.

ainsi introduite dans le ballon A. On ferme p , on ouvre q ; il suffit dès lors d'une ébullition de quelques instants pour que les gaz dissous, chassés par la vapeur, soient entraînés en C. Le large tube D a pour but de condenser la majeure partie de la vapeur d'eau et de recevoir ses gaz. Ils se séparent de l'eau qu'on examine dès leur arrivée dans le ballon vide et chaud A, et sont bientôt recueillis en C, sans entraîner avec eux une quantité sensible d'eau.

On analyse alors ces gaz par les méthodes ordinaires. L'acide carbonique est absorbé par la potasse; l'oxygène l'est ensuite par le phosphore.

ou par un mélange de potasse et de pyrogallol; l'azote reste comme résidu.

Lorsque je veux simplement doser l'oxygène de l'eau, je me sers aussi de l'ébullition pour chasser complètement l'air du ballon. Il ne porte dans ce cas que le tube *pB* et la pince *p*. La partie *DqC* est, dans ce cas, remplacée par une burette de Mohr contenant de l'hydrosulfite de zinc neutre et titré. On chasse d'abord l'air du ballon, comme ci-dessus, par l'ébullition d'un peu d'eau dans laquelle on a introduit une solution de carmin d'indigo; on décolore cette solution en y faisant couler l'hydrosulfite de la burette jusqu'à coloration jaune. Ouvrant la pince *p*, on aspire enfin et mesure l'eau à examiner comme il a été dit ci-dessus. L'oxygène de l'eau recoloré aussitôt le carmin d'indigo; il ne reste plus qu'à verser goutte à goutte l'hydrosulfite jusqu'à décoloration nouvelle. La quantité d'hydrosulfite titré qui a été employée fait connaître celle de l'oxygène (1).

Dosage de l'ammoniaque. — Voici le procédé usité à l'Observatoire de Montsouris : Un litre d'eau additionné d'un centimètre cube d'acide sulfurique au dixième est évaporé dans un petit ballon jusqu'à réduction à 30 centimètres cubes. Le résidu, et 5 à 10 centimètres cubes de l'eau primitive, réservés pour le lavage, sont introduits dans une petite cornue avec un peu de magnésie calcinée pure et en excès. Les deux premiers cinquièmes de cette liqueur sont distillés dans une fiole contenant 2 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique mesuré et titré, préalablement coloré par 3 gouttes d'une solution alcoolique de cochenille. Le titrage de cet acide par une liqueur alcaline connue, avant et après la distillation, indique par différence le poids cherché d'ammoniaque.

Dosage des acides nitrique et nitreux. — On évapore l'eau au tiers de son volume, après l'avoir légèrement alcalinisée par de la potasse, puis, entourant de glace le ballon qui contient l'eau concentrée, on l'alcalinise avec 5 grammes de potasse caustique *bien exempte de nitrate*, et l'on ajoute 2 grammes d'aluminium en copeaux par litre d'eau primitive. Au bout de vingt-quatre à trente-six heures, l'azote des nitrates et nitrites est complètement transformé en ammoniaque. On distille le tiers de la liqueur en évitant, grâce à l'interposition d'un long et large tube plein de tessons de verre, les projections d'*alcali fixe*, et l'on dose l'ammoniaque dans le liquide distillé. Sachant que 17 grammes de gaz ammoniac correspondent à 63 grammes d'acide nitrique pur, AzO^3H , on en conclut, par le calcul, l'acide nitrique correspondant.

(1) Pour les détails de ce dosage, voir *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 147 et suivantes. Voyez encore un autre procédé dans l'*Annuaire de l'observ. de Montsouris*, 1880, p. 416. Lire aussi l'excellent procédé de M. Linossier fondé sur l'oxydation du tartrate ferreux en solution alcaline (*Bull. Soc. chim.*, 3^e sér., t. V; p. 63).

S'il s'agit simplement de rechercher qualitativement les nitrates et nitrites d'une eau potable ou minérale, on l'évapore en présence d'une trace de carbonate de soude, et l'on ajoute aux dernières eaux mères un peu d'acide sulfurique et une parcelle de plomb. La liqueur bleuit dès qu'on l'additionne d'une goutte d'iodure de potassium mêlé d'empois.

Un gramme de diphénylamine dissous dans 100 grammes d'acide sulfurique pur et bouilli, mêlé de 25 centimètres cubes d'eau, constitue un réactif d'une extrême sensibilité pour déceler les nitrates et les nitrites. On évapore l'eau au bain-marie dans une capsule couverte d'un entonnoir de verre et l'on ajoute ce réactif; il donne avec les composés nitrés une belle coloration bleue, sensible même pour 1 dix millionième de gramme de nitrates.

Dosage des matières en suspension. — Dans un long tube effilé par le bas et à large diamètre (fig. 38), on verse le résidu qui s'est déposé au fond d'un certain nombre de bouteilles laissées quelque temps au repos, ainsi

que l'eau qui surnage immédiatement ce résidu. Les matières en suspension ne tardent pas à tomber au fond de l'effilure. Bien mieux que par la filtration sur le papier, on peut recueillir ainsi et doser les matières insolubles des eaux potables ou minérales. Il suffit de détacher par un trait de lime le bout du tube contenant les matières en suspension, de les recevoir sur un verre de montre taré d'avance, de peser, laisser sécher dans le vide et soustraire de la quantité d'eau évaporée le poids des matières salines correspondantes pour avoir, par différence, le poids des matières en suspension qu'on examine ensuite au microscope.

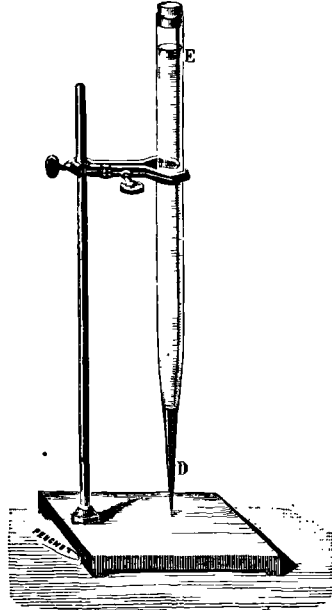


Fig. 38. — Tube à recueillir les matières en suspension dans l'eau.

MATIÈRES ORGANIQUES ET ORGANISÉES DES EAUX POTABLES

Les matières organiques et les êtres vivants qui existent dans les eaux méritent la plus grande attention. Les premières, parce qu'elles proviennent des êtres doués de vie, qu'elles les accompagnent généralement et qu'elles favorisent leur pullulation; les matières organisées et vivantes,

parce qu'on sait aujourd'hui qu'elles sont la cause immédiate de beaucoup de maladies infectieuses ou épidémiques.

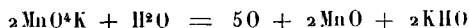
Nous allons nous occuper successivement des matières organiques *en suspension et en dissolution*, puis *des êtres vivants* des eaux potables.

Matières organiques en suspension. — On les recueille, comme je viens de le dire, au fond d'un tube effilé. Mais pour bien réussir à les séparer, l'on doit au préalable porter, durant 15 minutes, l'eau à examiner à 80 degrés (*température intérieure*). Cette pratique arrête l'évolution des êtres vivants. On réussit mieux encore en ajoutant un peu de formol, 5 décigrammes par litre. Après ce chauffage, on laisse séjourner l'eau 48 à 60 heures à la cave, dans les bouteilles; on en décante avec précaution les neuf dixièmes supérieurs, et l'on place le dernier dixième dans le tube effilé (fig. 38). Toutes les matières en suspension se réunissent bientôt dans l'effilure. On peut les séparer, les examiner et doser la matière organique insoluble totale et les matières minérales. Il suffit de faire tomber ce résidu sur un tout petit filtre sans plis et d'un poids connu à l'état sec, que l'on pèse de nouveau après dessiccation à 120 degrés. On obtient ainsi, par la différence d. s pesées, le poids total des matières minérales et organiques en suspension dans l'eau qu'on étudie. On calcine alors le filtre, on touche les cendres avec un peu de carbonate d'ammoniaque, on sèche, pèse, déduit le poids connu des cendres du papier de celui des cendres qui restent, et on obtient ainsi par différence le poids des substances minérales qui composaient ces matières.

Matières organiques en dissolution. — L'eau filtrée séparée des substances en suspension contient la *matière organique dissoute*. On peut *apprécier* ses variations : 1° en dosant la quantité d'oxygène qu'elle emprunte au permanganate de potasse nécessaire pour l'oxyder; 2° en dosant l'azote de ces matières.

Voici la marche suivie à l'Observatoire de Montsouris (1) :

On introduit dans un ballon 100 centimètres cubes de l'eau à analyser, 2 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de soude au 40°, et 5 à 10 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse titrée, de façon à avoir un grand excès de ce réactif. On fait bouillir durant 10 minutes; après refroidissement, on ajoute 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pur pour redissoudre les flocons d'oxyde de manganèse qui se sont formés, et l'on dose le permanganate de potasse qui reste, en ajoutant un excès de sulfate de fer ammoniacal titré, puis déterminant par la solution titrée de permanganate la quantité de sel ferreux que le permanganate n'a pas peroxydé. L'équation suivante



(1) *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris*, 1885, p. 406.

montre que le poids 158 de permanganate fournira 40 d'oxygène; si donc l'on a une liqueur titrée contenant 0^{gr},395 de permanganate par litre, chaque centimètre cube de cette liqueur, réduit par la matière organique de 100 centimètres cubes d'eau, correspondra à 0^{gr},001 d'oxygène par litre. On admet que l'oxygène ainsi dépensé est proportionnel au poids des matières organiques dissoutes.

Nous avons déjà vu comment on déterminait dans les eaux l'ammoniaque et l'acide nitrique. L'azote qui correspond à chacun de ces dosages est appelé *azote ammoniacal* et *azote nitrique*. L'azote ammoniacal mesure principalement l'impureté due aux sels ammoniacaux qui, en général, ont l'urée pour origine; l'azote nitrique est proportionnel au poids de l'acide nitreux ou nitrique qui dérive des matières ammoniacales et amidées transformées dans le sol par les ferments nitriques.

Il existe une troisième origine de l'azote des eaux potables : ce sont les *matières albuminoïdes*. Cet azote provient à la fois d'amides complexes, tels que les acides amidés, la tyrosine, etc., et des substances protéiques non encore transformées. Si, après avoir évaporé l'eau en présence d'un peu de chaux ou de magnésie, on dose l'azote total dans le résidu par la méthode de la chaux sodée (calcination avec la chaux mêlée de soude caustique et recueil dans l'acide sulfurique titré de l'ammoniaque ainsi produite), on aura l'azote dit *albuminoïde*. Dans ces conditions, en effet, l'azote ammoniacal a été préalablement chassé, et l'azote nitrique n'est pas transformé en ammoniaque.

Le *poids d'oxygène* emprunté par les matières organiques au permanganate en excès, et les *poids d'azote ammoniacal, nitrique et albuminoïde*, permettent de caractériser suffisamment le degré de pollution des eaux par les matières organiques.

ORGANISMES DES EAUX POTABLES

Il n'est pas suffisant, lorsqu'il s'agit des eaux potables, d'apprécier ou même de caractériser leurs diverses matières organiques; il faut aller plus loin, recueillir, classer, compter les organismes qu'elles contiennent et qui les infectent d'une manière bien autrement dangereuse.

Observation des organismes des eaux. — J'emprunte plusieurs des détails qui suivent à l'intéressant et consciencieux travail de M. Certes sur l'*Analyse micrographique des eaux* (Paris, 1883).

A l'eau que l'on veut examiner on ajoute 0^{gr},01 à 0^{gr},05 de bichlorure de mercure par litre, on porte cette eau 10 minutes à une température de 70 degrés qu'il ne faut pas dépasser, et on laisse déposer au fond du vase. Le lendemain on décante avec soin les 9 dixièmes de la liqueur, et l'on recueille le dernier dixième dans le tube infundibuliforme

que j'ai déjà décrit (fig. 38). Tous les organismes microscopiques sont bientôt réunis au fond. On peut alors les examiner sous le microscope ; on rendra sensibles par la méthode des colorations plusieurs détails de leur organisation. Les microbes absorbent bien le bleu de méthylène, la chrysoïdine, la safranine, le magenta, le vert à l'iode ou vert Hofmann. Pour les infusoires ciliés et flagellés, le picocarminate et le vert de méthyle acétifié sont les meilleurs colorants. Ces derniers réactifs laissent incolores la plupart des microbes.

Une fois colorés, les organismes à étudier sont montés dans le liquide conservateur qui a servi de véhicule à la matière colorante. Voici la composition de l'un de ces liquides : *glycérine*, 10 parties ; *glucose*, 40 parties ; *solution d'hydrate de chloral* à 2 pour 100, 50 parties.

On peut aussi fixer les organismes et les précipiter au moyen d'une solution d'acide osmique. Un centimètre cube d'une solution au 100^e de cet acide suffit pour tuer et fixer en 8 à 10 minutes les organismes de 30 à 40 centimètres cubes d'eau. Au bout de ce temps on ajoute de l'eau distillée pour entraver l'effet du réactif qui, sans cette précaution, noircirait les préparations. Les microbes les plus ténus se précipitent alors au fond des vases ; leur étude devient ainsi possible et relativement facile ; leur numération même peut être directement tentée dans ces conditions.

Les organismes microscopiques observés dans les eaux entrent dans l'une des classes suivantes :

1^o Les *infusoires*, comprenant :

Les *monobias*, de l'ordre des monères, armés de pseudopodes rectilignes deux ou trois fois aussi longs que leurs corps ;

Les *amibes*, différant des monères par la présence d'un noyau et d'un nucléole, mais formés aussi par une masse de protoplasma diffluent et contractile ;

Les *rhizopodes*, *vorticelles*, *strombidium*, etc.

2^o Les *schizomycètes* : ce sont ces petits êtres unicellulaires microscopiques non ramifiés, analogues à des algues, mais dénués de chlorophylle, qui vivent, *sans air*, de matières organiques préformées, auxquelles ils font généralement subir la fermentation putride. Parmi ces organismes, il en est d'inoffensifs, d'autres de très redoutables. Ils se reproduisent par scissiparité, de là leur nom. On les rencontre partout, dans l'air, dans l'eau, dans les terres superficielles auxquelles l'eau les emprunte généralement.

Cohn les a divisés en quatre groupes :

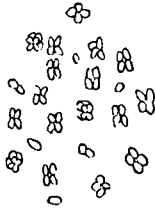
a. Les *sphérobactéries* ou *coccus*, qui sont des bactéries globulaires ;



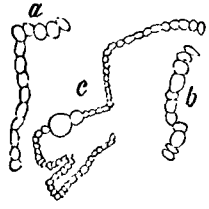
Fig. 39.
Coccus
et diplococcus.



G = 1000
Fig. 40.
Diplococcus.



G = 1000
Fig. 41. — Sarcines.



G = 1000
Fig. 42. — Streptocoques.

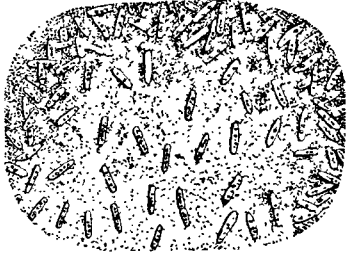
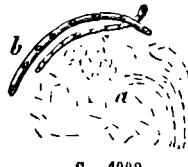
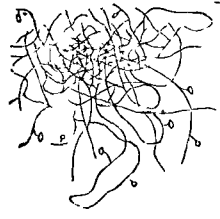


Fig. 43. — Zooglea avec ses bactéries
(*Bacterium lineola*) en formation.



G = 1000
Fig. 44. — Bacille.



G = 300
Fig. 45. — Bacilles développés.



G = 1000
Fig. 46. — Bactéries.



G = 1000
Fig. 47. — Vibriens.

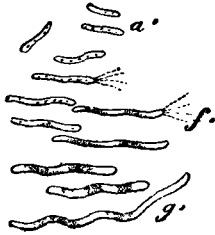


Fig. 48. — Vibriens.



Fig. 19. — Formes de bactéries diverses dessinées au grossissement de 1000 diamètres.
1, court bacille (de l'eau); 2, bacille virgule (choléra); 3, bacille droit (de l'eau); 4, bacille en bâton de tambour (des selles); 5, petit bacille à sporulation terminale (fièvre typhoïde); 6, bacille sporulé en clostridium (bacille butyrique); 7, spirocètes (fièvre récurrente).

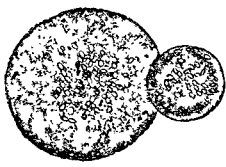


Fig. 50
Ascobacterium luteum.

- b. Les *microbactéries* en bâtonnets courts ;
- c. Les *démobactéries* ou *bacilles*, en bâtonnets cloisonnés ;
- d. Les *spirobactéries* ou *spirilles*, en bâtonnets spiralés.

Les *Coccus* (fig. 39 à 42) ont de 0 μ . 5 à 2 μ de diamètre. Ils sont isolés ou deux par deux (*Diptococcus*) (fig. 40). Réunis en chapelets, ils constituent les *streptocoques* (fig. 42). S'ils sont en amas réguliers souvent cubiques, on leur donne le nom de *sarcines* (fig. 41).

Les bactéries et les bacilles (fig. 43 à 50) ont de 0 μ . 1 à 2 μ de diamètre, et de 1 μ à 10 μ de longueur. S'ils ont la forme de citrons, ce sont les *Clostridium*. Lorsqu'ils forment des filaments courts et souples, ils portent le nom de *Leptothrix*. Les *spirobactéries*, enroulées en spirales, sont les *spirilles* (fig. 49, 2) ; s'ils sont simplement ondulés, ce sont les *vibrions* (fig. 47 et 48).

On appelle *Zoogléés* des amas de microcoques ou de bactéries contenus dans une sorte de gangue amorphe (fig. 43).

D'après Cornil et Babès, les bacilles de l'eau les plus communs sont :

Le *Bacillus aquatilis viridis*, très répandu, inoffensif, liquéfiant la gélatine en vert. Il forme des filaments parfois courbés de 0 μ . 3 à 0 μ . 4 d'épaisseur.

Le *bacille vert* en fins bâtonnets, très mobiles, fluidifiant la gélatine et dégageant des gaz autour du point inoculé ;

Le *Bacillus aquatilis citreus*, formant des colonies jaune citron, liquéfiant la gélatine. Il est droit. Il a 0 μ . 5 de largeur sur 2 à 4 μ de long, il est inoffensif ;

Le *bacille violet*, communiquant cette couleur à la gélatine qu'il fluidifie lentement ;

Le *bacille rouge*, un peu plus gros et très mobile ;

Le *bacille vert de l'eau*, bâtonnet petit et mince, mobile, donnant sur la gélatine, qu'il ne fluidifie pas, de minces colonies à bords découpés ;

Le *bacille fluorescent*, bacille à bouts arrondis, non mobile, à colonies fluorescentes, en feuilles de fougère ;

Un *bacille* se rapprochant à la fois du *b. liquefaciens* et du *b. pyocyanæus*, anaérobie facultatif, court, épais, à bouts arrondis de 2 μ de long, de 0 μ . 8 de large, très mobile, liquéfiant la gélatine, produisant une matière verte, fluorescente ; coagulant le lait ; donnant des cultures inodores ; pathogène pour les lapins et les oiseaux. Il a été trouvé par MM. Ducamp et Planchon dans l'eau des fontaines de Montpellier ;

Le *bacille blanc*, formant de petites colonnes blanches.

Tous ces bacilles, à l'exception de l'avant-dernier, sont inoffensifs ou *saprogènes*.

Les *bacillus subtilis*, *ulna*, *fluorescens*, *cyanogènes*, ont été signalés dans l'eau de Seine.

On a trouvé aussi dans les eaux différents *micrococcus* : le *micrococcus ureæ* de M. Van Tieghem ; le *micrococcus prodigiosus*, reconnaissable à sa teinte rouge intense ; le *micrococcus rosaceus*, d'un ton rose blafard.

Enfin, quoique dans des cas rares, on a rencontré des bacilles pathogènes dans les eaux contaminées par les déjections animales. Les plus importants sont le *bacille typhique* (fig. 51) ; le *bacillus coli* des déjections intestinales ou bacille d'Escherich ; le *bacille en virgule* ou *spirale*, dont on connaît un grand nombre de variétés : Koch attribue à l'une d'elles (fig. 52) la contagion du choléra ; le *bacille de la tuberculose*, et même le *vi-brion septique* de l'œdème malin.

Le *bacille typhique* ou bacille d'Eberth (fig. 51) est formé de bâtonnets un peu ovoïdes arrondis à leurs deux extrémités, à contours fins, à substance homogène. Il a $0\mu 3$ à $0\mu 4$ de diamètre sur 2μ environ de long. Il se colore difficilement à la safranine, au violet de méthyle, au bleu de méthylène en solution alcoolique. Ses extrémités se colorent souvent mieux que son centre.



Fig. 51. — Bacille typhique.
Culture sur gélatine.

Le *bacillus coli communis* ressemble beaucoup au précédent. Mais il se colore mieux par les couleurs d'aniline. Ses colonies sur gélatine sont jaunes, ridées à leur surface, parfois radiées. Comme le précédent, dont il n'est peut-être qu'une des variétés, il ne liquéfie pas la gélatine (voir p. 105).

Le *bacille dit du choléra*, de Koch (fig. 52), a de $0\mu 4$ à $0\mu 5$ de largeur sur $1\mu 5$ à 2μ et plus de long. Il est incurvé en virgule, quelquefois spiralé, plus ténu à un bout qu'à l'autre. Ces petits êtres serpentent les uns à côté des autres, mus d'une agitation très vive en rapprochant souvent leurs deux extrémités. Ils se colorent bien par la solution de violet de méthyle. Ils liquéfient la gélatine. Ils supportent plusieurs jours la température de 45 degrés, mais ils sont tués à 50 degrés ou par la dessiccation⁽¹⁾.



Fig. 52. — Bacille du choléra.

A cette énumération rapide des bacilles *saprogènes* et *pathogènes* des

(1) D'après le Dr Ferran et Bertran Rubio, le gaz azote simplement dissous dans l'eau aurait une action réelle sur le développement de beaucoup de microbes aérobies et de champignons. Rubio pense que l'azote agirait indirectement pour arrêter le développement des microbes anaérobies. L'acide carbonique, sous pression de 1 à 2 atmosphères, curaye aussi leur reproduction.

eaux, il faudrait ajouter le signalement d'autres organismes; spores, algues, levures, moisissures diverses.

Ces microbes jouissent de la propriété de se colorer toujours en entier par les réactifs colorants (violet dahlia, bleu de méthylène, fuchsine, violet de méthyle, vert à l'iode), réactifs qui, maniés avec soin, ne colorent que le *noyau* des infusoires vivants, comme si, chez les premiers, le protoplasme et le noyau étaient confondus en une substance commune non encore physiologiquement différenciée.

Culture et numération des microbes des eaux. -- Un problème délicat et important consiste dans la numération et la culture des microbes ou bactéries qui vivent dans les eaux. On peut arriver à les compter et à les séparer par diverses méthodes. Voici celle qui nous paraît la meilleure (1).

On prépare un bouillon de culture de la façon suivante : on dissout 50 grammes d'extrait de viande Liebig dans un litre d'eau, et l'on neutralise exactement la solution à chaud par de la soude caustique. A un litre de cette liqueur on ajoute 15 grammes de gélatine de lichen, 10 grammes de *gélose* (*matière gélatinisante végétale d'origine japonaise*) et un quart de blanc d'œuf. On porte le tout à l'ébullition; on filtre bouillant et l'on introduit ce bouillon dans de petits matras de 200 à 250 centimètres cubes qu'on porte à 105-110 degrés durant une heure pour tout stériliser. Au bout de ce temps, on filtre de nouveau sur papier la liqueur bouillante et on la fait couler dans une série de tubes stérilisés d'avance à 120 degrés, tubes qui reçoivent chacun 10 centimètres cubes du liquide chaud, et que l'on ferme par un tampon de coton stérilisé. On se procure ainsi un grand nombre de ces tubes. Avant de s'en servir, on les porte à l'étuve, à 35 ou 40 degrés, durant trois semaines, et l'on rejette tous ceux qui se troublent. Ainsi prêts et vérifiés, ces tubes sont alorsensemencés avec une quantité connue de l'eau à examiner, soit pure, soit bien plus souvent diluée à un titre connu avec de l'eau stérilisée. Pour cet ensemencement, l'on se sert d'une pipette flambée donnant, suivant les cas, de 20 à 80 gouttes de liquide au centimètre cube. On aspire avec elle l'eau à examiner et l'on en ajoute dans chaque tube un nombre connu de gouttes; on agite le mélange avec une baguette de verre flambée, et l'on remet le tube à l'étuve. Au bout de 2 à 8 ou 10 jours, suivant les cas, une colonie de microbes se développe dans ces divers tubes partout où existait un germe. On peut, si elles ne sont pas trop nombreuses, compter ces colonies. On peut même saisir séparément, au moyen d'un fil de platine, un échantillon de chacune des espèces de colonies qui paraissent

(1) Recommandée par M. le Dr Miquel, chargé du service bactériologique de l'Observatoire de Montsouris (*Ville de Paris*); le bouillon de culture que l'on va décrire est du même auteur.

dissemblables, pour les cultiver ensuite séparément. Au bout de trois ou quatre sélections et cultures successives, les espèces ainsi séparées sont généralement pures et aptes à être examinées à part ou inoculées aux animaux.

On injecte 1 ou 1/2 centimètre cube de culture à la fois à un chien ou à un lapin, $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{20}$ à une souris.

On peut aussi cultiver l'eau diluée sur de larges cristallisoirs ayant reçu à chaud de la gélatine ou de l'agar-agar peptonisé, qu'on place à l'étuve à 35 degrés. Au bout de 15 à 20 jours après avoir compté les colonies, on cultive séparément celles qui paraissent pathogènes. (Voir pour ces cultures spéciales, CORNIL et BABES : *Les bactéries*, ainsi que les *Annales de l'Institut Pasteur*, t. V, p. 79).

Disons seulement que pour les bacilles typhiques et le *bacillus coli*, on se sert de bouillons et de gélatines phéniquées au 100°. Ces microbes donnent des colonies en *iles de glace*, circulaires, nacrées. Le *bacillus coli communis* présente les mêmes caractères que le bacille typhique. Il coagule le lait, fait fermenter le lactose et fournit dans les solutions peptonisées l'odeur et les réactions de l'indol.

On doit ajouter que, suivant que l'on voudra compter les bactéries ou les moisissures, on devra se servir de milieux de cultures neutres ou légèrement alcalins dans le premier cas, acidules dans le second.

Pour la numération des microbes, voici un exemple des calculs à faire :

Dans 100 centimètres cubes d'eau l'on a versé $\frac{1}{10}$ de centimètre cube de l'eau polluée à examiner (soit 5 gouttes mesurées à une pipette spéciale flambée). Chaque centimètre cube de ce mélange contient donc $\frac{1}{1000}$ de centimètre cube de l'eau dont on veut compter les microbes. On verse dans 10 flacons à culture, tels que ceux de la figure 53, pleins de bouillon stérilisé $\frac{1}{10}$ de centimètre

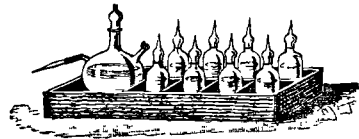


Fig. 53. — Flacons de culture avec leur bouchon à l'émeri terminé par un tube à coton stérilisé.

tre cube de ce mélange, Les 10 flacons ont donc reçu ensemble 1 centimètre cube du mélange, ou $\frac{1}{100\ 000}$ de centimètre cube d'eau primitive. Trois de ces flacons sur dix laissent développer des microbes et des moisissures. Il existait donc au moins 3 germes dans $\frac{1}{100\ 000}$ de centimètre cube d'eau et par conséquent 300 000 germes par centimètre cube d'eau primitive.

Citons ici quelques chiffres dus à M. Miquel et à MM. Proust et Fauvel. Ils sont relatifs aux eaux de Paris :

ORIGINE DE L'EAU	NOMBRE DE MICROBES par cent. cube d'eau	AUTEURS ET DATES
Eau de la Vanne.	11 000 (?)	} Proust et Fauvel. (Automne 1884.)
Eau du canal de l'Oureq.	8 000	
Eau de la Seine à Saint-Ouen (amont de Paris). — à Choisy	20 000 300	} Miquel. (Juillet 1883.)
— au bassin de Villejuif.	5 000	
— à Neuilly (après la traversée de Paris).	180 000	} Proust et Fauvel. (Automne 1884.)
— à Clichy (en amont du grand collecteur).	116 000	
— à Clichy (en aval du grand collecteur).	244 000	} Miquel (Juillet 1883.)
— à Saint-Denis.	200 000	
— au Pecq.	180 000	

Les bactéries qui sont introduites dans des eaux pures ou distillées peuvent s'y conserver longtemps et y pulluler. Elles disparaissent beaucoup plus vite dans les eaux des fleuves déjà envahies par d'autres espèces.

Dans l'eau de source de la Vanne M. Miquel a observé, vers 16 à 20 degrés, la rapidité de prolifération suivante :

Au réservoir d'arrivée.	48 bactéries par cent. cube.	
Après 3 heures	125 —	—
Après 24 heures	38 000 —	—
Après 48 heures	125 000 —	—
Après 72 heures	590 000 —	—

Ces bactéries disparaissent ensuite lentement de l'eau et tombent au fond des réservoirs.

NEUVIÈME LEÇON

LES EAUX MINÉRALES

On désigne sous le nom d'*eaux minérales* ou *médicinales* les eaux qui sortent du sein de la terre chargées des principes actifs qu'elles ont empruntés au milieu d'où elles proviennent et auxquelles on a reconnu des propriétés médicamenteuses.

Ces eaux ont été de tout temps employées dans un but thérapeutique. Leur nombre va croissant tous les jours ; leur constitution, leurs propriétés, leur composition, leur origine, méritent une attention spéciale.

Elles émergent à la surface du sol tantôt *froides*, tantôt *chaudes*, dans ce dernier cas à une température généralement constante, supé-

rieure à 25 ou 30 degrés : ce sont alors des eaux *thermominérales*. Cette classification préliminaire des eaux minérales en *froides* et en *thermales* nous amène à dire quelques mots de leur origine.

Origine des eaux minérales (1). — On sait que le globe terrestre est formé par un noyau central fondu et en grande partie métallique et ferrugineux. Autour de ce noyau terrestre existe une gangue que le feu central tient en demi-fusion ou liquéfie suivant les points. Cette gangue est venue remplir un certain nombre de fentes ou failles de l'écorce du globe. La nature des déjections poussées dans ces failles, quelquefois jusqu'à la surface, aux diverses époques géologiques, montre que cette gangue est formée surtout de silicates basiques où dominant le fer et la chaux. Au-dessus de cette région pâteuse ou semi-liquide se trouvent les couches cristallines plus légères et moins fusibles, constituées par des silicates doubles ou triples d'alumine, de potasse ou de chaux qui, en s'agrégeant entre elles et avec le quartz, ont formé les granits, les gneiss, les micaschistes, etc., des terrains primitifs.

Ce n'est qu'après un refroidissement suffisant de ces terrains cristallins les plus anciens, que les eaux superficielles, ou thermales et profondes, ont laissé déposer successivement la série des couches sédimentaires, en grande partie calcaires, quelquefois magnésiennes, dont le tableau, p. 108, indique à la fois les rapports d'ensemble, la succession et la composition chimique.

A mesure que se déposaient les couches terrestres, les terrains déjà solidifiés se refroidissaient et subissaient la pression des assises qui se formaient lentement au-dessus d'elles. Sous l'influence de la contraction due à ce refroidissement, inégal suivant les lieux, particulièrement plus rapide au-dessous des mers, grâce aussi à l'agrégation moléculaire des roches devenant de plus en plus parfaite, et aux différences d'élasticité et de contraction des couches terrestres, à certaines périodes éloignées entre elles de milliers d'années, le sol a subi des changements de forme violents. Il s'est effondré sur certains points, s'est élevé sur d'autres, s'est craquelé, ou profondément fissuré dans toute l'épaisseur des couches solidifiées. De là les systèmes de montagnes, et les fentes ou failles à travers lesquelles se sont écoulés, aux époques les plus anciennes, les métaux fondus, les combinaisons fusibles des métaux lourds du noyau central et ces eaux minérales d'une puissance incomparable qui ont déposé les assises épaisses des dolomies du lias ou qui ont produit les amas de minerais de fer de l'oolithe, par exemple. Ces dernières forment dans la Meuse et les Ardennes, pour citer des faits, des couches de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur d'un silico-aluminate ferreux apporté à

(1) Voir, pour plus de détails, mon article sur l'*Origine des eaux minérales* publié dans la *Revue scientifique* du 23 mai 1885.

l'époque secondaire par des sources thermales ferrugineuses sous-marines. Ailleurs ces eaux chaudes ont laissé cristalliser, dans les filons, le

**TABLEAU D'ENSEMBLE DES TERRAINS GÉOLOGIQUES
de la composition et de l'apparition de leurs principales roches**

(Les terrains sont ici classés suivant l'ordre de leur position; les terrains les plus anciens en bas.)

ÈRE QUATERNAIRE <i>Mélange de toutes les roches empruntées aux terrains inférieurs.</i> <i>Animaux et plantes modernes.</i>	PÉRIODE RÉCENTE OU ACTUELLE	Formation des alluvions modernes.
	PÉRIODE ANCIENNE	Grands glaciers. Volcans d'Auvergne et d'Italie.
ÈRE TERTIAIRE <i>Craie en couches épaisses.</i> <i>Faune et Flore presque modernes.</i> <i>Apparition de l'homme.</i>	PLIOCÈNE	Quelques <i>roches éruptives</i> : basaltes, trachytes, andésites. Soulèvement des Andes.
	MIOCÈNE	<i>Roches éruptives</i> : basaltes, andésites. Filons et minerais de cuivre et plomb. Soulèvement des Alpes.
	ÉOCÈNE	<i>Roches éruptives</i> : ophites, serpentines. Filons de cuivre et plomb. Soulèvement des Pyrénées.
ÈRE SECONDAIRE <i>Calcaires et dolomies sédimentaires.</i> <i>Grès.</i> <i>Ébauche des types modernes d'animaux et de plantes.</i>	CRÉTACÉ	Craie et gypse.
	OOLITHE	Fer à l'état de puissants dépôts aluminoferrugineux dus à des eaux minérales.
	LIAS	Filons de quartz, baryte, plomb. Dolomies.
	TRIAS	Gypse et anhydrite — Sel — Bitume — Cuivre en gites. <i>Roches éruptives</i> : mélaphyres et ophites.
ÈRE PRIMAIRE <i>Calcaires cristallins et grès sédimentaires.</i> <i>Êtres vivants de types tout différents des modernes.</i> <i>Apparition des poissons à l'époque permienne.</i>	PERMO-CARBONIFÈRE	Grès — Houille — Fer — Porphyres et mélaphyres — Sel et gypse.
	DÉVONIEN	Étain — <i>Roches éruptives</i> granitoïdes.
	SILURIEN	Granits, diorites, pétroles.
	CAMBRIEN	<i>Roches éruptives</i> cristallines.
ÈRE AZOÏQUE ou PRIMITIVE <i>Pas d'êtres vivants.</i>	Gneiss; micaschistes, granits (feldspaths, micas, quartz, péridot, pyroxène...), contenant surtout Al, K, Na, Li, Ca, Mg, Fe. Oxygène et silice. Filons métalliques de métaux divers et précieux.	
Noyau central : au-dessus, pâteux et riche en silicates basiques; au-dessous, fondu et composé de métaux, en particulier de fonte de fer à sa partie supérieure et des principaux éléments suivants : O, S, C, As, Ph, Az, Ti, Bo, Fl, Cl. Métaux.		

sulfate de baryte, les fluorures, l'apatite, l'acide silicique, les silicates, etc., et les combinaisons métalliques qui les accompagnent.

La puissance de ces failles ou fentes principales est si grande, qu'on peut, à la surface de la Terre, en poursuivre quelques-unes, en lignes presque droites sur des milliers de kilomètres. Celle qui suit à peu près la direction de la crête des Andes et que jalonnent sur tout son parcours de nombreux volcans présente des entailles de plus de 10 000 mètres de profondeur : 4 à 5000 mètres de murailles au-dessus du sol et 5 à 6000 mètres presque à pic sous la mer, non loin des rivages du Pacifique.

On ne peut donc s'empêcher de penser que la force qui a produit de telles coupures et qui a pu soulever ces immenses masses de montagnes a été assez puissante pour déchirer la Terre dans toute l'épaisseur de ses roches solides. On en a la preuve certaine par l'écoulement des basaltes, des trachytes, des trapps, des ophites fondues. Les fractures secondaires, ou les fractures primitives devenues plus étroites grâce à ces coulées mêmes, ont servi d'évents aux émanations volatiles de chlorures métalliques, ou bien ont laissé passer les gaz et vapeurs provenant du noyau central. Ces gaz, nous le savons par la nature de ceux que fournissent les sondages les plus profonds et par celle des eaux les plus chaudes, sont formés d'acide carbonique et d'azote. Le gaz carbonique s'exhale de tous les volcans et de toutes les roches et assises anciennes; l'azote s'échappe des eaux minérales qui sortent du granit. Quant aux vapeurs, elles sont en grande partie composées d'eau.

La puissance et la profondeur même de ces immenses failles dont les principales parcourent la terre et le fond des mers sur des milliers de lieues nous portent à penser que ces eaux volcaniques ou minérales chaudes sont empruntées directement au bassin même des océans et qu'elles ont pénétré jusqu'à la région du feu (1). Elles y sont injectées grâce à la pression énorme des eaux de la mer qui sur certains points dépasse 600 atmosphères, pression qui triple certainement dans la profondeur des failles principales. Vaporisées par le feu central, les eaux marines s'échappent ensuite par les points de moindre résistance, les volcans et les fentes de la croûte solide, pour se condenser en eaux minérales qui suivent les failles secondaires et les filons.

Telle est l'origine des eaux thermales profondes. Entraînées par la pression interne qui résulte de leur température élevée, déjà chargées d'acide carbonique et peut-être de sel marin, elles empruntent aux roches qu'elles traversent la soude, les sulfures, les silicates, l'ar-

(1) M. Daubrée a démontré expérimentalement que l'eau pénètre les roches, même portées au rouge, par capillarité et malgré la contre-pression interne qui se produit (*C. Rend.*, t. LII, p. 125).

senie, etc., qui les caractérisent, et arrivent jusqu'au sol plus ou moins différenciées de composition et de température suivant la nature et les hasards de leur trajet souterrain⁽¹⁾.

Quant aux eaux minérales froides ou tièdes, la plupart d'entre elles paraissent avoir pour origine les eaux météoriques qui, versées à la surface du sol, pénètrent par capillarité ou directement par fissures, jusque dans les profondeurs des terrains sédimentaires (fig. 54) et, suivant le trajet qu'elles suivent, se chargent à la fois de l'acide carbonique

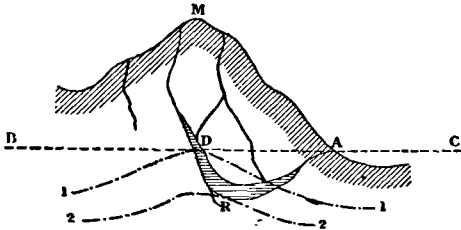
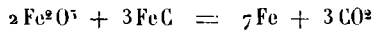


Fig. 54. — Diagramme du trajet des eaux d'une source jaillissante d'origine superficielle.

ambiant, des sels calcaires et magnésiens qu'elles dissolvent, des chlorures, des iodures et bromures alcalins, des carbonates de fer, etc., qu'elles rencontrent dans le sol.

Matériaux des eaux minérales. — A proprement parler il n'est pas de substances contenues dans les roches géologiques ou dans l'atmosphère qui ne puissent se rencontrer dans les eaux minérales, parce qu'il n'en est pas d'absolument insolubles. Mais les principales substances dissoutes par les eaux sont les suivantes :

1° *Gaz.* — L'*azote*, qui est abondant dans beaucoup d'eaux minérales chaudes, peut provenir soit de l'air atmosphérique ayant pénétré sous pression, dissous dans l'eau de mer, soit peut-être de la décomposition d'azotures contenus dans les couches profondes. Ce gaz n'est qu'en minime proportion dans les eaux froides. L'*oxygène* vient originairement de l'air : il ne se rencontre pas dans les eaux thermales, ni dans beaucoup d'eaux froides ; les matériaux des couches profondes en sont trop avides pour ne pas l'arrêter au passage. L'*acide carbonique* a pour principale origine l'exhalation continue de ce gaz par le noyau central incandescent. Il paraît provenir surtout de la réaction des oxydes de fer ou des silicates basiques sur les carbures de fer fondus :

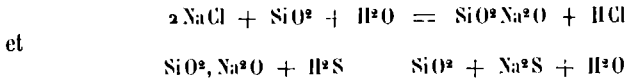


L'acide carbonique des eaux froides est en partie emprunté au sol.

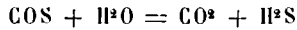
L'*acide sulfhydrique* et l'*oxysulfure de carbone* signalé dans quelques eaux minérales paraissent dus à la réaction des acides chlorhy-

(1) Rien n'empêche de croire qu'une partie de ces eaux ait pénétré, par capillarité à travers les fissures, dans les profondeurs des terrains *en partant de la surface du sol*. Mais l'eau du fond des mers a une épaisseur bien moindre à traverser et une pression bien autrement grande que l'eau qui a pénétré le sol à partir de la surface émergée.

drique et carbonique sur les sulfures métalliques. Cet acide chlorhydrique lui-même provient de l'action de la silice et des silicates agissant en présence de l'eau, au rouge, sur le sel marin :



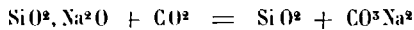
De là, l'existence simultanée dans beaucoup d'eaux minérales du sulfure de sodium, de la silice et des silicates, qu'accompagne souvent aussi le chlorure sodique. D'autre part les sulfures attaqués par l'acide carbonique au rouge donnent de l'oxysulfure de carbone, comme je m'en suis assuré, et celui-ci, en réagissant sur l'eau à plus basse température, produit de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré :



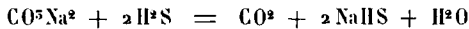
Enfin, signalons le *gaz des marais* et d'autres hydrocarbures qui se dégagent de certaines eaux, ou à côté d'elles (eaux sulfureuses, eaux bromodurées), hydrocarbures sur lesquels nous reviendrons.

2° *Substances fixes des eaux minérales.* — Les plus importantes sont :

a. — *Les sels alcalins* : ils sont presque exclusivement sodiques ou accompagnés d'une minime proportion de sels de potassium. Le bicarbonate sodique provient de l'action de l'eau chargée d'acide carbonique et peut-être de sel marin, sur les silicates alcalins des feldspaths :



Le sulfure sodique résulte de l'action de l'acide sulfhydrique sur les mêmes feldspaths, ou peut-être sur le carbonate de soude formé comme il vient d'être dit :



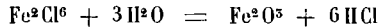
J'ai observé directement que, quand on chauffe du feldspath riche en potasse et pauvre en soude avec de l'hydrogène sulfuré, il se fait une eau minérale sulfureuse riche surtout en sulfure de sodium.

Struve a montré depuis longtemps qu'en chauffant sous pression la phonolite de Bilin (Bohême) avec de l'eau chargée d'acide carbonique, on obtient une eau gazeuse alcaline artificielle renfermant les matériaux de l'eau de cette localité.

Le *silicate de sodium* que l'on rencontre dans quelques eaux (*Plombières, Molitg*, etc.) a la même origine.

b. — Le *chlorure de sodium*, accompagné quelquefois de bromure et

d'iodure sodiques, rarement des sels correspondants de potassium, peut provenir directement des eaux de mer, s'il s'agit des eaux thermales, ou bien s'être formé aux dépens des silicates de soude des granits attaqués par l'acide chlorhydrique qui s'échappe du noyau central et qui a pour origine l'action que l'eau, à haute température, exerce sur les chlorures alcalins, terreux ou métalliques proprement dits :



Le sel marin des eaux minérales franchement salées est généralement emprunté aux terrains du trias et aux terrains permien qui en contiennent des couches puissantes.

c. — Les *sulfates terreux*, de chaux, de magnésie, quelquefois d'alumine, sont généralement fournis par les matériaux des couches terrestres stratifiées du permien, du trias ou du crétacé.

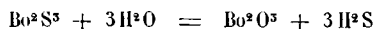
d. — Les *sels ferreux*, en particulier le bicarbonate de fer, sont dissous par les eaux chargées d'acide carbonique aux dépens des oxydes et sels ferreux qui imprègnent ou forment les puissants dépôts dévoniens, siluriens, permo-carbonifères, oolithiques, etc.... A l'air, le bicarbonate ferreux perd son acide carbonique et se transforme en peroxyde de fer; celui-ci se dépose en entraînant l'arsenic qui accompagne souvent le fer. Il en est de même du *sulfate ferreux* qui dérive de l'oxydation des roches ferrugineuses, *marcassite* FeS^2 ou *mispickel* $\text{FeS}^2, \text{FeAs}^2$. Ce sel s'oxyde à l'air et dépose du peroxyde de fer arsenical.

On peut aussi signaler les *crénates* et *apocrénates de fer* dus à des acides produits aux dépens de matières provenant de la décomposition des substances végétales sous l'influence de certains ferments.

e. — Les acides qui se rencontrent le plus généralement dans les eaux minérales à l'état de sels sont : l'*acide sulfurique* et l'*acide chlorhydrique* qui peuvent exister même à l'état libre dans quelques terrains volcaniques. La seule petite rivière du *Rio Vinagre*, originaire d'un volcan des Andes, débite par jour 38 000 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 39 000 d'acide sulfurique libre; les flancs de presque tous les volcans de cette région sont parcourus par des eaux acides semblables; on sait que le sel marin, l'eau et la silice donnent à haute température du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique.

L'*acide silicique* est le plus souvent uni à la soude dans les eaux minérales; quelquefois il est libre comme dans celles des geysers. On a dit plus haut comment il se produisait aux dépens des feldspaths.

L'*acide borique* proviendrait, d'après J.-B. Dumas, de la décomposition par l'eau d'azotures et sulfures de bore existant dans les couches profondes du sol :



Suivant une autre opinion, il serait emprunté aux borates des couches salines permienues et triasiques déposées par les anciennes mers. On le trouve dans presque toutes les eaux sulfureuses et alcalines en petite quantité.

f. — Parmi les éléments que l'on trouve plus rarement dans les eaux minérales, nous citerons :

Le *lithium*, le *cæsium*, le *rubidium* dont les silicates se trouvent dans les granits à côté de celui du potassium. Parmi les eaux particulièrement lithinées citons celles de Bourbonne, 0^{gr},088 LiCl par litre ; de Royat, 0^{gr},050 de carbonate de lithine ; de Vichy, 0^{gr},030 ; de la Bourboule, 0^{gr},024 de chlorure de lithium par litre.

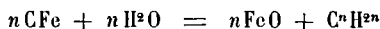
Les *sels ammoniacaux*, signalés dans quelques eaux sulfureuses et bromurées.

Les *sels d'alumine*, que presque tous les terrains peuvent fournir ; on peut rencontrer entre autres dans les eaux le sulfate d'alumine (*Auteuil, Passy*).

Les *sels de cuivre* ; ils proviennent de terrains à pyrites cuivreuses (*Balaruc, Bourbonne*).

Le *carbonate de baryte* (*Luxeuil*) ; le *carbonate de strontiane* (*Vichy, Sedlitz, Carlsbad*) ; le phosphate de chaux (*Kronenquelle, à Ems*) ; les *sels de zinc* (*Ronneby, Rippoldsau*) et dans cette dernière eau, acidulée et ferrugineuse, des traces d'étain, de cuivre, de plomb, d'antimoine.

g. — Il faut ajouter à ces divers sels un certain nombre de matières organiques que l'on peut aussi trouver dans les eaux minérales. Les principales sont le *gaz des marais*, déjà cité, et une série d'hydrocarbures saturés en CⁿH^{2n + 2} et CⁿH²ⁿ (pétroles d'Amérique, du Caucase, etc.) qui n'ont pas d'autre origine que l'action de l'eau sur les carbures de fer du noyau central :



Citons enfin les *acides crénique* et *apocrénique* dérivés de l'humus et les acides *butyrique* et *propionique*, acides qui sont dus, comme les précédents, à des fermentations produites non loin de la surface, aux dépens des matières organiques du sol.

Classification des eaux minérales. — Nous diviserons les eaux minérales en neuf classes :

(A). *Eaux acidules* ou *carboniques*. Elles contiennent un excès d'acide carbonique avec une petite quantité de carbonates de sodium, de calcium ou de fer.

(B). *Eaux alcalines*. Ces eaux sont alcalines au papier et minéralisées par une notable proportion de sels de soude alcalins.

(C). *Eaux sulfureuses*. Elles contiennent comme éléments caractéristiques des sulfhydrates alcalins ou de l'hydrogène sulfuré.

(D). *Eaux chlorurées*. Elles sont salées au goût et caractérisées par la présence du chlorure de sodium en quantité abondante.

(E). *Eaux bromurées et iodurées*. Ces eaux contiennent une sensible proportion de bromures et iodures alcalins.

(F). *Eaux sulfatées*. Elles sont minéralisées, suivant les cas, par du sulfate de soude, de magnésie ou de chaux qui s'y trouvent généralement en quantité suffisante pour les rendre purgatives et laxatives.

(G). *Eaux ferrugineuses*. Ces eaux contiennent plus de 50 milligrammes de bicarbonate, sulfate ou crénate de fer par litre.

(H). *Eaux phosphatées*. Elles peuvent contenir de 0^{gr},15 à 0^{gr},20 de phosphate calcique au litre.

(Y). *Eaux arsenicales*. Elles sont relativement riches en arsenic : 2 à 3 milligrammes par litre au minimum.

(A) EAUX ACIDULES OU CARBONIQUES

Ces eaux sont caractérisées par une quantité notable d'acide carbonique libre, 300 à 1000 centimètres cubes et plus par litre. Cet acide est toujours accompagné d'une faible proportion de carbonates alcalins ou alcalino-terreux. Elles sont froides, piquent la langue, font effervescence à l'air, et bleussent le tournesol après ébullition.

Leurs principaux sels sont les bicarbonates sodiques, calciques ou magnésiens, quelquefois des borates, des chlorures ou sulfates alcalins et terreux, des azotates en petites proportions (*Montegut, Ségla*).

On subdivise ces eaux en : (a) *Eaux acidules alcalines*; (b) *Eaux acidules calcaires*; (c) *Eaux acidules ferrugineuses*.

(a) **Eaux acidules alcalines**. — Ex. : Pougues; Seltz ou Selten (*Nassau*)⁽¹⁾; Chabetout; Châteldon; Soultzmatt (*Alsace*); Vals Saint-Jean; Saint-Allyre; Renaison; Bondonneau, etc. Ces eaux peuvent contenir jusqu'à 1 gramme de bicarbonate sodique et, quoique acidules au goût, bleuir très légèrement le tournesol. Quelques-unes, comme celle de Saint-Allyre, sont en même temps chargées de bicarbonates calcaires et magnésiens; elles incrustent d'une dolomie à pâte très fine les objets qu'on y laisse séjourner.

(b) **Eaux acidules calcaires**. — Ex. : Condillac, Saint-Pardoux, Pymont (*Westphalie*), Saint-Galmier, etc. Cette dernière est très légèrement alcaline. Toutes ces eaux précipitent abondamment du carbonate de chaux presque pur lorsqu'on les soumet à l'ébullition.

(1) Toutes les eaux dont on n'indique pas ici le pays d'origine sont françaises.

(c) **Eaux acidules ferrugineuses.** — Bussang, Spa (*Belgique*), Marcols, Châteauneuf, Oriol dans l'Isère.

Voici des analyses de chacun de ces types. Tous les chiffres sont rapportés au litre; cette remarque s'applique également à tous les tableaux des analyses d'eaux minérales qui suivent.

Tableau de la composition des eaux acidules ou carboniques.

COMPOSITION	EAU ACIDULE ALCALINE	EAUX ACIDULES CALCAIRES		EAU ACIDULE FERRUGINEUSE
	Soultzmatt (A. Béchamp) T = 10 à 11°,5	Condillac (O. Henry)	St-Galmier (Fontforte) (O. Henry) Temp. froide	Bussang (Salmade) (Willm) Temp. froide
Acide carbonique libre.	1 ^{sr} 946	1 ^{sr} 096	2 ^{sr} 082	1 ^{sr} 788
Bicarbonate de sodium.	0,957	0,166	0,238	0,628
— de potassium.	»	trace	»	0,061
— de lithium.	0,020	»	nul	0,006
— de calcium.	0,431	1,359	1,037 ⁽¹⁾	0,380
— de magnésium.	0,313	0,035		0,177
— de fer et de manganèse.	nul	0,010	0,009	0,008 ⁽²⁾
Sulfate de potassium.	0,148	»	»	»
— de sodium.	0,023	0,175	0,079	0,134
Chlorure de sodium.	0,071	0,150	0,216	0,083
Borate de sodium.	0,065	»	nul	nul
Sulfate de calcium.	nul	0,053	0,180	»
Silice.	0,063	0,245	0,036	0,064
Acide phosphorique.	»		»	»
Alumine.	»	»	»	»
Peroxyde de fer.	»	»	»	0,0012
Arséniate de fer.	»	»	»	0,0012
Matière organique non azotée.	»	»	0,024	»
Total des matériaux fixes par litre.	1,091	2,193	1,886	1,573

(¹) Le carbonate de chaux prédomine dans cette eau; il faut ajouter aux matières minérales de l'eau de Saint-Galmier 0^{sr},007 de bicarbonate de strontiane et 0^{sr},060 de nitrate de magnésie avec une trace de phosphates solubles. — (²) Il faut ajouter 0^{sr},0029 de carbonate manganoux.

A ces eaux on pourrait ajouter les *eaux acidules siliciques* dans lesquelles la silice est libre et se dépose lentement : celle des geysers de l'Islande et de *Mont-Dore* en Auvergne sont dans ce cas. Les eaux peuvent contenir par litre jusqu'à 0^{sr},240 de silice qu'elles abandonnent peu à peu à l'air à l'état gélatineux; l'acide carbonique y est en grand excès. Ces eaux siliciques diffèrent des eaux acidules proprement dites par leur température élevée et la présence d'un peu de bicarbonate sodique (0^{sr},5 à 0^{sr},7 par litre). Elles peuvent aussi être classées dans les alcalines siliciques.

Eaux gazéifiées. — Des eaux acidules carboniques naturelles, il faut rapprocher les *eaux gazéifiées*, artificiellement chargées d'acide carbonique, eaux dont on fait aujourd'hui un grand usage et presque un abus. Telles sont les eaux dites de Seltz, de Chantilly, de l'Atlas, d'Apollinaris.

On y a rencontré quelquefois du plomb, de l'étain, du cuivre et une quantité de microbes, généralement non pathogènes, qui montrent que ces eaux n'ont pas été préalablement stérilisées ni même soigneusement filtrées. Cette fabrication doit donc être surveillée avec soin.

(B) EAUX ALCALINES

Les eaux alcalines sont généralement chaudes. Presque toujours l'acide carbonique s'en dégage abondamment. Elles doivent leur alcalinité surtout au bicarbonate de soude généralement mélangé d'un peu de bicarbonate de potasse, rarement au sesquicarbonate de soude (*natron*) qui minéralise cependant quelques eaux de Hongrie, d'Égypte ou du Mexique; dans quelques cas, la substance alcaline est le silicate sodique (voir p. 116), comme dans les eaux de Plombières. La lithine se rencontre dans plusieurs, principalement dans celles du plateau central de la France; on l'a signalée dans les eaux de Marienbad, Sultzmat, Plombières, Vichy.

Les eaux alcalines contiennent, quelquefois assez abondamment, du bicarbonate de chaux; un peu de chlorure de sodium, de minimes proportions de fer, d'iode, d'arsenic, de silice, de borates, etc.

La France est particulièrement favorisée au point de vue des eaux minérales alcalines. Celles de Vichy et de Vals sont les plus importantes par leur débit et leur riche minéralisation. Les eaux du Boulou, dans les *Pyrénées-Orientales*, sur la frontière d'Espagne, sont aussi célèbres par leur efficacité. Les plus précieuses sont celles que leur faible thermalité, leur inaltérabilité et l'échelle variable de leur alcalinité permettent de conserver sans altération sensible et d'adapter aux divers besoins de la thérapeutique. Ces eaux se divisent en :

(a) **Eaux alcalines fortes** contenant de 4 à 8 et même 10 gr. de bicarbonate de soude par litre : Vichy, Cusset, Vals, Ems (*Nassau*), etc.

(b) **Eaux alcalines faibles** contenant moins de 4 grammes de bicarbonate de soude par litre : Neris, Royat, Vals, Tœplitz (*Bohême*), etc.

(c) **Eaux silicatées sodiques** : Plombières, Mont-Dore. Ces dernières eaux, à côté de 0^{gr},693 de bicarbonate de soude par litre, contiennent 0^{gr},210 de silice. Barèges, dans les Hautes-Pyrénées, Molitg et Vernet, Bagnères-de-Luchon, Ax, Saint-Sauveur, la source de Mauhourat à Cauterets, dans les Pyrénées, Arassan, Boulak, Bergati, dans

le Turkestan Russe, enfin les eaux des Geysers, sont aussi des eaux riches en silicates alcalins, mais sulfureuses. Elles déposent du quartz cristallisé ou de la silice amorphe.

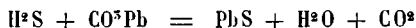
(d) **Eaux chlorosodiques alcalines** : Ex. : Royat, Saint-Nectaire, Châtel-Guyon, etc. Cette dernière est légèrement laxative, grâce à son chlorure de magnésium. Vic-sur-Cère (*Cantal*) contient 0^{gr},160 de silicate de soude par litre.

Nous donnons ci-après (voir le tableau p. 118) la composition de divers types d'eaux alcalines.

(C) EAUX SULFUREUSES

Elles sont faciles à reconnaître à leur odeur d'hydrogène sulfuré, surtout après quelques instants d'exposition à l'air, et à leur saveur hépatique.

Elles se distinguent et se classent d'après leurs principes sulfureux et les sels qui les accompagnent. Dans les unes, et ce sont les plus importantes, on trouve du sulfure de sodium Na²S, mêlé d'un peu de sulfhydrate NaHS qui en dérive par dissociation. Elles ne contiennent pas d'hydrogène sulfuré libre. En effet : 1° Mises à digérer avec du carbonate de plomb, elles ne dégagent point d'acide carbonique, et leur principe sulfureux persiste. S'il était à l'état de gaz sulfhydrique, ce carbonate enlèverait à ces eaux tout leur soufre à l'état de sulfure de plomb.



2° Le sulfate de manganèse précipite presque tout leur soufre sous forme de sulfure ; or ce sel n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré.

On peut démontrer que le principe sulfureux est un mélange de sulfure et de sulfhydrate sodique. Lorsqu'on verse du nitro-prussiate de soude dans un sulfure, il se fait une belle coloration pourpre ; si l'on ajoute de l'acide sulfhydrique à ce sulfure, ou du sulfhydrate de sulfure, la coloration et le précipité deviennent bleus. Or, lorsqu'on verse avec précaution dans les eaux de Barèges, Cauterets, etc., du nitro-prussiate de soude étendu, on voit d'abord apparaître le précipité bleu qui caractérise les sulfhydrates, précipité qui devient ensuite pourpre, accusant ainsi la présence simultanée d'un peu de sulfure Na²S (*A. Gautier*).

Dans d'autres eaux sulfureuses, au contraire, l'hydrogène sulfuré libre se dégage notablement. Elles sont *sulfhydriquées* et le plus souvent siliceuses (*Uriage, Aix en Savoie*).

Dans d'autres, enfin, le principe sulfureux est accidentel et provient de la réduction, par les matières organiques du sol, des sulfates dont ces eaux sont abondamment chargées.

Tableau de la composition des eaux minérales alcalines.

COMPOSITION	EAUX ALCAINES PORTES		EAUX ALCAINES FAIBLES		EAU ALCAINE SILICATÉE	EAU CHLORO-ALCAINE
	Vichy (Grande-Grille)	Vichy (Hôpital) (Willm)	Vais (Vésaire) (O. Henry)	Royat (la Commune) (Willm)	Vais (Saint-Jean) (O. Henry)	St-Nectaire (Gubler) (Truchot)
Acide carbonique total	»	4 ^g 708	»	»	0 ^g 061	»
— — — — —	0 ^g 849	1,177	2 ^g 145	1 ^g 395	0,0207	1 ^g 108
Bicarbonate de sodium (C ² O ³ Na ²)	5,583	4,987	6,040	1,169	0,061	3,287
— de potassium (C ² O ³ K ²)	0,351	0,401	0,263	0,207	»	0,351
— de lithium (C ² O ³ Li ²)	0,035	0,036	trace	0,059	trace	»
— de calcium (C ² O ³ Ca)	0,364	0,544	0,571	1,118	0,0318	0,416
— de magnésium (C ² O ³ Mg)	0,074	0,079	0,900	0,500	0,0059	0,293
— ferreux (C ² O ³ Fe)	0,004	0,004	0,010 ⁽⁵⁾	0,074	0,006	0,020
Sulfate de sodium	0,279	0,267	0,200 ⁽⁶⁾	1,64	0,054	0,151
— de lithium	0,574	0,567	1,100	1,672	0,0099	2,645
Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	0,055
— de lithium	0,003	trace	»	»	»	trace
Phosphate de sodium	0,0008	0,0012	trace	»	0,00025	0,0025
Arsenate disodique	»	»	»	0,008	»	»
— de fer	»	»	»	0,103	»	0,120
Silice	0,065	0,062	0,058	»	0,0309	»
Silicate de soude (Si ² O ³ Na ²)	»	»	»	»	»	»
Alumine	»	»	»	»	»	»
Iodure et bromure de sodium	trace	trace	»	»	»	»
Borate de soude	trace	»	»	»	»	»
Matière organique	»	»	trace	»	»	»
Total des matières fixes par litre (1)	7,334	5,183 ⁽³⁾	9,142	4,030	0,008	traces
						7,240

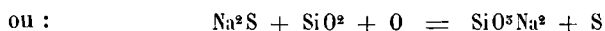
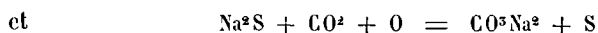
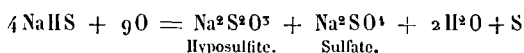
(1) Matières desséchées à 100 degrés. — (2) Température en 1881 : 54 degrés. — (3) Trace de rubidium et de strontium. — (4) Thermalité des eaux de Vals = 51 degrés. — (5) Avec un peu de manganèse. — (6) Indiqué comme sulfate double de soude et de chaux. — (7) La composition des diverses sources de Royat est très variée; ainsi, d'après M. Willm, la source César ne contient que 0^g,354 de bicarbonate sodique et 0^g,654 de bicarbonate calcique. La température de la source de la Commune est de 54^g,2; celle de la source César de 28^g,5. — (8) Avec un peu de sulfate de chaux. — (9) Il faut signaler aussi dans cette eau 0^g,0096 de sulfate de potassium par litre et 0^g,0056 d'azotate de sodium.

On classera donc les eaux sulfureuses en : (a) *Eaux sulfureuses proprement dites*; (b) *Eaux sulhydriquées*; (c) *Eaux sulhydriquées chlorosulfatées*; (d) *Eaux sulfureuses sulfatées ou accidentelles*.

(a) **Eaux sulfureuses proprement dites.** — Ex. : Cauterets, Luchon, Barèges, Molitg, Bagnères, Labassère, Gazost (*Pyrénées françaises*), Panticosa (*Pyrénées espagnoles*), Lipspringe (*Westphalie*), etc.

Ces eaux contiennent de 2 à 8 centigrammes de sulfure de sodium par litre. Elles sortent des terrains anciens et sont presque toujours chaudes. Leurs sulfures alcalins sont généralement accompagnés d'un peu de chlorure de sodium, de carbonate de sodium, et, dans quelques cas, de silicate de soude, de carbonate de magnésie, quelquefois d'un peu de silice libre et d'une trace d'hydrogène sulfuré. Elles dégagent de l'azote gazeux (Panticosa 17 à 21 centimètres cubes, Cauterets 25 centimètres cubes, Barèges 9^{cc},5, Lipspringe 60 centimètres cubes par litre); mais pas d'acide carbonique ni sulhydrique libres ou seulement des traces.

Exposées à l'air, elles s'altèrent en s'oxydant avec la plus grande facilité. L'acide carbonique atmosphérique et la silice qu'elles contiennent déplacent l'hydrogène sulfuré de leur sulfure; ce gaz en s'oxydant donne du soufre libre. Beaucoup d'eaux sulfureuses blanchissent dans les baignoires (*Barèges, Luchon, Molitg*). Leur principe sulfureux s'oxyde en partie pour donner un hyposulfite, en même temps que le soufre est directement déplacé :



Dès leur émergence, ou peu après leur sortie du griffon, on rencontre dans les eaux sulfureuses deux substances organiques : l'une soluble, la *barégine*; l'autre, la *glairine*, insoluble et organisée, qui paraît avoir besoin de l'air pour se développer. Quand on évapore ces eaux, on obtient un résidu qui laisse du soufre libre qu'on peut enlever par divers dissolvants, en même temps qu'un peu de matière organique. La partie microbienne insoluble, la *glairine*, augmente très sensiblement avec le temps dans les grands réservoirs où on la conserve. Elle est onctueuse au toucher et renferme de la silice en forte proportion, du soufre, du fer et des traces d'iode. Dans certaines sources on trouve enfin une con-ferve filamenteuse, la *sulfuraire* de Fontan ou *bejiatoa*, de même composition que la glairine. Elle contient : Silice = 30 à 40; Carbone = 44 à 45; Hydrogène = 6,5 à 8; Azote = 5,5 à 8,1;

ou, si l'on calcule sans silice : C = 62,8 ; H = 11,4 ; Az = 11,4 ; O + S = 14,4.

On peut enfin rencontrer dans ces eaux une trace d'iode, d'ammoniaque et peut-être d'ammoniaques composées. Presque toutes contiennent de l'acide borique.

Presque toutes ces eaux sont chaudes et peuvent atteindre 79 à 80 degrés (Olette). Les eaux de Labassère et de Gazost sont les seules eaux sulfureuses froides (12 à 13 degrés). Les eaux sulfureuses sont toujours alcalisées par des sulfures, des silicates et des carbonates alcalins.

(b) **Eaux sulfhydriquées.** Elles sont caractérisées par l'acide sulfhydrique libre, ou très faiblement combiné, qu'elles contiennent. Ex. : Aix en Savoie, Bagnolles, Vernet et Molitg, dans les Pyrénées-Orientales. Presque toutes les eaux sulfhydriquées sont remarquables par leur richesse en silicates.

(c) **Eaux sulfhydriquées chlorosulfatées.** — Ces eaux, généralement chaudes, contiennent à côté de leur principe sulfureux une certaine dose de chlorures et de sulfates. Ex. : Uriage, Aix-la-Chapelle, Askern (*Angleterre*).

(d) **Eaux sulfureuses accidentelles ou sulfureuses sulfatées.** — Elles contiennent tantôt du sulfure de calcium mêlé d'un peu de sulfures alcalins, tantôt de l'hydrogène sulfuré, mais toujours avec prédominance des sulfates calcaires et magnésiens. Ces eaux ne sont devenues sulfureuses que grâce à la réduction de leurs sulfates par les matières organiques des terrains stratifiés qu'elles traversent. Ce ne sont donc pas des eaux sulfureuses primitives, mais bien des *eaux sulfatées accidentellement devenues sulfureuses*. Elles sont toujours froides. Parmi ces eaux sulfureuses accidentelles on peut citer celles d'Enghien, de Cauvallat, de Saint-Amand.

(e) **Eaux sulfureuses dégénérées.** — Il faut enfin ajouter aux quatre familles précédentes celle des *eaux sulfureuses dégénérées*, telles que celles de la source Cerola d'Olette (*Pyrénées-Orientales*). Ce sont des eaux primitivement sulfureuses où les sulfures et hyposulfites ont disparu par oxydation. On n'y trouve plus que des sulfates. En même temps la matière organique a été complètement transformée en azotates.

D'ailleurs toutes les eaux sulfureuses subissent une décomposition profonde par la mise en bouteille et le transport. C'est ainsi que les eaux de la Preste, qui d'après Anglada contiennent à la source 0^{gr},027 de sulfhydrate de sodium, fournissent 0^{gr},043 de sulfate de soude, et sont exemptes de tout sulfure après avoir été transportées.

Voici quelques analyses des diverses espèces d'eaux sulfureuses :

Tableau de la composition de divers types d'eaux sulfureuses.

COMPOSITION	EAUX SULFUREUSES PROPREMENT DITES			EAU SULFHY- DRIQUÉE	EAU SULFUREUSE CHLORO- SULFATÉE	EAU SULFUREUSE ACCIDEN- TELLE
	Eaux-Bonnes (S. Vieille) T = 52° (Willm)	Bagnères-Luchon (Bain de la Reine) T = 64° 5 (Willm) (5)	Barèges (Lambou) T = 44° 5 (Willm)	Aix-Savoie (6) T = 43° (Bonjean)	Uriage T = 27° (J. Lefort)	Enghien (Source du Roi) (De Paysan et Leconte)
Hydrogène sulfuré	»	»	»	0 ⁶ 0,41	0 ⁶ 0,11	0 ⁶ 0,25
Azote	»	»	»	0,032	0,024	0,019
Acide carbonique libre	0 ⁶ 0,102	»	»	0,026	0,006	0,119
Sulfure de sodium (Na ² S)	0,023	0 ⁶ 0,54	0 ⁶ 0,39	»	0,026 ⁽⁹⁾	»
Hyposulfite de sodium	0,008	0,006	0,011	»	trace	»
Chlorure de sodium	0,267	0,077	0,042	0,008	6,057	0,039
— de potassium	0,022	»	»	0,017 ⁽⁶⁾	0,401	»
Sulfate de calcium	0,140	0,036	»	0,016	1,520	0,319
— de sodium	0,043	0,007	0,017	0,095	1,183	»
— de potassium	»	0,003	0,006	»	»	0,009
— de magnésium	0,001	»	»	0,035	0,605	0,090
Silicate de sodium (Si ² O ³ Na ²)	»	0,036	0,058	»	»	0,050
— de calcium (Si ² O ³ Ca)	»	»	0,011	»	»	»
— de magnésium (Si ² O ³ Mg ²)	»	0,006	0,001	»	»	»
Carbonat. de chaux et de magnésie.	0,012	»	»	0,174 ⁽⁷⁾	»	0,238
Silice en excès	0,062	0,044	0,053	»	0,079	0,029
Oxyde de fer (avec manganèse).	»	0,003	0,001	0,009	trace	»
Alumine	»	»	»	0,053 ⁽⁸⁾	»	0,039 ⁽¹²⁾
Sels de lithium et d'ammonium.	»	trace	trace	»	0,003 ⁽¹⁰⁾	»
Borates, phosphates, iode, cuivre.	0,004 ⁽¹⁾	trace	trace	»	traces	»
Matière organique (environ).	0,040 ⁽²⁾	0,038	0,031	glairine	traces	indéterminée
Résidu fixe par litre à 180°.	0,609	0,316	0,2705 ⁽⁴⁾	0,430	10,276	1,491

(1) 0⁶,004 de BrNa. — (2) 0⁶,00019 d'ammoniaque. — (3) Température : 57°. — (4) Ce résidu contient 0⁶,0002 de sulfarsénite de sodium. — (5) Température : 43°. — (6) Ces 0⁶,017 sont, d'après l'auteur, du chlorure de magnésium. — (7) Trace de strontiane et de phosphate de chaux. — (8) Indiqué par l'auteur de l'analyse comme sulfate d'alumine. — (9) D'après Willm. — (10) Les eaux d'Uriage contiennent 0⁶,0078 de chlorure de lithium; elles contiennent en outre 0⁶,5535 de bicarbonate sodique et 0⁶,0021 d'arséniate sodique. — (11) M. Péligot a fait, en 1881, une nouvelle analyse de cette eau. Il a trouvé, entre autres : *acide sulfhydrique*, 0⁶,016; *carbonate de chaux*, 0,388; *chlorure de sodium*, 6,00; *chlorure de potassium*, 0,402; *sulfate de chaux*, 1,115; *sulfate de soude*, 1,253; *sulfate de magnésie*, 0,609; *arséniate de soude*, 0,002 : *total du résidu fixe*, 9⁶,807. — (12) Ces 0,039 sont, d'après les auteurs, du sulfate d'alumine.

(D) EAUX CHLORURÉES OU SALÉES

Les eaux chlorurées ou salées sont celles où prédomine le chlorure de sodium; il est généralement accompagné d'un peu de chlorures de potassium, calcium et magnésium, et d'une quantité variable de sulfates de ces mêmes bases. Ces eaux, salées au goût, proviennent le plus souvent du lavage des dépôts de sel gemme laissés par l'évaporation des mers géologiques, dépôts qui se rencontrent en masses souvent énormes dans le permien et le trias, et où le sel marin est accompagné des

sels de l'eau des mers primitives. On peut trouver dans les eaux chlorurées des bromures et iodures, comme à Kreuznach; des sulfures, comme dans celles d'Aix-la-Chapelle; des carbonates alcalins, comme à Bourbon-l'Archambault; du fer, comme à Hombourg; du cuivre, comme à Balaruc; des sulfates, comme à Bourbonne; de l'acide carbonique libre, comme à Nauheim et à Kissingen.

Leurs eaux-mères sont quelquefois riches en bromures et iodures qu'on exploite ou que l'on utilise dans le traitement de la scrofuleuse.

Nous diviserons ces eaux en (a) *chlorurées chaudes*, (b) *chlorurées froides*, (c) *chlorosulfatées*, (d) *chlorocarbonatées* et (e) *chlorolithinées*.

(a) **Eaux chlorurées chaudes.** — Ex. : Baden, Balaruc, Bourbonne, Bourbon-Lancy, Bourbon-l'Archambault, Kreuznach (*Prusse*), Wiesbaden (*Nassau*), Kissingen (*Bavière*), Luxeuil, etc.

Ces eaux peuvent être chargées d'acide carbonique, comme à *Nauheim* et à *Kissingen*, ou contenir des carbonates et des sulfates alcalins et terreux.

(b) **Eaux chlorurées froides.** — La principale est l'eau de mer, sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure. Hombourg (*Hesse*). Salies de Béarn dans les Pyrénées, Dax, Niederbronn (*Alsace*), Dieuze, etc., sont des eaux salées froides.

Elles peuvent contenir, à côté des chlorures alcalins et terreux, des bicarbonates de chaux et de magnésie, ou du fer, comme à Hombourg (0^{gr},050 à 0^{gr},122, par litre, de carbonate ferreux).

(c) **Eaux chlorosulfatées.** — Ces eaux contiennent des sulfates associés à leurs chlorures; quelquefois, comme celles de Carlsbad ou de Bourbon-l'Archambault, elles dissolvent aussi une faible quantité de carbonates alcalins. Canstadt (*Prusse*), Carlsbad (*Bohême*), Marienbad (*id.*), Cheltenham (*Angleterre*), Friederichshall (*Allemagne*), appartiennent à cette variété. Dans plusieurs de ces eaux prédominent les sulfates; elles pourraient se classer indifféremment parmi les *eaux sulfatées* ou parmi les *chlorurées*.

Les eaux chlorosulfatées peuvent quelquefois, grâce à la réduction de leurs sulfates, devenir sulfureuses accidentelles. Telles sont celles d'Aix-la-Chapelle, dans la Prusse rhénane.

(d) **Eaux chlorocarbonatées.** — Elles contiennent du bicarbonate calcique associé aux chlorures de magnésium et de sodium. Elles sont généralement laxatives ou purgatives (eau de *Châtel-Guyon*).

(e) **Eaux chlorolithinées.** — On peut enfin ajouter à ces diverses sous-familles, les *eaux chlorolithinées*, vu l'importance plus ou moins justifiée que l'on fait jouer aujourd'hui à la lithine dans les eaux minérales. *Santenay* est un exemple de ces eaux lithinées.

Certaines eaux salées peuvent être presque saturées de sel marin, telles sont les eaux salées de Dax (292^{gr},8 de sel marin au litre) et celles de Salies de Béarn, un peu moins riches en sel marin, mais plus chargées en chlorure de magnésium. On utilise aussi les bains d'eaux mères de salinage coupées d'eau. Ces eaux mères contiennent à Dax de 50 à 220 grammes de sel marin, de 230 à 46 grammes de chlorure de magnésium, de 6 à 3 grammes de bromure de magnésium, etc., par litre. A Salies, 41 à 70 grammes de sel marin, 200 à 230 grammes de chlorure de magnésium, 10 grammes de bromure et 0^{gr},018 d'iode de sodium au litre. Voici une analyse de chacun des types d'eaux salées :

Tableau de la composition de diverses eaux chlorurées.

COMPOSITION	EAUX CHLORURÉES CHAUDES		EAU CHLORURÉE FROIDE	EAU CHLORO- SULFATÉE	EAU CHLORO- LITHINÉE	EAU CHLORO- CARBONATÉE
	Balaruc T = 48° (Réchamp et A. Gauthier)	Bourbonne T = 47° (Willim)	Hombourg Elisabeth T = 10° (Liebig)	Friedrichs- hall (Liebig)	Santenay (A. Garnot)	Châtel- Guyon
Acide carbonique libre . . .	0 ^{gr} 0984	»	2 ^{gr} 81	0 ^{gr} 420	0 ^{gr} ,129	1 ^{gr} 445
Azote et oxygène	13 ^{cc} 42	»	»	»	»	»
Chlorure de sodium	7 ^{gr} 045 ⁽¹⁾	5 ^{gr} 202	10,306	7,956	5,231	0,754
— de lithium	0,007	0,0887	»	»	0,087	0,017
— de potassium	»	0,1992	»	»	0,195	0,058
— de magnésium	0,889	0,0538	1,015	3,939	»	1,429
— de calcium	»	0,0785	1,010	»	»	»
Sulfate de potasse	0,146	»	»	0,198	»	»
— de soude	»	»	0,050	6,056	2,196	0,619
— de chaux	0,996	1,393	»	1,346	0,832	»
— de magnésic	»	»	»	5,180	0,172	»
Bicarbonate de chaux . . .	0,836	0,0990	1,431	0,147	0,292	3,438
— de magnésic	0,217	0,042	0,262	0,519	»	0,303
— de fer	»	»	0,060	»	0,015	0,017
Acide silicique	0,023	0,0748 ⁽²⁾	0,041	trace	0,034	0,195
— borique	0,008	»	»	»	»	»
Oxyde ferrique	0,001	0,0016	»	»	»	»
Bromures	trace	0,0644	(trace iode et bromure)	0,114	»	»
Nitrates	trace	»	»	»	»	»
Alumine	»	»	»	»	»	»
Acide phosphorique	0,001	»	»	trace	»	trace
Manganèse	»	»	»	»	»	»
Matériaux fixes par litre .	10,1695	7,236	14,175	25,294	9,211	9,288 ⁽³⁾

(1) L'eau de Balaruc contient en plus, par litre, 0^{gr},0007 de chlorure de cuivre. — (2) Avec une trace de fluorures. Un peu de rubidium et de césium. — (3) Cette eau contient, en outre, 0^{gr},009 d'alumine et 0^{gr},001 d'arséniate de soude par litre.

Eaux de mer. — Même lorsqu'on la puise loin des côtes, la com-

position de l'eau de mer est variable suivant le point d'où elle provient ; mais toujours le sel marin y prédomine, avec les sels de magnésium.

On a signalé dans ces eaux la silice, l'acide phosphorique, le fer, le cuivre, l'argent, le plomb, l'arsenic, l'iode, le fluor, à l'état de traces, des indices de zinc, de cobalt, de nickel, rubidium, césium et lithium.

Les analyses suivantes sont dues à Forchammer :

COMPOSITION	Océan Atlantique	MER MÉDITERRANÉE
Chlorure de sodium.	25, 10	27, 22
— de potassium,	0, 50	0, 70
— de magnésium.	3, 50	6, 14
Sulfate de magnésie.	5, 78	7, 02
— de chaux.	0, 13	0, 15
Carbonate de magnésie.	0, 18	0, 19
— de chaux.	0, 02	0, 01
— de potasse.	0, 23	0, 21
Iodures, bromures.	trace	trace
Matière organique.	trace	trace
Résidu fixe par litre.	35, 44	41, 64

Les mers rapprochées des pôles, ou les petites mers intérieures qui reçoivent de grands fleuves, sont les moins minéralisées. La *Mer Noire* contient 18 grammes environ, la *Baltique* 5 à 18 grammes, la *Caspienne* 6 grammes, de sel marin par litre.

Il est intéressant de connaître la composition des gaz de l'eau de mer à la surface et dans la profondeur. Voici quelques analyses dues à L. Carpenter (*Mer Atlantique*). Ces nombres sont rapportés au litre.

	Moyenne à la surface.	1360 m. de profondeur.	1568 m. de profondeur.
Oxygène.	25, 1	18, 8	17, 2
Azote.	54, 2	49, 3	34, 5
Acide carbonique.	20, 7	31, 9	48, 3

L'oxygène indispensable à la vie pénètre dans les grandes profondeurs par diffusion et aussi, paraît-il, entraîné qu'il est par la chute des poussières et concrétions marines.

(E) EAUX BROMURÉES OU IODURÉES

On ne peut considérer comme eaux bromurées ou iodurées que celles qui, à côté d'une certaine dose de chlorures, tiennent en dissolution, par litre, plusieurs centigrammes de bromures ou d'iodures alcalins.

Les eaux mères de ces eaux minérales s'administrent aussi aux malades, et leur grande richesse en bromures et iodures alcalins les rendent très actives. On utilise ainsi les eaux mères de Salies, Salins, Nauheim, Kreuznach, etc., dont les eaux ne sont que faiblement bromurées.

A côté de ces eaux bromo-iodurées, il faut citer celles du *lac Asphaltite* ou *Mer Morte*, qui contiennent, à 20 mètres de la surface, 117 grammes de chlorure de magnésium, 70 grammes de chlorure de sodium, 32 grammes de chlorure de calcium, 16 grammes de chlorure de potassium, 2 grammes de chlorure de manganèse, et 4^{gr},39 de chlorure de magnésium par litre. Dans les parties profondes de cette singulière mer, les eaux sont si concentrées en sels qu'elles en sont saturées et paraissent en train de cristalliser (*Terreil*).

Parmi les *eaux de source bromurées*, nous citerons Kreuznach. Nauheim (*Prusse*), Kissingen (*Bavière*), Salins, Montmorot.

Parmi les *eaux iodurées* : Heilbronn (*Bavière*), Tœplitz (*Bohême*), Voghera (*Italie*), Saxon. Heilbronn et Tœplitz contiennent de 60 à 98 milligrammes d'iode par litre. Challes, eau bromoiodurée *sulfhydrique*, contient 0^{gr},6 de carbonate de sodium, 0^{gr},028 de silice, 0^{gr},0038 de bromure de sodium et 0^{gr},012 d'iodures alcalins.

Tableau de la composition de quelques eaux bromurées ou iodurées.

COMPOSITION	EAUX BROMURÉES		EAUX BROMO-IODURÉES.	
	Salies de Béarn (Willm)	Kreuznach (Oranienquelle) (Liebig)	Heilbronn (Vogel)	Challes (Willm)
Hydrogène carboné.	»	»	0 ^{lit} 025	(*)
Acide carbonique.	0 ^{gr} 326 (1)	»	0,005	
Chlorure de sodium.	245,449	13 ^{gr} 044	3 ^{gr} 928	0 ^{gr} 1554
— de calcium.	»	2,739	»	»
— de magnésium.	»	»	»	»
— de potassium.	2,304	0,055	»	»
— de lithium.	0,017 (2)	»	»	»
Sulfhydrate de sodium.	»	»	»	0,359
Bromure de magnésium.	»	0,213	»	»
— de sodium.	0,162	»	0,032	0,0038
Iodure de magnésium.	»	0,001	»	»
— de sodium.	»	»	0,098	0,0124
Carbonate de chaux.	0,2699	0,030	0,054	0,0772
— de soude.	»	»	0,506	0,5952
— de magnésic.	0,0302	0,015	0,025	0,0496
— de protoxyde de fer.	0,0420 (3)	0,042	0,006	»
Sulfate de soude.	0,667	»	0,048	0,0638
Silice.	0,184	0,119	0,013	0,0227
Sulfate de calcium.	2,740	»	»	»
— de magnésium.	3,577	»	»	»
Phosphate d'alumine.	»	0,011	»	0,0059
Résidu fixe total.	256,204	16,269	4,710	1,345

(1) Acide carbonique total. — (2) Traces de chlorure de rubidium. — (3) Un peu de manganèse.
— (*) Cette eau donne : 0^{gr},213 de soufre au sulfhydromètre, 0^{gr},067 d'acide carbonique libre et 24^{cc},3 d'azote au litre.

Pour rechercher le brome, en présence des iodures dans ces eaux chloro bromo-iodées, on commence par chasser l'iode en faisant bouillir la liqueur, après concentration, avec du perchlorure de fer qu'on ajoute tant que ce réactif se décolore; on enlève ensuite le fer par quelques gouttes de sulfure d'ammonium, on filtre et l'on recherche le brome dans la liqueur en ajoutant un peu de chlore et agitant avec de l'éther; celui-ci vient surnager et se colorer en brun grâce au brome qu'il dissout.

(F) EAUX SULFATÉES

Les eaux qui contiennent assez de sulfates alcalins ou alcalino-terreux pour être laxatives ou purgatives sont le plus souvent froides, quelques-unes cependant sont chaudes et généralement un peu alcalines.

On divise les eaux sulfatées en trois classes : (a) *Eaux sulfatées sodiques*; (b) *sulfatées magnésiennes*; (c) *sulfatées calciques*.

(a) **Eaux sulfatées sodiques.** — Elles contiennent du sulfate de soude en quantité notable. Exemples : *Carlsbad* et *Marienbad*, en Bohême), *Carabaña* (Espagne). Le plus souvent ces eaux sont légèrement alcalines, et dissolvent un peu de chlorure de sodium qui ajoute considérablement à leurs effets purgatifs.

(b) **Eaux sulfatées magnésiennes.** — Les eaux magnésiennes sulfatées sont les plus importantes des eaux purgatives. Les meilleures sont celles qui contiennent en même temps du sulfate de soude, et où l'on ne rencontre pas, ou fort peu, de chlorure de sodium, sel qui occasionne des coliques. Parmi ces eaux nous citerons : *Epsom*, en Angleterre; *Sedlitz*, *Saidschutz*, *Pulna*, en Bohême; *Cruzy*, en France. Celle de *Ilunyadi-Janos* contient 22^{gr},5 de chacun des sulfates de magnésie et de soude. Mais beaucoup d'eaux purgatives étrangères paraissent être en partie obtenues artificiellement, soit par dissolution directe par l'eau douce de la partie saline des terres sulfatées magnésiennes qu'on exploite, soit par introduction dans des trous de sonde des eaux superficielles qu'on extrait ensuite lorsqu'elles ont acquis une saturation suffisante.

(c) **Eaux sulfatées calciques.** — Ce sont des eaux laxatives et diurétiques. En France on les rencontre surtout dans les Vosges; quelques-unes dans les Pyrénées : *Contrexéville*, *Vittel*, *Martigny*, *Louesche* (*Suisse*), *Aulus*, *Capvern*, etc., en sont des exemples. L'eau de *Montmirail* contient 9^{gr},3 de sulfate de magnésie, 5 grammes de sulfate de soude et 1 gramme de sulfate de chaux au litre. Elle pourrait être placée dans chacune de nos trois classes.

Nous donnons dans le tableau suivant des analyses de chacune de ces espèces d'eaux sulfatées.

Tableau de la composition de quelques types d'eaux sulfatées.

COMPOSITION	EAU SULFATÉE SONIQUE	EAU SULFATÉE MAGNÉS.	EAUX SULFATÉES MAGNÉSIENNES SODIQUES		EAUX SULFATÉES CALCIQUES	
	Carlsbad T = 13° (Berzeinus)	Creuzy T = 13° (A. Gautier)	Hunyadi-Janos 7 à 13° (Bunsen)	Pulna T = 8°, 2 (Stryve)	Contrexéville (O. Henry)	Aulus (Darmagnac) (Wilm)
Oxygène	»	0 ^{gr} 001	»	»	»	»
Azote	»	0,018	0 ^{gr} 523	»	»	»
Acide carbonique dissous	0 ^{gr} 783	0,140	»	0 ^{gr} 807 ⁽⁴⁾	0 ^{gr} 190	0 ^{gr} ,045
Sulfate de soude	2,587	»	22,551	16,120 ⁽⁵⁾	0,130	0,025
— de magnésie doré sec	»	24,720	22,350	12,120	0,190	0,197
— de chaux doré sec	»	»	»	0,338 ⁽⁶⁾	1,150	1,815
Carbonate de soude	1,262	0,231	0,478	»	0,197	»
— de magnésie	0,373	0,170	»	0,834	0,220	0,011
— de chaux	0,309 ⁽⁴⁾	0,650	0,553	0,100	0,675	0,101
Chlorure de sodium	1,039	1,161	1,704	»	»	0,003
— de potassium	»	0,050	»	»	0,180	»
— de magnésium	»	»	»	2,261	»	0,003
Silicate de soude	»	0,021	»	»	»	»
Carbonate ferreux	»	0,210	0,0006 ⁽⁵⁾	»	0,009	0,003
Silice	0,075	»	0,011	»	alumine 0,420	0,024
Peroxyde de fer	0,004 ⁽²⁾	»	»	0,023	»	»
Fluorure de calcium	0,003	»	»	»	»	»
Phosphates de chaux et d'alumine	0,001	»	»	0,013 ⁽⁷⁾	0,070	»
Total du résidu sec à 160°	5,459	27,789	47,789	32,440	2,941	2,186 ⁽⁸⁾

(1) Il y existe en plus 0^{gr},00096 d'oxyde de strontium. — (2) Il y a aussi 0^{gr},0008 d'oxyde de manganèse. — (3) Cette eau d'Hunyadi Janos contient en outre 0^{gr},021 de CO²Sr. — (4) Sans doute l'acide carbonique libre et combiné. — (5) Il faut à ces 16^{gr},120 de sulfate de soude ajouter 0^{gr},614 de sulfate de potasse et 0,004 de sulfate de lithine non indiqués au tableau. — (6) En plus 0^{gr},005 de sulfate de strontiane et 0,0001 de baryte. — (7) Ce nombre se rapporte à du phosphate de potasse. — (8) L'eau d'Aulus contient une trace de phosphates, d'arséniates et de lithine.

(G) EAUX FERRUGINEUSES

Les sels de fer, lorsqu'ils s'élèvent à 0^{gr},050 ou moins par litre, communiquent aux eaux minérales des qualités spéciales qui font admettre qu'elles doivent principalement au fer leur activité thérapeutique. Le fer peut être accompagné de manganèse (*Cransac*).

Les eaux ferrugineuses sont en général froides, il y en a toutefois de tièdes (*Luxeuil*, 35 degrés). Elles sont souvent légèrement arsenicales.

On les distingue en :

(a) *Eaux ferrugineuses carbonatées* ;

(b) *Eaux ferrugineuses crénatées* ;

et (c) *Eaux ferrugineuses sulfatées*.

(a) **Eaux carbonatées.** — Nous citerons parmi ces eaux : Spa

(Belgique); la Malou, Renlaigue, Rennes, Orezza, en Corse; Pyrmont (Angleterre); Soultzbach (Haut-Rhin); Schwalbach (Nassau). L'eau de Hombourg contient $0^{\text{gr}},050$ à $0^{\text{gr}},120$ de carbonate ferreux au litre avec 10 à 14 gr. de sel marin, un peu de carbonate de chaux, etc. Toutes ces eaux sont d'une conservation difficile. La dose de fer s'y élevant à peine de $0^{\text{gr}},05$ à $0^{\text{gr}},10$ au litre, leur bicarbonate ferreux se décompose en s'oxydant et disparaît entraîné au fond de la bouteille à l'état de peroxyde insoluble, pour si peu que la quantité d'air resté dans la bouteille ou qui pénètre à travers le bouchon soit sensible. En même temps ces eaux tendent à devenir légèrement acidules.

(b) **Eaux crénatées.** — Le fer y est uni à *un acide ulmique*, acide non azoté ($\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5$ d'après Mulder), qui a pour origine les matières organiques de l'humus, substance qui réduit et dissout les sels ferriques à l'état ferreux. L'azotate d'argent produit dans ces eaux un précipité, ou tout au moins une coloration pourpre à chaud. Parmi ces eaux, citons : Forges, Bussang, Provins, en France; Porla, en Suède.

Les eaux crénatées sont les eaux ferrugineuses les plus stables.

(c) **Eaux ferrugineuses sulfatées.** — Elles peuvent être si chargées de fer qu'il faut les couper d'eau pour en faire usage. L'eau de Passy près Paris contient $1^{\text{gr}},11$ de sulfate de fer par litre associé à $32^{\text{gr}},4$ de sulfate de chaux. Celles de Cransac dissolvent, suivant le moment, jusqu'à 9 gr. de sulfate ferreux au litre et $1^{\text{gr}},5$ de sulfate de manganèse; ces eaux sortent d'une montagne fumante, siège d'un perpétuel incendie.

Les eaux minérales froides, par cela même qu'elles se minéralisent aux dépens des roches qu'elles rencontrent dans les failles ou au contact des couches stratifiées jusqu'où pénètrent les eaux de la surface, n'ont pas une minéralisation constante. Généralement elles s'appauvrissent avec le temps, et sont moins minéralisées après les pluies. C'est ainsi que dans une source salée (le Salat) qui émerge dans le trias au-dessus de Rennes (Aude), D'Arcliac a trouvé, vers 1835, jusqu'à 65 gr. de sel marin; en 1878, refaisant cette analyse, je n'ai plus trouvé que 14 gr., et l'année d'après, la saison ayant été pluvieuse, 8 gr. de chlorure de sodium par litre.

De même dans l'eau d'Orezza, Poggiale avait trouvé il y a une quarantaine d'années, $0^{\text{gr}},128$ de carbonate de fer par litre; une analyse que j'en ai faite en 1894 n'a donné que $0^{\text{gr}},0572$ de carbonate du fer; mais j'y ai rencontré $0^{\text{gr}},0107$ de carbonate de manganèse; $0^{\text{gr}},0552$ de carbonate de magnésie; $0^{\text{gr}},5844$ de carbonate de chaux; $0^{\text{gr}},0156$ de sulfate de soude; $0^{\text{gr}},0146$ de chlorure de sodium, $0^{\text{gr}},0016$ de chlorure de potassium, $0^{\text{gr}},0017$ d'alumine; $0^{\text{gr}},0023$ de silice et $0^{\text{gr}},0025$ de matière organique azotée, avec 1406 c. cubes d'acide carbonique libre par litre. On voit que cette eau, cependant bien captée, a subi des variations sensibles. Elle est entièrement exempte de microbes.

Tableau de la composition des eaux ferrugineuses.

COMPOSITION	EAU FERRUGINEUSE BICARBONATÉE		EAU FERRUGINEUSE CRÉNATÉE	EAU FERRUGI- NEUSE SULFATÉE alumine- manganésifère
	Spa (1) —	Orezza (Poggiale)	Forges (Cardinale) (O. Henry)	Gransac — (Willm)
Acide carbonique libre et à l'état de bicarbonate.	2 ^{sr} 573	1 ^{lit} 248	0 ^{lit} 225	0 ^{lit} 0179
Air.	»	0,011	»	»
Carbonate ferreux.	0,136	0 ^{sr} 198	»	»
— de manganèse.	0,003	trace	»	»
— de chaux.	0,027	0,602	0 ^{sr} 076 (2)	»
— de magnésic.	0,012	0,074		
— de lithine.	»	indéterminé	»	»
Crénate de fer.	»	»	0,098 (3)	»
Sulfate de chaux.	»	0,021	0,040	1 ^{sr} 564
— de soude.	0,023	»	0,006	0,233
— de fer.	»	»	»	»
Chlorures alcalins.	0,054	0,006	0,012	0,0151
Sulfate de magnésic.	»	»	»	1,792
Chlorure de magnésium.	»	»	0,003	»
Sulfate de manganèse.	»	»	»	0,158
— d'alumine.	0,020	traces	0,033	0,280 (4)
Acide arsénic.	»			
Fluorure de calcium.	»	indéterminé	sensible	»
Silice.	0,019			
Matière organique.	»	»	»	0,079 trace
Résidu sec total.	»	0,849	0,270	3,982

(1) Spa contient 0^{sr},081 de carbonate sodique par litre et 0^{sr},0080 de CO³K² et 0^{sr},014 d'alumine.
— (2) Calculés à l'état de bicarbonates. — (3) Avec trace de manganèse. — (4) Pommarède et Henry y ont trouvé jusqu'à 1,5 de sulfate de manganèse par litre. M. Willm a signalé dans cette eau 0^{sr},0007 de nickel, des traces de rubidium et de zinc, d'acide phosphorique et borique; il n'y a pas trouvé de fer, alors que les auteurs ci-dessus ont dosé par litre 1,25 de sulfate ferreux. On a dit les causes de ces variations dans le texte.

(II) EAUX PHOSPHATÉES

Beaucoup d'eaux minérales contiennent du phosphate de chaux à petite dose. M. Bourgoïn a cité un exemple particulièrement remarquable d'eau phosphatée : c'est celle de Viry-Châtillon (Seine-et-Oise), source dite du Pied-de-Fer d'Aigremont. Elle sort d'une galerie creusée dans un coteau d'argile à meulière, et contient par litre :

Acide carbonique.	86 ^{sr} 49
Phosphate tricalcique.	0 ^{sr} 179
Bicarbonate calcicque.	0,219
— magnésien.	0,023
Azotate de chaux.	0,042

A. Gautier. — Chimie minérale.

9

Sulfate de chaux	0,032
Chlorure de sodium	0,041
— de potassium	trace
Silice	0,019
Matières organiques	0,002
Total du résidu fixe	0,505

J'ai trouvé moi-même des eaux de sources phosphatées, ayant formé des dépôts contenant jusqu'à 14 pour 100 de phosphate de chaux mêlé au carbonate dans les concrétions calcaires qu'elles forment.

(J) EAUX ARSENICALES

Presque toutes les eaux minérales ferrugineuses contiennent de l'arsenic qu'elles paraissent emprunter aux minerais de fer arsénifères qu'elles rencontrent dans le sol, tels que le mispickel et autres arsénio-sulfures. Mais celles-là seulement sont dites *eaux arsenicales* qui contiennent l'arsenic à la dose de plusieurs milligrammes par litre. On pense que le fer existe dans ces eaux à l'état d'arsénite. Beaucoup sont ferrugineuses bicarbonatées ou crénatées en même temps qu'arsenicales. D'autres, comme celles de la Bourboule en Auvergne, sont salées.

Voici une analyse des eaux arsenicales de la Bourboule (*source Perrière*). Elle est due à M. Willm et rapportée au litre :

Acide carbonique libre	0 ^{gr} 7555
Silice	0,1128
Bicarbonate de calcium (C ² O ³ Ca)	0,1529
— de magnésium (C ² O ³ Mg)	0,0651
— de fer	0,0054
— de sodium (C ² O ³ Na ²)	1,8642
— de potassium (C ² O ³ K ²)	0,2365
— de lithium (C ² O ³ Li ²)	0,0379
Chlorure de sodium	3,1501
Sulfate de sodium	0,2038
Arséniate de sodium (AsO ⁴ Na ³)	0,0155
Acide borique, iode }	Traces.
Matières organiques }	
Poids du résidu fixe par litre	5,0005

M. Truchot n'a trouvé dans les eaux du *Puits central* de la Bourboule que 0^m,0035 d'arséniate de soude (AsO⁴Na³II) par litre. L'eau de Roncigno (*Italie*) contient de 12 à 16 milligrammes d'anhydride arsénique par décimètre cube.

L'arsenic se retrouve toujours abondamment dans les dépôts formés par les eaux minérales même très faiblement arsenicales. C'est ainsi que les arsénates s'accumulent dans les boues et dépôts des eaux ferrugineuses de Lamalou, eaux qui ne contiennent cependant que 0^{gr},0003 à 0^{gr},001 d'arséniate de soude par litre.

DIXIÈME LEÇON

POLYMORPHISME ET ALLOTROPISME. — L'OZONE. — L'EAU OXYGÉNÉE

POLYMORPHISME. — ALLOTROPISME

L'observation démontre que beaucoup de corps peuvent se présenter sous plusieurs états physiques distincts sans changer de composition, ni jouir de propriétés chimiques essentiellement différentes. Ainsi le sulfure de mercure naturel se rencontre en masses cristallines tantôt rouges et d'une densité de 8,2, tantôt noires avec la densité de 7,7, quoiqu'il réponde sous ces deux états à la formule HgS . L'acide arsénieux est amorphe et vitreux lorsqu'il a été récemment sublimé; peu à peu il devient opaque et cristallise en octaèdres; il peut enfin, dans certains cas, affecter la forme orthorhombique. L'acide vitreux est, il est vrai, trois fois plus soluble dans l'eau que l'acide opaque, mais l'un et l'autre donnent les mêmes sels et ont la même composition. Le soufre natif est formé d'octaèdres droits à base rhombe. Lorsqu'on le fond, il cristallise par refroidissement, mais cette fois en aiguilles clinorhombiques. L'on peut aussi l'obtenir à l'état tout à fait amorphe, pulvérulent, ou même sous la forme d'une substance jaune-brun élastique comme du caoutchouc. Toutes ces variétés de soufre donnent, lorsqu'on les oxyde, les mêmes poids d'acides sulfureux et sulfurique.

Le carbonate de chaux CO^2Ca se rencontre dans la nature, tantôt cristallisé en rhomboèdres (*spath d'Islande*; *calcite*), tantôt en prismes hexagonaux orthorhombiques (*aragonite*). Ce sont là deux formes, cristallographiquement incompatibles, d'une même substance.

Les corps qui affectent ainsi, comme l'acide arsénieux, le soufre, le calcaire, deux ou plusieurs formes physiques ou cristallographiques distinctes sont dits *dimorphes* ou *polymorphes*.

Ces changements extérieurs de forme ou de propriétés apparentes ont du reste pour conséquence des changements corrélatifs dans les propriétés physiques et, jusqu'à un certain point, chimiques de ces corps.

On a remarqué que lorsque ces variations de forme ou d'état se produisent dans les corps simples, elles peuvent s'accompagner de modifications souvent profondes dans leurs propriétés, et l'on a nommé *allotropiques* les formes des corps élémentaires ainsi modifiés.

Sous ses formes allotropiques le soufre revêt diverses propriétés: par exemple, il est tantôt soluble, tantôt insoluble dans le sulfure de carbone. Voici du phosphore ordinaire: Il est blanc, transparent, fusible à $44^{\circ},3$, soluble dans le sulfure de carbone, inflammable à l'air sitôt

qu'il est fondu, et très vénéneux. Mais on le connaît sous deux autres états : rouge pulvérulent et amorphe, ou bien cristallisé et comme d'aspect métallique. Il est alors infusible, insoluble dans le sulfure de carbone; il ne s'enflamme plus à l'air que vers 250 degrés; il reste inerte et sans action sur l'économie animale.

Le phosphore blanc et le phosphore rouge amorphe ou cristallisé sont allotropiques; mais formés d'une seule et même matière, on peut aisément passer de l'un à l'autre sans perte de poids et produire par leur oxydation les mêmes quantités d'acides phosphoreux et phosphorique.

Le carbone amorphe, le noir de fumée, le graphite hexagonal, le diamant cubique sont encore des états allotropiques d'un même éléments : le carbone. Le plomb peut être transformé en une modification allotropique très combustible se transformant tout à coup à l'air en lamelles cristallines de litharge PbO .

Le passage d'un corps simple ou composé d'un état à l'autre est toujours accompagné d'une variation de densité et de chaleur spécifique, et d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur latente; d'où, comme conséquence, une variation dans les quantités de chaleur qui se produisent lorsque ces corps, pris sous différents états, entrent en combinaison avec les divers éléments. C'est ainsi que la combustion de 12 grammes de carbone par 32 grammes d'oxygène produit 94 calories si le carbone que l'on brûle est à l'état de *diamant*, tandis qu'il apparaît 97 Calories si les 12 grammes de carbone étaient amorphes.

Les divers états allotropiques des corps résultent, tantôt de la polymérisation ou réunion de plusieurs molécules en une seule, tantôt du mode différent d'agrégation et de saturation réciproque des atomes constitutifs de la molécule du corps simple. Cette agrégation se produit suivant les lois qui régissent les combinaisons ordinaires. Elle se fait généralement avec dégagement de chaleur : si l'on enveloppe de soufre mou la boule d'un thermomètre et qu'on place ce soufre dans une étuve à 95 degrés, on voit bientôt la température du thermomètre atteindre 114 degrés, sous l'influence de la chaleur dégagée par le soufre mou qui passe tout à coup à l'état octaédrique. Il y a là une combinaison du soufre à lui-même.

L'OZONE

On connaît un état allotropique de l'oxygène : c'est l'*ozone*, découvert en 1840 par Schönbein.

L'ozone se produit lorsque l'oxygène est soumis à l'étincelle, ou mieux, à l'effluve électrique. Il apparaît aussi dans certaines combustions lentes, par exemple lorsqu'on laisse le phosphore s'oxyder à l'air sans

s'enflammer. Il se dégage de quelques combinaisons, telles que le bioxyde de baryum, le bioxyde d'argent, le permanganate de potassium, lorsqu'on les décompose à froid avec précaution. On peut obtenir encore l'ozone par l'électrolyse de l'eau. En agissant sur l'eau à froid le fluor donne de l'acide fluorhydrique et de l'ozone.

Préparation. — Le moyen le plus avantageux pour faire de l'ozone consiste à soumettre l'oxygène à l'action de l'effluve ou décharge électrique froide. On y arrive à l'aide de divers dispositifs. L'un des meilleurs est celui de M. Berthelot. Deux tubes cylindriques en verre mince A et B (fig. 55) entrent l'un dans l'autre en ne laissant entre eux qu'un espace annulaire fort étroit. Le tube A est rodé sur le tube B et le ferme à sa partie supérieure. Le gaz oxygène pénètre par la tubulure latérale C dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et en sort par E. Le tube central A est rempli d'acide sulfurique étendu de quatre fois son poids d'eau, et tout l'appareil plonge dans l'éprouvette F pleine du même liquide conducteur. On fait arriver les deux pôles de la pile en A et en F⁽¹⁾. Les deux lames de verre comprenant l'espace annulaire où circule l'oxygène sont ainsi mises en tension; elles électrisent au contact l'oxygène qui passe très lentement de C en D. Ce gaz sort donc en E partiellement transformé en ozone.

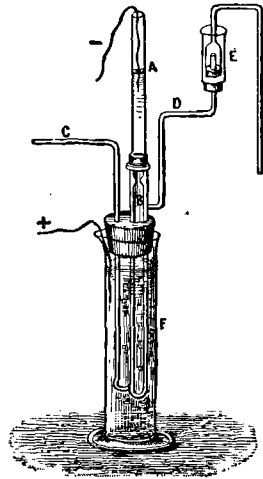


Fig. 55.

Préparation de l'ozone par l'effluve.

Le tube de M. Houzeau, dont nous donnons ici le dessin (fig. 56), met aussi l'oxygène en présence de la décharge électrique observée qui se produit



Fig. 56. — Tube à ozone de M. Houzeau.

entre le fil extérieur et l'armature intérieure du tube. L'oxygène pénètre par la partie large du tube, et sort ozoné par la partie étroite.

L'effluve bien manié donne de l'oxygène contenant de 8 à 10 pour 100 d'ozone à + 20 degrés; 21 pour 100 à — 23 degrés, et 50 pour 100 environ à — 88 degrés. Ces proportions sont presque indépendantes de la pression et ne peuvent dépasser ces limites, l'ozone ayant une tension de dissociation élevée même à basse température.

(¹) On peut employer dix à douze éléments Bunsen, ou deux éléments seulement si l'on fait passer au préalable le courant dans une bobine d'induction.

Propriétés physiques. — L'ozone est un gaz doué, même très dilué, d'une odeur pénétrante et suffocante rappelant celle du phosphore abandonné à l'air ou celle de la marée; un millionième de ce gaz dans l'atmosphère que l'on respire est encore sensible à l'odorat. A la dose de quelques centièmes il irrite fortement les muqueuses.

Ce gaz n'est pas incolore; même étendu d'air ou d'oxygène il présente, sous l'épaisseur de 2 à 3 mètres, une couleur bleu de ciel, caractérisée par onze bandes obscures situées dans la partie visible du spectre. Si l'on vient à le comprimer lentement dans l'appareil Cailletet, cette coloration s'accroît. L'ozone devient bleu indigo et peut même donner par détente un liquide bleu (*Hautefeuille et Chapuis*). Si on le comprime rapidement, l'ozone s'échauffe et détone avec un éclair jaunâtre.

L'ozone est assez soluble dans l'eau.

La densité de l'ozone gazeux a été déduite par M. Soret de sa vitesse de diffusion. (Voir p. 49.) Cette densité est de 1,66; les poids moléculaires étant en raison des densités, si nous représentons par x le poids moléculaire de l'ozone, nous aurons, sachant que 32 est le poids moléculaire de l'oxygène :

$$\frac{x}{32} = \frac{1,66}{1,106} \quad \text{d'où} \quad x = 32 \times \frac{1,66}{1,106} = 32 \times 1,5$$

Le poids moléculaire de l'ozone est donc une fois et demie celui de l'oxygène. Le nombre 32 étant la somme des poids des deux atomes d'oxygène, l'ozone contient, par conséquent, 3 atomes dans sa molécule et répond à la formule O^3 .

Propriétés chimiques. — L'ozone se produit avec absorption de chaleur. En se transformant en oxygène, une molécule d'ozone, ou 48 grammes, fournit 29^{cal.},6. (*Berthelot*.)

Ce corps paraît se comporter comme un acide faible. Il s'unit à la potasse pour donner un ozonite jaune orangé dissociable. L'ozone O^3 est comparable à SO^2 dans lequel S serait remplacé par O, et cet atome particulier joue dans la molécule un rôle électro-positif.

L'ozone s'unit directement à froid au soufre, à l'arsenic, au phosphore, à l'iode, à l'argent, au mercure. En présence des bases il paraît oxyder l'azote lui-même. (*Schænbein*.) L'iodure, le chlorure de potassium donnent avec lui des iodates et chlorates. D'une façon générale, il oxyde tous les corps oxydables à froid ou à chaud : acides sulfureux, phosphoreux, arsénieux, sulfure de plomb, cyanure jaune, etc. Il peroxyde plusieurs protoxydes : l'oxyde de thallium en solution dans l'eau donne immédiatement avec lui un dépôt brun de peroxyde.

Il est absorbé par l'essence de térébenthine et se combine à la plupart des hydrocarbures; il oxyde un grand nombre de matières organiques,

attaque le caoutchouc, et se comporte, en général, comme le ferait le chlore. A la façon de ce dernier élément, il déplace l'iode des iodures.

Une température de 250 degrés, où l'influence, même à froid, de certains oxydes tels que les oxydes de cuivre, le peroxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, décomposent totalement l'ozone.

Recherche de l'ozone. — Pour reconnaître l'ozone on se sert soit de papier imprégné d'oxyde de thallium qu'il brunît, ou d'une solution d'iodure de potassium mêlée d'un peu d'empois frais qu'il colore en bleu, ou enfin de la teinture de gaïac que l'ozone bleuit.

Mais l'acide azoteux colore aussi le papier au thallium; le chlore, l'eau oxygénée, l'acide nitreux, bleussent ceux à l'iodure de potassium amidonné. Aussi a-t-on cherché d'autres indicateurs : les papiers à la tétraméthylparaphénylènediamine se colorent vivement en bleu violet par des traces d'ozone, mais les nitrates, les aldéhydes, les quinones, les essences et la lumière elle-même font aussi virer ce réactif.

On dose l'ozone en l'absorbant par une solution titrée d'acide arsénieux qui se transforme en acide arsénique. On retire ensuite l'acide arsénieux restant, grâce à une solution d'iode d'un titre connu (*).

Usages. — L'ozone existe en petite quantité dans l'air des campagnes. A Montsouris, où son dosage se fait tous les jours, on n'a trouvé que 9 milligrammes d'ozone, en moyenne, dans 100 mètres cubes d'air. Mais il augmente hors des villes, surtout dans les bois, en pleine montagne et sur mer. Toutefois, il ne semble jamais dépasser la dose de 250 milligrammes par 100 mètres cubes d'air.

Cette quantité ne paraît pas varier régulièrement, ainsi qu'on le verra en étudiant l'*air atmosphérique*. On a prétendu que l'ozone disparaissait durant les épidémies; en tout cas il concourt, en disparaissant, à la destruction des miasmes putrides et ne se rencontre plus dans l'air des grandes villes. Existerait-il en abondance dans les bois de pins, de sapins, etc., où il se formerait sous l'influence de l'oxydation lente de leurs essences? C'est ce qui a été avancé sans preuves suffisantes. M. Berthelot a démontré que l'oxydation de l'essence de térébenthine ne donne pas d'ozone, mais communique à l'oxygène dissous par ce liquide, ou faiblement combiné à lui des propriétés oxydantes particulières.

La bactériodie charbonneuse, le pneumocoque, les staphylocoques résistent plus de vingt-quatre heures dans une atmosphère ozonée à plus de 0,19 pour 100; pour obtenir un commencement de désinfection il faut arriver à la dose énorme de 0,27 pour 100, que l'atmosphère soit sèche ou humide (*II. Sonntag*). Ce gaz ne saurait donc agir dans

(* Voir, pour ce dosage, l'*Annuaire de l'observatoire de Montsouris*, 1885, p. 444.

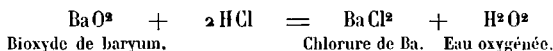
l'air ambiant, comme on l'a cru, pour arrêter la tuberculose chez les malades ou pour enrayer certaines épidémies.

On a cherché à employer l'ozone comme désinfectant dans les hôpitaux. On le dissout dans la glycérine ordinaire qui peut en retenir jusqu'à 15 fois son volume. Ce produit antiseptique porte le nom de *glycozone*. On a utilisé aussi l'ozone pour le blanchiment des étoffes, et pour la purification des alcools de mauvais goût.

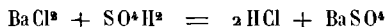
EAU OXYGÉNÉE : H²O²

Thenard découvrit et étudia très complètement ce corps en 1818.

Préparation. — Dans un gobelet de verre de Bohême, entouré de glace, on met à refroidir un mélange de 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré et de 200 centimètres cubes d'eau. D'autre part, 12 grammes de bioxyde de baryum pur sont broyés avec de l'eau jusqu'à obtenir une pâte fluide que l'on verse par petites portions dans la liqueur acide refroidie. En agissant sur le bioxyde, l'acide chlorhydrique produit de l'eau oxygénée suivant l'équation :



Mais la liqueur aqueuse ne contient encore que quelques centièmes de H²O² mêlée au chlorure de baryum qui s'est formé en même temps. Pour séparer d'abord ce sel, on revivifie l'acide chlorhydrique primitif en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans le mélange ci-dessus. Cet acide précipite la baryte et reproduit l'acide chlorhydrique :



On filtre sur un linge fin de coton ou d'amiante et l'on procède à une seconde addition de bioxyde de baryum qui donne une seconde dose d'eau oxygénée; on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique pour enlever BaCl² et régénérer l'acide chlorhydrique, etc... On répète cette opération jusqu'à huit ou neuf fois. On ne peut continuer à concentrer ainsi la liqueur sans la priver de la silice et du peroxyde de fer ou de manganèse qu'apporte le bioxyde, ces substances tendant à décomposer l'eau oxygénée qui se forme. Dans ce but, on ajoute à froid à la liqueur déjà chargée d'eau oxygénée un peu d'eau de baryte jusqu'à légère alcalinité; on filtre rapidement; on neutralise par quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on recommence dès lors les additions de bioxyde en pâte fluide qui reproduisent de l'eau oxygénée nouvelle et augmentent la concentration à chaque addition. A la fin, on enlève à la fois tout le chlore et tout le baryum qui restent dans la liqueur en ajoutant un peu de sulfate d'argent qui les précipite à l'état de sulfate de baryte et de

chlorure d'argent; on filtre encore et l'on concentre enfin le liquide à froid dans le vide en présence d'acide sulfurique.

On remplace aujourd'hui avantageusement, dans cette préparation délicate, l'acide chlorhydrique par les acides fluorhydrique, fluosilicique ou phosphorique, qui donnent avec la baryte des sels insolubles. On obtient ainsi du premier coup de l'eau oxygénée faible, mais assez pure. En la soumettant à la congélation, on en sépare des cristaux de glace et l'eau oxygénée se condense dans les eaux mères, qui peuvent titrer ainsi jusqu'à 130 vol. d'oxygène.

On peut obtenir aussi de l'eau oxygénée faible, mais pure, en distillant dans le vide (après addition d'un peu de baryte et filtration pour séparer les impuretés, enfin acidulation par l'acide sulfurique), celle qui est à un titre tel qu'elle dégage en se décomposant huit à dix fois son volume de gaz oxygène; l'eau oxygénée entraînée par la vapeur d'eau passe alors exempte de sels. Il suffit de la concentrer par une nouvelle distillation dans le vide qui permet d'obtenir comme résidu une eau oxygénée apte à donner, en se décomposant, cinquante fois son volume d'oxygène (*Houzeau ; Hanriot*).

On a constaté qu'il se fait un peu d'eau oxygénée dans la décomposition de l'eau par la pile, dans la plupart des combustions vives et surtout lentes, par exemple dans l'oxydation de l'amalgame de zinc ou de la grenaille de plomb à l'air.

Propriétés. — L'eau oxygénée *au maximum de concentration* répond à la formule H^2O^2 ; elle dégage, lorsqu'on la décompose par le bioxyde de manganèse, 475 fois son volume d'oxygène. Elle est incolore, sirupeuse, d'une densité de 1,452. Elle ne se congèle pas à -30 degrés. Elle possède une saveur métallique analogue à celle de l'émétique; elle est douée d'une odeur nitreuse. Elle blanchit la langue et corrode l'épiderme. Elle paraît être très légèrement acide.

À la température de 14 à 15 degrés, l'eau oxygénée se conserve quelque temps à l'abri de la lumière. La température de 30° suffit à la décomposer. Celle qui est chargée à 50 ou 60 volumes d'oxygène se conserve assez bien, au moins tant que sa décomposition n'a pas commencé et qu'on la met à l'abri du jour et des poussières. Les acides lui donnent de la stabilité.

La molécule H^2O^2 (= 34 grammes) dégage 21^{cal},5 en se décomposant.

Les métaux nobles en poudre fine, le charbon de bois, le peroxyde de manganèse, l'oxyde ferrique, le massicot, etc., décomposent l'eau oxygénée *sans s'altérer eux-mêmes*. On pense que cet effet de contact est dû à l'atmosphère d'oxygène condensée dans leurs pores.

Le bioxyde de plomb, les acides manganique et permanganique et les oxydes des métaux nobles décomposent l'eau oxygénée *en se décompo-*

sant en même temps. Avec l'oxyde d'argent et l'eau oxygénée concentrée cette destruction est si vive qu'il se produit une véritable explosion.

L'ammoniaque est convertie en azotite et azotate par l'eau oxygénée. Elle réduit les solutions alcalines d'argent et de cuivre. Avec le bichromate de potasse elle est d'abord oxydante et donne de l'acide perchromique bleu, puis ce peroxyde est réduit par l'eau oxygénée qui se décompose elle-même; il se fait de l'oxyde de chrome Cr^2O^3 .

L'arsenic, le sélénium, le molybdène, le tungstène, les protoxydes de potassium, sodium, thallium, baryum, calcium, se peroxydent en présence de l'eau oxygénée. On obtient avec la baryte l'hydrate de bioxyde BaO^2 , $10\text{H}^2\text{O}$ et avec l'eau de chaux l'hydrate CaO^2 , $8\text{H}^2\text{O}$, l'un et l'autre bien cristallisés (¹).

La fibrine et la musculine déterminent par leur simple contact la décomposition de l'eau oxygénée. L'albumine, la caséine, les peptones, les graisses, l'albumine, les diastases ne la décomposent pas.

Recherche du bioxyde d'hydrogène. — Lorsque dans de l'eau oxygénée, même très étendue, on verse quelques gouttes d'une solution d'acide chromique au 100^e, il se produit une coloration bleue; si l'on agite ce mélange avec de l'éther, celui-ci devient d'une belle couleur indigo en se chargeant de la combinaison $\text{CrO}^2, \text{H}^2\text{O}^2$ qui s'est formée.

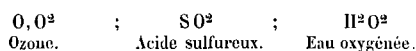
A une solution d'eau oxygénée très faible si l'on ajoute une ou deux gouttes de sulfate ferreux, puis un peu de teinture de gaiac, il se produit une coloration bleue foncée.

Au contact d'une dissolution d'eau oxygénée à $\frac{1}{1000000}$, une solution d'iode de potassium additionnée d'empois d'amidon et d'un peu de sulfate ferreux se colore en bleu par formation d'iode d'amidon.

Dosage de l'eau oxygénée. — On la dose, en général, d'après le volume d'oxygène qu'elle fournit sous l'influence des oxydes qui la décomposent. On se sert le plus souvent de bioxyde de manganèse. Dans un petit ballon, on introduit un volume connu d'eau oxygénée, on y fait tomber un peu de bioxyde, on chauffe légèrement, et l'on mesure le volume d'oxygène qui se dégage.

Usages. — Depuis quelques années l'on a beaucoup utilisé l'eau oxygénée. On la préfère au chlore pour blanchir les fibres textiles délicates, les plumes, la soie grège, et rendre aux vieux tableaux leurs teintes

(¹) On peut comparer les trois substances :



L'eau oxygénée serait analogue à l'acide sulfureux dans lequel S est remplacé par H^2 . Ses combinaisons avec la baryte et la chaux répondent à $\text{H}^2\text{O}^2, \text{BaO}$; $9\text{H}^2\text{O}$ et $\text{H}^2\text{O}^2, \text{CaO}, 7\text{H}^2\text{O}$. La chaleur les dissocie en BaO^2 ou CaO^2 et eau.

premières Elle agit, dans ce dernier cas, en faisant passer le sulfure de plomb noir à l'état de sulfate plombique ayant le ton de la céruse blanche employée par l'artiste dans la couleur primitive.

Mise au contact des cheveux bruns, elle les décolore peu à peu en leur laissant un ton blond ardent.

L'eau oxygénée est un antiseptique très puissant. A la dose de 0^{gr},05 par litre, elle arrête les fermentations tout aussi bien qu'une dose double de sublimé corrosif (*Miquel*). Il n'est pas douteux qu'à ce point de vue cette substance n'ait de l'avenir en thérapeutique. Pulvérisée dans la gorge, dans les cas de diphthérie, ou bien à la surface des plaies de mauvaise nature, l'eau oxygénée faible peut arrêter l'évolution des ferments morbides. Elle est malheureusement un peu caustique.

ONZIÈME LEÇON

FAMILLE DES MÉTALLOÏDES MONATOMIQUES ÉLECTRO-NÉGATIFS FLUOR. — CHLORE. — BROME. — IODE

Après l'étude que nous venons de faire de l'hydrogène et de l'oxygène, et particulièrement de l'eau, dont la connaissance nous était indispensable pour l'explication d'un grand nombre de phénomènes, revenons à la classification rationnelle des métalloïdes exposée page 63.

L'hydrogène que nous avons d'abord étudié forme seul la Première famille. La Deuxième comprend les métalloïdes monatomiques électro-négatifs. Elle est composée des quatre corps simples :

Fluor ; Chlore ; Brome ; Iode

famille essentiellement naturelle, si l'on tient compte non seulement de l'atomicité équivalente de ces divers éléments, mais de l'ensemble de leurs propriétés et des types de leurs principales combinaisons.

Toutefois, à certains égards, le fluor se sépare des autres corps simples de la seconde famille : on ne lui connaît pas de composés oxygénés.

Dans l'étude des métalloïdes nous ne suivrons pas la marche habituelle, décrivant chaque corps simple séparément, puis étudiant successivement toutes ses combinaisons. Cette méthode ne permet pas de rapprocher aisément et de comparer les composés analogues. Nous décrirons d'abord tous les métalloïdes d'une même famille naturelle à l'état de corps simples ; nous étudierons ensuite successivement et comparative-ment les combinaisons des corps de cette famille avec l'hydrogène, avec l'oxygène, le chlore, etc., etc. Ce mode d'exposition permettra mieux les comparaisons et les généralisations, et abrégera notre exposé.

LE FLUOR

Le fluor, dont le nom signifie *fluidificateur*, existe dans la nature à l'état de fluorures; le plus répandu est le *spath fluor* ou *fluorure de calcium*, belle substance cubique des filons métalliques des terrains anciens. La *cryolithe* est un fluorure double d'aluminium et de sodium, les *apatites* ou fluorophosphates de chaux, les *topazes*, etc., contiennent aussi du fluor. On le rencontre dans beaucoup d'autres minéraux en plus petites proportions (micas, amphibole, phosphates de chaux ou d'alumine naturels, etc.), ainsi que dans la plupart des eaux de fleuves, dans les os des animaux, l'émail des dents (*Berzélius*).

Le spath fluor a été longtemps employé comme fondant avant qu'on ne connût sa constitution. Scheele découvrit que le gaz qui en provient, lorsqu'on traite sa poudre par l'acide sulfurique, ressemble à l'acide chlorhydrique. Ampère et Davy démontrèrent que ce gaz n'est pas oxygéné et résultait de l'union à l'hydrogène d'un élément inconnu, le fluor.

De nombreuses tentatives furent faites pour isoler cet *élément*. H. Davy tenta le premier de le déplacer en traitant le fluorure d'argent par le chlore. Mais le gaz obtenu attaquait tous les récipients, même en platine. Il proposa alors d'employer des appareils en spath fluor; c'est ce que réalisa Louyet. Malheureusement le chlore n'attaque le fluorure d'argent sec qu'au rouge, et l'iode donne dans ces conditions du fluorure d'iode.

Plus tard, M. Fremy paraît avoir obtenu le fluor par l'électrolyse des fluorures alcalins fondus: le gaz qui se dégageait à l'électrode positive était odorant, déplaçait l'iode des iodures et décomposait l'eau en donnant de l'acide fluorhydrique. Mais à cette haute température le gaz formé attaquant et perçant le platine, ce procédé resta impraticable.

Enfin, après un demi-siècle d'essais infructueux, M. Moissan est parvenu très élégamment, en 1886, à obtenir le fluor en électrolysant l'acide fluorhydrique anhydre et pur rendu conducteur par un peu de fluorhydrate de fluorure de potassium.

Cet acide fluorhydrique anhydre s'obtient en distillant à chaud le fluorhydrate de fluorure de potassium sec. On verse cet acide anhydre mêlé de $\frac{1}{10}$ de ce fluorhydrate dans le tube de platine en **U**, représenté en AB (fig. 57), tube qu'on tient immergé dans un bain de chlorure de méthyle qui le refroidit à -50 degrés. Les deux électrodes d'une pile de 20 éléments Bunsen pénètrent, par des ajutages de spath fluor qui les isolent, dans les deux branches du tube de platine. Dès que le courant passe, le fluor se dégage au pôle positif, l'hydrogène se rend au négatif. Le gaz fluor se dépouille, dans le serpentín refroidi C, d'un peu

d'acide fluorhydrique entraîné et se dégage à l'extrémité du tube D. Tout l'appareil est en platine.

Propriétés. — Le gaz fluor à l'état libre avait été à peine entrevu par M. Fremy. Ses propriétés nous sont toutes connues aujourd'hui grâce aux beaux travaux de M. Moissan. C'est un gaz d'une faible couleur jaune verdâtre, d'une odeur pénétrante rappelant celle des oxydes du chlore. Sa densité a été trouvée de 1,266 (théorie, 1,316). Il n'a pu être liquéfié à -95 degrés.

Il s'unit directement à tous les corps simples, sauf à l'azote et à

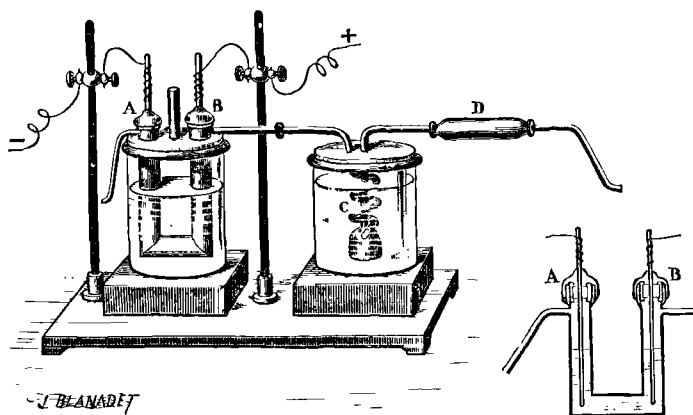


Fig. 57. — Préparation du fluor.

l'oxygène. Il se combine à l'hydrogène, même à l'obscurité et avec explosion. A la température ordinaire il attaque, avec émission de lumière, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le charbon de bois, le silicium qu'il enflamme. Le graphite seul résiste jusqu'au rouge.

Il s'unit à froid et avec flamme aux métaux alcalins; pour les autres, il faut un peu chauffer. L'or et le platine se combinent à lui au rouge sombre. Portés à une plus haute température, les fluorures de ces deux derniers métaux laissent dégager une partie de leur fluor.

L'eau est décomposée par le fluor à la température ordinaire; il se fait de l'acide fluorhydrique et de l'ozone qui apparaît avec sa couleur bleue. Les hydracides secs prennent feu à son contact.

Ces propriétés montrent que le fluor est le plus électro-négatif de tous les corps simples.

LE CHLORE

Historique et origine. — C'est en 1774 que Scheele publiait son célèbre mémoire *De Magnesia nigra*. Cette *magnésie noire* c'était le bioxyde de manganèse naturel. En l'étudiant de près le grand chi-

miste découvrait à la fois l'*oxygène*, que Priestley venait d'obtenir cette même année par une autre voie, le *manganèse*, et le *chlore*, qu'il prépara le premier en faisant agir l'acide muriatique sur ce bioxyde. Scheele remarquait aussitôt que ce gaz jaune ressemble singulièrement à la vapeur qui sort de l'eau régale lorsqu'on la chauffe, il lui donna le nom d'*acide muriatique déphlogistiqué* ⁽¹⁾. Lavoisier et Berthollet nommèrent le gaz jaune qui se forme dans l'expérience de Scheele *acide muriatique oxygéné*. Ce n'est qu'en 1809 que Gay-Lussac et Thenard en France, H. Davy en Angleterre, montrèrent que ce gaz se conduit comme un corps simple et ne cède d'oxygène ni au carbone ni aux métaux. Il prit alors le nom de *chlore* (de *χλωρός*, couleur des jeunes pousses végétales).

La principale source du chlore est le sel marin ; on a vu que les eaux de mer contiennent par litre 26 à 28 grammes de ce sel mélangé à d'autres chlorures et à des sulfates. Les dépôts de sel gemme sont une source à peu près inépuisable de ces mêmes chlorures. L'acide chlorhydrique est rejeté en abondance par les volcans. Les chlorures de plomb ou d'argent, et autres chlorures métalliques, sont assez rares.

Préparation. — 1° *Dans les laboratoires.* On recourt encore

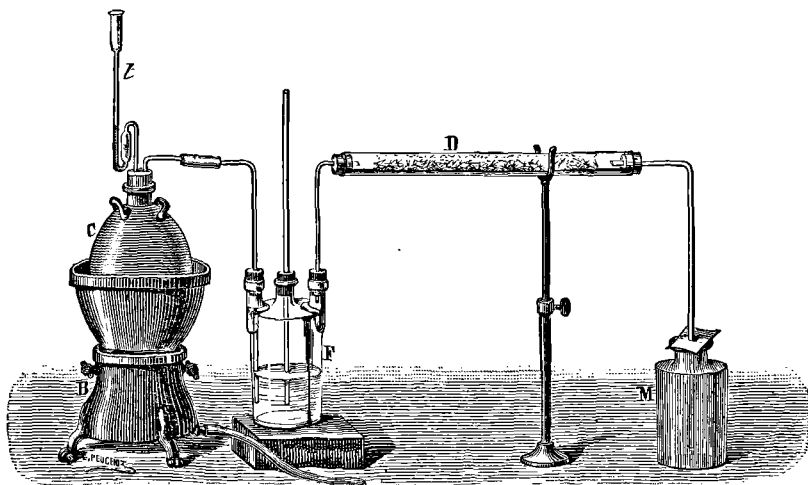
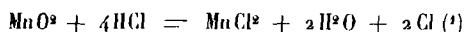


Fig. 58. — Préparation du chlore sec.

aujourd'hui à la préparation du chlore indiquée par Scheele. Le bioxyde de manganèse naturel MnO^2 est introduit dans un ballon ou mieux dans une bombonne de grès placée au bain-marie (fig. 58), on y verse assez d'acide chlorhydrique pour baigner largement le bioxyde, et l'on chauffe

⁽¹⁾ Le mot *muriatique* vient du latin *muria*, saumure. Le vieux terme français *mutre* signifiait eau salée extraite des puits et sources salées.

doucement. Il se fait du chlorure de manganèse, de l'eau, et du chlore :



On lave le gaz à l'eau dans le laveur F, on le sèche en le forçant à traverser une colonne de chlorure de calcium solide D, et on le reçoit dans un flacon vide M. Grâce à sa forte densité, le chlore déplace l'air peu à peu et remplit le flacon. On peut aussi le faire passer dans de l'eau distillée, si l'on veut en obtenir une solution. On ne saurait recueillir le chlore sur le mercure qui se combinerait immédiatement à lui.

On peut aussi traiter le bioxyde de manganèse par un mélange d'acide sulfurique et de sel marin. Ce mode de préparation est moins usité.

2° *Dans l'industrie.* — Les usages très variés du chlore ont fait rechercher un procédé qui permet de se servir indéfiniment du même bioxyde de manganèse. Ce problème a été résolu d'abord par M. Weldon. La solution de chlorure de manganèse provenant d'une première fabrication de chlore est additionnée de craie qui précipite la silice, l'alumine et le fer à l'état de sesquioxyde. La liqueur claire est mélangée de 1,5 molécule de chaux pour 1 molécule de chlorure manganéux et versée en cascades de haut en bas dans de grands cylindres, appelés *oxydeurs*, à travers lesquels on force de l'air divisé à circuler de bas en haut. Dans ces conditions, l'oxyde de manganèse formé par l'action de la chaux sur le chlorure manganéux se suroxyde; il se fait un bimanaganite de chaux peu soluble $(\text{MnO}^2)_2\text{CaO}, \text{H}^2\text{O}$, qui, traité par de l'acide chlorhydrique, redonne du chlore et du chlorure manganéux qu'on oxyde de nouveau comme il vient d'être dit, et cela indéfiniment.

En définitive on ne dépense dans le procédé Weldon que l'oxygène de l'air, l'acide chlorhydrique et la chaux. Celle-ci passe à l'état de chlorure de calcium facile à séparer du manganite peu soluble. A chaque opération on rejette le chlorure de calcium formé. On remarquera qu'on perd ainsi à l'état de chlorure calcique la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique employé. C'est cette perte qu'évitent les méthodes suivantes.

Le *procédé industriel de Weldon-Pechiney* est fondé sur l'action décomposante que l'air exerce au rouge sombre sur le chlorure de magnésium. On a :

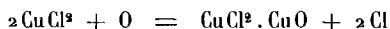


De l'oxychlorure de magnésium obtenu en évaporant les eaux mères des marais salants en présence de magnésie est introduit dans des fours spéciaux, où, dans des conditions de température convenable, on fait arriver de l'acide chlorhydrique gazeux. Il se fait ainsi du chlorure de

(¹) En réalité, il se fait d'abord MnCl^4 , corps brun intermédiaire qui se décompose à chaud.

magnésium qui, réchauffé en présence de l'air, perd la moitié de son chlore en se transformant en oxychlorure qu'on retransforme en chlorure et décompose à chaud, et ainsi de suite.

Le *procédé Deacon* remplace par le chlorure de cuivre celui de magnésie; la réaction se passe à température plus basse suivant l'équation



Dans le procédé Deacon on fait, en réalité, passer de l'acide chlorhydrique gazeux et chaud dans un système de fours remplis de briques poreuses portées à 440 degrés et imprégnées d'un sel de cuivre; celui-ci tend à passer, grâce au gaz chlorhydrique chaud, à l'état de chlorure qui se décompose en donnant du chlore et de l'oxychlorure, lequel repasse à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique qui afflue, de telle sorte que la réaction est continue.

Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur spéciale, suffocante, douceâtre et irritante à la fois. Sa densité est de 2,45. Un litre de chlore pèse 3^{gr},17. Sous la pression ordinaire il se liquéfie à — 50 degrés; sous 4 atmosphères de pression il se liquéfie à + 15 degrés. On peut l'obtenir liquide par un procédé très simple dû à Faraday : on prend l'hydrate cristallisé instable $\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que le chlore forme à froid avec l'eau. On en introduit une certaine quantité dans un tube en V que l'on ferme à la lampe, puis on plonge dans l'eau à 35 degrés l'une des branches du V retourné, l'autre étant placée dans un mélange réfrigérant; l'hydrate se décompose et le chlore, liquéfié par sa propre pression, passe dans la branche refroidie sous forme d'un liquide jaune brun. Ce chlore liquide possède une densité de 1,33, il bout à — 34 degrés et se solidifie à — 102 degrés.

On peut, dans cette expérience, remplacer l'hydrate de chlore par du charbon saturé de ce gaz (*Melsens*).

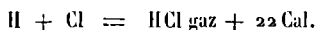
Vers 1400° la vapeur de chlore présente des indices de dissociation.

Le chlore est soluble dans l'eau : à 0 degré elle en dissout 1^{vol},44; à 8 degrés elle se charge de 3 fois son volume de chlore, puis la solubilité diminue : elle est de 2^{vol},37 à 17 degrés. Lorsqu'on expose la solution de chlore à la température de 0°, l'hydrate de chlore $\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cristallise.

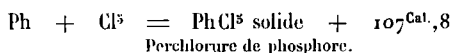
Propriétés chimiques. — Le chlore est un élément très électro-négatif; tantôt il déplace l'oxygène, tantôt il est déplacé par lui de ses combinaisons, suivant les quantités de chaleur dégagées et devenues latentes.

Il se combine lentement à froid à l'hydrogène sous l'influence de la lumière diffuse; il fait explosion avec lui au soleil, à la lumière du magnésium, ou s'il a été insolé d'avance, ou même si le lieu où l'on place ce mélange a subi depuis peu la vive action des rayons solaires.

L'équation suivante tient compte des calories dégagées dans l'union $H + Cl$:



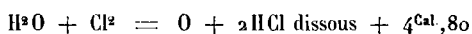
Le chlore se combine directement, à froid, au soufre et aux corps de la famille du soufre, sauf l'oxygène. Il s'unit au bore, au silicium, à l'arsenic, à l'antimoine, au phosphore avec émission de lumière et réaction violente (fig. 59) :



Le carbone n'est pas attaqué par le chlore, même au rouge.

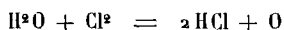
Il s'unit à tous les métaux, quelquefois avec incandescence. Le cuivre brûle dans le chlore à peu près comme le fer dans l'oxygène. Dans un verre plein d'eau de chlore, une lame d'or qu'on y plonge disparaît presque aussitôt.

L'affinité du chlore pour les éléments électro-positifs est si grande qu'il les enlève même à leurs combinaisons les plus stables. Plaçons une dissolution aqueuse de chlore au soleil, nous verrons un gaz se dégager peu à peu : c'est de l'oxygène. Le chlore s'est substitué à lui pour former avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique :



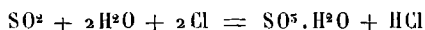
Si la lumière est moins intense, la solution de chlore ne s'en acidifiera pas moins, et il apparaîtra dans la liqueur les acides oxygénés du chlore, ClO^H ou ClO^2H , formés avec absorption de chaleur.

Le chlore décompose la vapeur d'eau au rouge :



Il suffit de fournir au système $H^2O + Cl$ la petite quantité de chaleur (15 calories) qu'absorbe le nouveau système $2HCl + O$ pour que la réaction se produise.

Par l'oxygène qu'il fait ainsi naître en présence de l'eau, le chlore devient un oxydant indirect; c'est grâce à ce mécanisme qu'il fait passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique :



L'action du chlore sur les corps hydrogénés est si puissante que ce gaz



Fig. 59.
Combustion directe de l'antimoine
dans le chlore.

les attaque tous, à l'exception de l'acide fluorhydrique, pour former avec leur hydrogène de l'acide chlorhydrique et se substituer à l'hydrogène enlevé. Ainsi s'explique l'action du chlore comme décolorant. Grâce à ce mécanisme, il détruit la couleur du tournesol, l'indigo, l'encre, et beaucoup d'autres matières colorantes végétales ou animales.

Le chlore transforme les oxydes métalliques en un mélange de chlorures et d'hypochlorites ou de chlorates, suivant la température.

D'après Favre et Silbermann, en agissant sur la potasse le chlore insolé produirait plus de chaleur que le chlore non insolé.

C'est un désinfectant énergique; il s'unit directement aux diverses substances non saturées que produit la fermentation bactérienne. Il décompose l'hydrogène sulfuré ($H^2S + Cl^2 = 2HCl + S$); et l'ammoniaque ($AzH^3 + 3Cl = 3HCl + Az$). L'acide chlorhydrique qui résulte de ces réactions enraye lui-même à son tour les fermentations putrides; cet acide est, en effet, un antiseptique assez puissant.

Applications et usages du chlore. — C'est en 1785 que Berthollet proposa l'emploi du chlore pour le blanchiment des toiles. Nous venons de donner l'explication théorique de cette méthode. Elle a été depuis perfectionnée; elle est rapide, praticable en toute saison; elle a permis de rendre à l'agriculture de grandes surfaces occupées autrefois par l'exposition des toiles *sur pré*. Ainsi disposés, successivement exposés à la pluie, à la rosée et à la lumière, les tissus s'oxydaient lentement et blanchissaient petit à petit. Berthollet a rendu le blanchiment des toiles très rapide, au détriment, il est vrai, de leur résistance et de leur durée. Aujourd'hui on ne recourt plus au chlore, mais aux chlorures décolorants, combinaisons instables et complexes que le chlore forme avec les alcalis et sur lesquelles nous reviendrons.

Le chlore, l'eau de chlore, les chlorures de soude et de chaux sont employés comme décolorants dans une foule de cas; ils servent à revivifier les papiers, à blanchir les étoffes; ils permettent de faire disparaître les taches d'encre, etc.; quelquefois même on les emploie dans un but frauduleux, pour effacer, par exemple, les écritures. Dans ce cas il suffit, lorsque les caractères n'ont pas été parfaitement lavés, d'humecter légèrement, à l'envers, la feuille de papier suspecte et de la mouiller avec une solution étendue de cyanure jaune ou d'un sulfure alcalin pour que l'écriture reparaisse bientôt en noir ou en bleu.

Ces mêmes produits (chlore et chlorures décolorants, eau de Javel) peuvent être aussi utilisés dans les cas d'asphyxie et plus particulièrement dans cette intoxication subite qu'on nomme *le plomb*, et qui frappe quelquefois les ouvriers vidangeurs. Il suffit, si on le peut, d'imprégner légèrement de ces chlorures décolorants une serviette qu'on asperge de vinaigre et qu'on donne à respirer au patient; il faut recourir

à la respiration artificielle en insufflant dans les pounons de l'air qui a passé sur une serviette imbibée d'eau de chlore et pratiquer en même temps les tractions rythmées de la langue (*Laborde*).

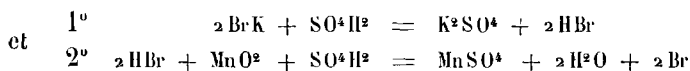
Le chlore répond à une foule d'usages. Il sert avant tout à la fabrication des chlorures décolorants (eau de Javel, chlorure de chaux, etc.). Il est employé dans la préparation et le blanchiment de la pâte à papier, dans la fabrication des indiennes, pour la production de quelques chlorures, en particulier du *sublimé corrosif* et du chlorure d'aluminium.

Le chlore est très irritant pour les bronches et le poumon. Il détermine rapidement une toux opiniâtre, de la dyspnée, des crachements de sang, une angoisse pénible. Dans les suffocations qu'occasionne la respiration d'un air chargé de chlore, l'usage du lait pris à petits coups et à doses répétées est excellent.

LE BROME

Historique. — Le brome a été découvert en 1826, par Balard, dans les *eaux mères* des marais salants de la Méditerranée. Il l'entrevit d'abord en traitant ces eaux par le chlore. En distillant ce mélange, il obtint un corps brunâtre, liquide, d'une odeur âcre et suffocante, substance qui, dit-il, « présente dans ses aptitudes chimiques les plus grands traits de ressemblance avec le chlore et l'iode, et se prête à faire partie de combinaisons analogues ». Il chercha vainement le chlore et l'iode dans ce liquide et conclut que ce corps était simple au même titre que ces deux derniers éléments. Balard lui donna le nom de *brome*, du grec βρωμος (*factor* ou fétidité).

Préparations. — Dans les laboratoires on extrait le brome des bromures alcalins. Il suffit de les distiller avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau (fig. 60). La réaction se produit en deux phases; il se fait d'abord de l'acide bromhydrique, que le bioxyde de manganèse oxyde ensuite. L'on a :



Pour extraire industriellement le brome des eaux mères des marais salants, comme on le fait à l'usine de Salindres d'après les indications de Balard lui-même, on concentre ces eaux jusqu'à ce qu'elles marquent 45 degrés Baumé, et on les introduit dans un vase de pierre siliceuse à trois tubulures. Par la première on verse le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique; à la seconde est adapté un tube à dégagement qui se rend à un serpentín entouré d'eau froide. On chauffe ce mélange en faisant arriver par la troisième tubulure un jet de vapeur : le brome

volatilisé est reçu et condense sous l'eau dans des récipients de verre ou de grès. On le rectifie ensuite à la cornue, en faisant rentrer dans la fabrication les premières portions chargées de chlore.

Les eaux mères des salines de Stassfurth, de Kreuznach, de Salies, et

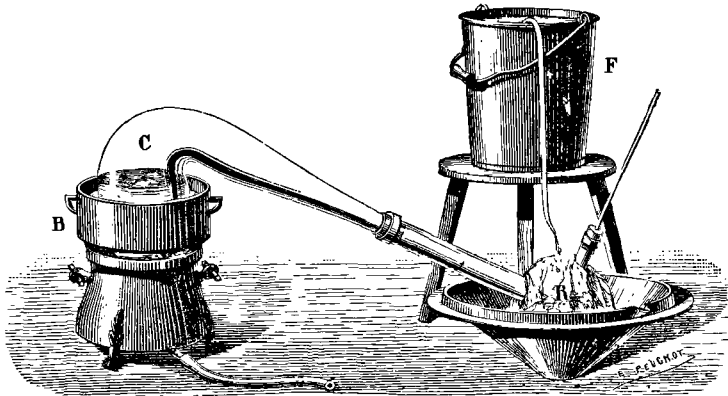


Fig. 60. — Préparation du brome dans les laboratoires.

les lessives des cendres de varechs d'où l'on a préalablement séparé l'iode par le chlore, s'exploitent pour l'extraction du brome à peu près comme les eaux mères des marais salants.

Propriétés physiques. — Le brome est un liquide brun foncé, de couleur hyacinthe en couches minces, d'odeur forte, piquante, suffocante, de saveur âcre et brûlante. Il irrite violemment les voies respiratoires. Ses brûlures sont dangereuses, fort douloureuses et difficiles à cicatriser.

La densité du brome à 0 degré est de 3,187. Il se solidifie à $-24^{\circ},5$ en une masse cristalline rouge brun. Il bout à 63 degrés, mais à la température ordinaire sa tension de vapeur est déjà très sensible. La densité de vapeur du brome est de 5,54.

Il se dissout dans l'eau ; à 5 degrés, 100 parties d'eau dissolvent 3,6 parties de brome, et à 25 degrés 3,17 parties. Le brome se dissout mieux dans l'alcool et l'éther, mais il attaque rapidement ces dissolvants.

Propriétés chimiques. — Les propriétés du brome sont presque celles du chlore. Il est seulement moins électro-négatif que lui.

Il s'unit directement à l'hydrogène libre à chaud, mais non plus sous l'influence de la lumière :



Il se combine directement, et même à froid, à l'iode, au soufre, à

l'arsenic, à l'antimoine, au phosphore, au bore, au silicium, aux métaux, mais non au carbone ou à l'oxygène.

Au rouge ou sous l'influence de la lumière, le brome s'empare de l'hydrogène de l'eau. A froid, il lui enlève aussi son hydrogène en présence de corps tels que les acides sulfureux, arsénieux, etc., aptes en même temps à s'oxyder eux-mêmes.

Le brome décompose l'acide sulfhydrique avec dépôt de soufre et formation d'acide sulfurique. Il détruit les matières organiques en se substituant à leur hydrogène et les oxydant profondément dans quelques cas. C'est un décolorant et un désinfectant au même titre que le chlore.

Usages du brome. — Le brome sert surtout à préparer les bromures que la médecine emploie comme sédatifs puissants du système nerveux. Il est fort utilisé en photographie; c'est grâce au *gélantino-bromure* d'argent, d'une sensibilité exquise à la lumière, qu'on obtient ces épreuves dites *instantanées* qui reproduisent l'homme et les animaux dans leurs états les plus variés, et qui permettent l'analyse de leurs mouvements les plus rapides.

Dans les laboratoires le brome sert comme oxydant, et pour obtenir des produits de substitution bromés. Il entre dans la composition de belles couleurs nouvelles; l'*éosine* est de la *fluorescéine tétrabromée* $C^{20}H^8Br^4O^5$.

L'IODE

L'iode fut observé d'abord par Courtois, salpêtrier à Paris, dans les soudes de varechs. Il communiqua cette découverte à Clément, qui fit connaître, en 1813, le résultat de ses premières recherches. En 1814, Gay-Lussac publia un remarquable mémoire sur le nouvel élément et sur ses combinaisons. A peu près en même temps H. Davy arrivait aux mêmes conclusions que le célèbre chimiste français.

L'iode accompagne généralement le chlore et le brome. L'eau de mer n'en contient que des traces, mais certaines espèces de fucus et d'algues marines, les éponges, divers mollusques et polypiers, etc., s'en emparent et l'accablent dans leurs tissus. Aussi est-il plus pratique de retirer l'iode, non des eaux de mer directement, mais des cendres de fucus. La soude produite par la calcination des varechs de Bretagne contient environ 5 kilogrammes d'iode par tonne.

On trouve l'iode dans quelques eaux minérales : Saxon, Challes, Tœplitz, Heilbronn en particulier.

On le rencontre en notable quantité, sous forme d'iodate de soude, dans les nitres naturels du Chili et du Pérou. Dans certaines parties du désert d'Atacama où il ne pleut jamais, il suffit de gratter le sol pour recueillir du nitrate mêlé d'iodate sodique.

Enfin, certains phosphates naturels contiennent de 5 à 7 millièmes de ce précieux élément.

Préparation. — Les eaux mères des cendres de varechs sont d'abord acidulées et bouillies avec de l'acide sulfurique pour transformer tous leurs sels en sulfates. Le mélange étendu d'eau est traité par le chlore tant qu'il se précipite de l'iode. Celui-ci lavé, séché sur des aires poreuses, puis soumis à la distillation au bain de sable dans des cornues de grès, se condense dans les tonneaux extérieurs de même substance (fig. 61); on le sublime enfin dans de grandes bassines couvertes ou dans des vases aplatis en poterie.

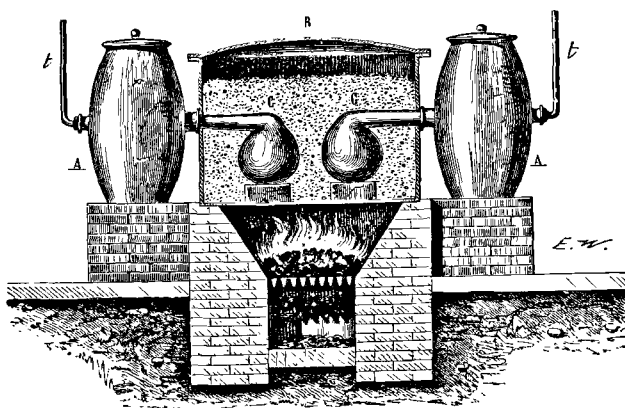
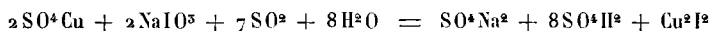


Fig. 61. — Appareil pour la purification de l'iode par sublimation.

On extrait aujourd'hui beaucoup d'iode des nitres du Pérou, qui en contiennent de 4 à 4,5 pour 100, à l'état d'iodure et d'iodate. Les eaux mères de ces nitres sont traitées par un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux ou de sulfate ferreux; ces dernières substances ont pour but de réduire les iodates à l'état d'iodures. Il se précipite ainsi de l'iodure cuivreux insoluble :



Cet iodure cuivreux, souvent mêlé d'iode, est recueilli et chauffé avec du peroxyde de manganèse, de l'eau et de l'acide sulfurique. L'iode se précipite, on le sèche et le sublime.

Propriétés physiques. -- L'iode est un corps solide, gris d'acier, doué d'un éclat semi-métallique, d'une odeur safranée très spéciale, d'un goût amer. Il cristallise par sublimation en lames cassantes brillantes et opaques, dérivées d'octaèdres rhomboïdaux. Sa densité à + 17 degrés est de 4,498. Il fond à 113 degrés et bout au-dessus de 200° en donnant de belles vapeurs violettes. La densité de vapeur de

l'iode est de 8,716, mais elle diminue quand la température s'élève et, vers 1400 degrés, elle n'est plus que de 5,30 (*V. Meyer*). Ses vapeurs sont alors incolores (*G. Salet*). La molécule d'iode I^2 tend donc à se dissocier à cette température dans les deux atomes qui la composent.

L'eau dissout à peine 1/6000 d'iode qui la colore en jaune. Avec l'alcool et l'éther, ce corps donne des solutions de couleur brune qui s'altèrent lentement; la liqueur est violette avec le chloroforme et le sulfure de carbone⁽¹⁾. L'iode se dissout aussi en brun dans l'eau chargée d'iodures alcalins ou d'acide iodhydrique.

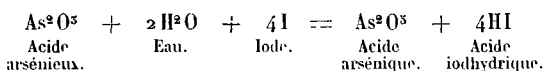
Il est mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur.

Propriétés chimiques. — Les allures générales de l'iode diffèrent peu de celles du chlore ou du brome, mais ses affinités sont beaucoup moins puissantes.

L'iode ne s'unit pas directement à froid à l'hydrogène : la production de l'acide iodhydrique gazeux HI absorbe 6^{cal},040. Toutefois l'union directe de l'hydrogène à l'iode a lieu à 440 degrés. L'acide iodhydrique dissous se produit au contraire, avec dégagement de 19^{cal},2, en partant des éléments.

L'iode s'unit directement au chlore, au brome, au sélénium, au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine, au bore, au silicium, à la plupart des métaux; mais non à l'oxygène, à l'azote ou au carbone.

Il ne décompose pas la vapeur d'eau, même sous l'influence de la chaleur. Il la décompose au contraire à froid en présence des corps oxydables tels que les acides phosphoreux, arsénieux, sulfureux, etc.



L'iode est déplacé par le brome et le chlore de ses combinaisons métalliques, mais il déplace ces deux éléments de leurs combinaisons oxygénées (*Berthelot*).

Il décompose l'ammoniaque et forme avec elle un corps explosif, l'iodure d'azote déjà observé par Courtois.

Quoiqu'il se substitue difficilement à l'hydrogène dans les corps organiques, il est décolorant et surtout très antiseptique.

L'iode libre jouit de la propriété de colorer en bleu l'empois d'amidon. Cette coloration se produit lorsqu'on verse dans la solution d'un iodure alcalin, d'abord un peu d'empois frais, ensuite une goutte de chlore qui met l'iode en liberté. Mais un excès de chlore intervenant peut oxyder indirectement l'iodure formé et décolorer l'empois. La coloration bleue

⁽¹⁾ Ces différentes couleurs répondent à des molécules différentes. Le poids moléculaire de l'iode dissous dans l'éther correspond à I^2 , et, dans le sulfure de carbone, à $I^{2.5}$ (Voir *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 1: p. 712).

de l'empois iodé disparaît à chaud, vers 50 degrés, et reparait à froid.

Usages. — L'iode a reçu d'importantes applications en médecine. Il fut introduit dans la thérapeutique par Coindet (de Genève), qui le substitua à l'éponge calcinée, employée contre la scrofule, déjà par les Chinois et les Arabes, depuis un temps immémorial. C'est un excitant de la nutrition, un résolutif des plus puissants, en même temps qu'un antiseptique de premier ordre. On le prescrit en nature dans le rachitisme, la scrofule, le goitre, la syphilis, etc., sous forme de teinture, ou en combinaison avec les alcalis, ou le strontium, à l'état d'iodures. On l'emploie aussi comme excitant et vésicant de la peau et des muqueuses en solution alcoolique (teinture d'iode). On se sert de cette teinture comme antiseptique en injections sous-cutanées, dans le cas d'anthrax charbonneux, pour détruire les kystes et foyers purulents, guérir l'hydrocèle, etc. L'eau iodée peut être conseillée pour laver les plaies et désinfecter la gorge dans les cas de diphthérie. On l'emploie en inhalations dans la phtisie.

A petite dose, l'iode colore la peau en jaune; à doses renouvelées, il corrode l'épiderme, qui se desquame lentement; il peut désorganiser les tissus sous-jacents et causer alors d'assez vives douleurs. Absorbé à haute dose, il produit des accidents toxiques. Administré en quantités petites mais répétées, l'amaigrissement survient avec palpitations, éruptions au pharynx, instabilité nerveuse, enfin, dans les cas extrêmes, on observe la fonte générale des glandes. Un véritable empoisonnement chronique se déclare, surtout si les iodures employés contiennent des iodates, même à l'état de traces.

L'iode est encore utilisé dans la photographie. L'industrie en consomme aussi un peu pour la fabrication des couleurs artificielles d'aniline.

DOUZIÈME LEÇON

ACIDES FLUORHYDRIQUE, CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE, IODHYDRIQUE

Ces quatre acides fort analogues de propriétés, sont formés par l'union d'un volume de chlore, de brome, d'iode ou de fluor à un volume égal d'hydrogène. Leur formation est accompagnée des quantités de chaleur positives (ou négatives) suivantes :

		1 vol.	1 vol.	État gazeux.	État dissous.
Acide fluorhydrique	HFl.	=	H + Fl	+ 38 ^{Cal.} 6	+ 50 ^{Cal.} 4
— chlorhydrique	HCl.	=	H + Cl	+ 22, 0	+ 39, 3
— bromhydrique	HBr.	=	H + Br	+ 9, 5	+ 29, 5
— iodhydrique	HI.	=	H + I	— 6, 2	+ 13, 2

ACIDE FLUORHYDRIQUE : FII

Il fut découvert par Scheele vers 1771, en traitant le *spath fluor* par l'acide sulfurique. Scheele crut ce gaz oxygéné et le nomma *acide fluorique*. On reconnut sa propriété d'attaquer le verre, et on se servit dès lors pour sa préparation de cornues de plomb. Gay-Lussac et H. Davy démontrèrent que cet acide résulte de l'union à l'hydrogène d'un élément spécifique nouveau, le *fluor*, et établirent qu'il n'est pas oxygéné.

Préparation. — Dans une cornue de plomb (fig. 62) (ou mieux de platine), formée de deux pièces qui se raccordent exactement, on introduit une partie de spath fluor en poudre et 3 parties d'acide sulfurique monohydraté. On laisse d'abord réagir ces corps à froid, et se perdre un gaz qui fume à l'air, c'est du fluorure de silicium dû à un peu de silice contenue dans le fluorure naturel ; on chauffe

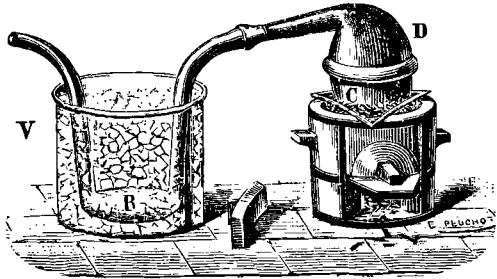


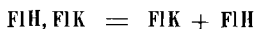
Fig. 62. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

alors la cornue, sans dépasser 300 degrés, après en avoir introduit le bec dans un gros tube de plomb en forme d'U, contenant un peu d'eau et entouré de glace. Les vapeurs s'y condensent ; on verse ensuite la liqueur acide dans des flacons en gutta-percha où on la conserve.

L'acide ainsi produit est impur et ne contient que 18 à 20 pour 100 d'acide réel ; mais l'on peut s'en servir pour préparer un acide pur et concentré. Dans ce but, on sature le quart environ de cet acide brut par de la potasse ou du carbonate de potasse pur, on ajoute les trois autres quarts de l'acide fluorhydrique, et sans filtrer, on distille le tout dans le plomb ou mieux dans la platine. Le récipient doit être entouré d'un mélange de glace et de sel. Il passe une liqueur très acide exempte de matières minérales et en particulier de silice, qui répond à la composition $\text{FIIH}, 2\text{II}^{\circ}\text{O}$.

Si l'on veut préparer l'acide fluorhydrique anhydre, on divise l'acide du commerce en deux parts égales, on neutralise la première par du carbonate de potasse et l'on ajoute la seconde. Il cristallise presque immédiatement du fluorhydrate de fluorure de potassium peu soluble ; ce sel est exprimé, essoré, séché dans le vide, puis à l'étuve, enfin chauffé fortement dans une cornue de platine munie d'un récipient bien refroidi fait de même métal, on recueille les vapeurs de l'acide anhydre

La décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium a lieu suivant l'équation :

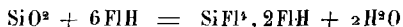


Propriétés. — D'après Gore, l'acide fluorhydrique anhydre et pur est un liquide qui bout à $+ 49^{\circ},4$. Sa densité à $12^{\circ},5$ est de 0,9879. Il répand à l'air des fumées blanches épaisses dues à sa grande avidité pour l'eau ; son odeur est forte et piquante ; sa saveur brûlante, insupportable, il occasionne sur la peau des brûlures très douloureuses. Il n'attaque le verre qu'en présence d'un peu d'eau. Il n'est pas conducteur. On a vu (p. 144) comment on parvient à le décomposer par électrolyse à froid en hydrogène et fluor.

Sa solution aqueuse, chauffée à l'air, perd de l'eau ou de l'acide, suivant sa concentration ; il distille à 120 degrés un hydrate défini $F\text{H}, 2\text{H}^2\text{O}$ contenant 36 pour 100 d'acide $F\text{H}$ réel.

Les métalloïdes, sauf le silicium et le bore, sont sans action sur l'acide fluorhydrique ; au contraire tous les métaux, à l'exception de l'argent, du mercure, de l'or et du platine, le décomposent en donnant des fluorures. Le plomb ne l'attaque que lentement. Il forme le composé $\text{SO}^2, F\text{H}$ avec l'acide sulfurique anhydre.

Le caractère dominant de l'acide fluorhydrique est son action sur la silice et les silicates. Avec la silice il produit le gaz acide hydrofluosilicique $\text{SiF}_4, 2F\text{H}$:



Aussi se sert-on en analyse de l'acide fluorhydrique pour volatiliser et chasser la silice des minéraux siliceux. Son emploi dans la gravure sur verre est encore fondé sur cette réaction, comme on le verra plus loin.

L'acide fluorhydrique anhydre ou très concentré attaque et charbonne un grand nombre de matières organiques.

Applications. — La principale application de l'acide fluorhydrique est la gravure sur verre. On la produit de différentes façons. On peut recouvrir d'un vernis (*cire*, 4 parties ; *térébenthine*, 1 partie) le verre à graver, et enlever à la pointe d'acier toutes les parties où l'on veut que l'acide morde, puis soumettre la plaque ainsi préparée aux vapeurs d'acide fluorhydrique : on obtient par ce procédé une gravure mate. Ou bien l'on imprime le verre à graver avec une *encre réserve* composée de bitume, essence et stéarine, et l'on trempe la pièce de verre ou de cristal ainsi préparée dans une solution d'acide fluorhydrique qui attaque les parties découvertes : dans ce cas la gravure est polie. Ce second mode opératoire peut donner les effets de la gravure profonde ordinaire faite à la meule d'émeri. On peut aussi tremper les

pièces à graver, couvertes de leurs réserves, dans du fluorhydrate de fluorure d'ammonium acidulé d'un acide minéral, qui donne de très belles gravures mates. Enfin on fait une encre pour écrire directement sur verre, formée d'un mélange de fluorhydrate d'ammoniaque, d'acide fluorhydrique, d'acide acétique et de sulfate de baryte. Ce dernier corps n'a d'autre but que de rendre les traits visibles. (*Kessler.*)

Pendant les diverses opérations de gravure avec cet acide, les ouvriers respirent, dans quelques cas à pleins poumons, les vapeurs d'acide fluorhydrique; ils ne paraissent en subir aucune incommodité grave (1). Ces vapeurs acides ne deviennent dangereuses à respirer que lorsqu'elles sont souillées d'acides sulfureux et sulfhydrique. Sur ce point tous les fabricants et médecins qui ont vécu avec les ouvriers graveurs sont unanimes. MM. les docteurs Bergeron et Chevy ont soumis ces observations au contrôle du laboratoire, et fait les mêmes remarques sur les animaux.

Bien plus, l'on a cru voir dans la respiration de l'acide fluorhydrique par les malades atteints de tuberculose, un moyen d'arrêter le cours de cette terrible maladie. (D^{rs} *Seiler, Garcin*, etc.) On recourt dans ce but aux inhalations d'acide fluorhydrique. Il est contenu dans des flacons en gutta avec tube et embout de caoutchouc. Les malades aspirent l'air à travers une solution de 1 à 4 grammes d'acide commercial dans 200 grammes d'eau.

D'autre part, il est démontré que l'acide fluorhydrique est un antiseptique assez puissant. Le lait, la viande, le bouillon, l'urine, additionnés de 1 millième et même de 1 dix-millième d'acide fluorhydrique, ne se putréfient pas; si la putréfaction a commencé, l'odeur elle-même disparaît rapidement. M. A. Martin a montré qu'il suffisait de $\frac{1}{15\ 000}$ d'acide fluorhydrique pour empêcher ou enrayer toute fermentation bacillaire.

A la suite de ces expériences, des pansements antiseptiques avec l'acide fluorhydrique au millième et au cinq centième ont été tentés avec succès: la cicatrisation des plaies marche rapidement vers la guérison. De leur côté, MM. les D^{rs} H. Bergeron et Chaupy ont administré l'acide fluorhydrique gazeux, aux malades atteints de diphtérie: « à son contact les fausses membranes disparaissent comme la neige au soleil », suivant l'expression de M. Chaupy.

L'acide fluorhydrique et les fluorures paraissent donc devoir rendre de vrais services à la thérapeutique.

Les fluorures alcalin et les fluosilicates à la dose de 3 à 6 milli-

(1) Voir à ce sujet la thèse *De l'acide fluorhydrique et de son emploi en thérapeutique*, Dr Chevy, Paris, 1885. Voir aussi le Rapport de M. Hérard à l'Académie de médecine (*Bull. Acad. méd.*, 3^e série, t. XVIII, p. 626).

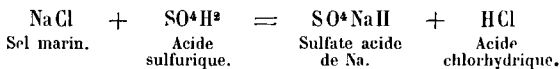
grammes par litre empêchent dans les liqueurs acidules le développement des bactéries, *sans entraver celle des levures*, pourvu que le milieu soit riche en phosphates. On a fait de ces observations des applications heureuses, à la fabrication de la bière en particulier.

ACIDE CHLORHYDRIQUE : HCl

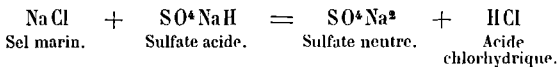
Historique. — Les anciens n'ont pas connu cet important acide. D'après quelques documents tirés de Pline, ils le remplaçaient dans l'attaque des métaux par un mélange de sel marin, de pyrites et de schistes argileux; ce mélange formait peu à peu à l'air du sulfate ferreux, peut-être du sulfate de fer et d'alumine, sels qui par leur calcination donnaient ensuite de l'acide sulfurique naissant dont la réaction sur le sel marin produisait de l'acide chlorhydrique impur⁽¹⁾. Plus tard on régularisa cette action, et on obtint le même acide en calcinant un mélange de sel marin et de vitriol vert ou sulfate de fer. Glauber, au xvii^e siècle, remplaça le vitriol par l'*huile de vitriol* ou acide sulfurique. Il obtint ainsi l'*esprit de sel*, nom sous lequel on désigne encore quelquefois l'acide chlorhydrique.

Cet acide résulte de l'union, sans contraction, de volumes égaux de chlore et d'hydrogène.

Préparation. — On prépare encore aujourd'hui l'acide chlorhydrique par la méthode de Glauber, c'est-à-dire en faisant agir l'acide sulfurique sur le sel marin. Même à froid, l'attaque est violente : il en résulte d'abord de l'acide chlorhydrique et du bisulfate de sodium :



Si l'on chauffe fortement, une nouvelle proportion d'acide chlorhydrique se forme dans une seconde phase de la réaction :



Au laboratoire, l'opération se fait dans un ballon de verre A (fig. 63). On y place le sel marin fondu et concassé, que l'on arrose d'une quantité notable d'acide chlorhydrique commercial pour empêcher une attaque trop violente. On verse l'acide sulfurique au moyen d'un tube de sûreté *l* et par petites quantités à la fois. Le gaz chlorhydrique se dégage; on le lave dans l'eau, on le sèche sur la ponce sulfurique ou dans un laveur B contenant cet acide, et on le recueille sur la cuve à mercure.

⁽¹⁾ Voir *Compt. rend. Acad. Sciences*, t. CII, p. 1164, l'étude d'un procédé analogue. La calcination de l'argile avec le sel marin donne, au rouge, de l'acide chlorhydrique et même du chlore.

Si l'on veut l'obtenir en dissolution, on le fait circuler dans une série de flacons à trois tubulures L, F, G (fig. 64). Le premier L con-

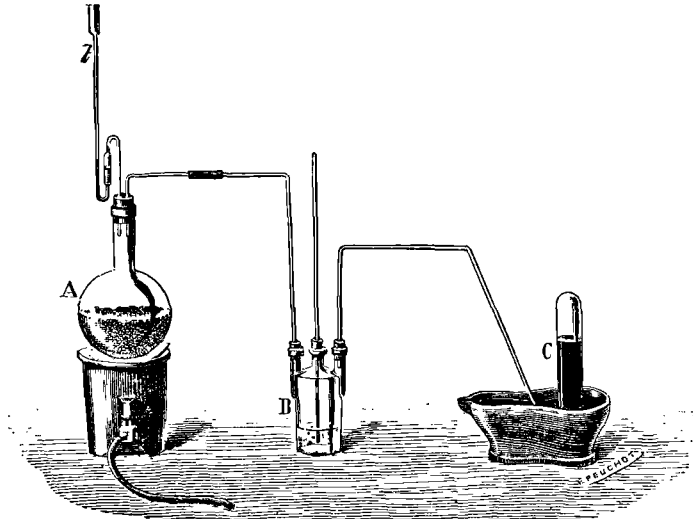


Fig. 65. — Préparation de l'acide chlorhydrique sec.

tient un peu d'acide chlorhydrique commercial et sert de laveur, les autres F, G sont à moitié remplis d'eau distillée et munis de tubes de

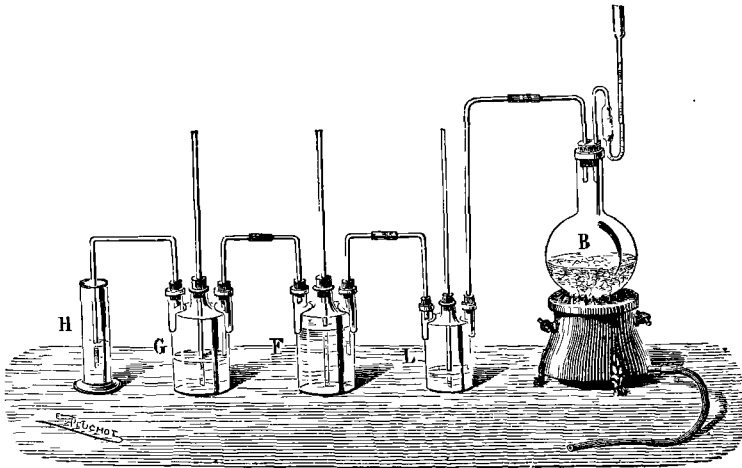


Fig. 64. — Préparation de la solution d'acide chlorhydrique.

sûreté. Le gaz chlorhydrique se dissout dans l'eau en l'échauffant. Sa solution, plus dense que le dissolvant, tombe sous forme de stries au fond des flacons.

L'acide chlorhydrique industriel est un des produits secondaires de la fabrication de la soude. Dans des cylindres horizontaux en fonte A B (fig. 65) accouplés dans des fours, on introduit du sel marin, puis de l'acide sulfurique. Il se produit du sulfate de soude destiné à être transformé plus tard en carbonate. L'acide chlorhydrique qui se dégage se dissout dans l'eau contenue dans une série de bonbonnes de grès C C' C'' immergées dans de l'eau froide. Au sortir de ces vases, les gaz non condensés passent dans des tours en poteries remplies de coke mouillé où ils abandonnent définitivement le restant de leur acide.

L'acide commercial est impur et de couleur jaunâtre. Il contient du chlorure de fer formé aux dépens des cylindres de fonte où il a été

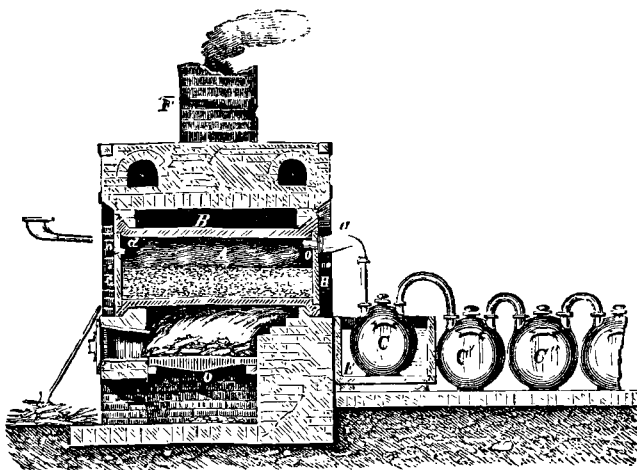


Fig. 65. — Préparation industrielle de l'acide chlorhydrique dans la fabrication du sulfate de soude.

fabriqué. On y trouve aussi un peu d'acide sulfurique, tous les sels de l'eau qui a servi à le dissoudre, enfin du chlorure arsénieux AsCl_3 provenant de l'acide sulfurique employé, acide que l'on fabrique généralement avec des pyrites arsenicales. L'acide chlorhydrique du commerce peut contenir $0^{\text{gr}},1$ et jusqu'à 2 grammes de chlorure d'arsenic par kilogramme.

Pour les usages de la médecine et de la toxicologie on prépare avec l'acide commercial de l'acide chlorhydrique exempt d'arsenic. On y arrive par divers moyens. On a proposé de l'étendre d'eau jusqu'à la densité 1,13, d'ajouter un peu de bioxyde de manganèse pour oxyder l'acide sulfureux qu'il contient, et d'immerger ensuite dans la liqueur des lames de cuivre décapées : au bout de 24 heures on retire ces lames et on les remplace par des lames fraîches. Tout l'arsenic ainsi qu'un

peu de thallium se déposent ainsi, en même temps que le perchlorure de fer est ramené à l'état de protochlorure non volatil; il suffit alors, pour avoir de l'acide pur, de le distiller sur de la tournure de cuivre. On peut aussi, dans l'acide étendu d'eau, précipiter l'arsenic par un courant d'hydrogène sulfuré, filtrer après 24 heures sur du papier d'amiante, faire bouillir un instant pour chasser le gaz sulfhydrique, distiller et rejeter les dernières portions qui sont ferrugineuses.

Propriétés physiques. — Le gaz chlorhydrique est incolore, très acide au goût, piquant au nez, fumant à l'air grâce à son extrême avidité pour l'eau qu'il condense. Sa densité est de 1,247. Un litre de ce gaz pèse 1^{gr},614.

Faraday l'a liquifié à — 80 degrés sous la pression ordinaire, et à 0 degré sous une pression de 26 atmosphères. Il forme alors un liquide incolore, mobile, de densité égale à 1,27. On n'a pu le solidifier.

L'eau dissout 503 volumes de gaz chlorhydrique à 0 degré, et 442 volumes à 20 degrés. Les dissolutions ordinaires, fumantes à l'air, contiennent environ 35 pour 100 de gaz anhydre HCl. L'acide du commerce doit marquer 22 degrés Baumé.

On connaît trois hydrates définis : HCl, 2H²O qui fond à — 18 degrés, HCl, 6H²O et HCl, 8H²O. C'est ce dernier qu'on obtient lorsqu'on distille l'acide ordinaire. Il bout à 110 degrés, et a pour densité 1,10.

Le petit tableau suivant donne les teneurs des solutions d'acide chlorhydrique en acide réel suivant les diverses densités :

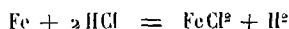
Densités.	HCl %.	Densités.	HCl %.	Densités.	HCl %.
1,031	6,26	1,120	23,72	1,173	34,24
1,056	11,02	1,131	25,96	1,184	36,63
1,094	18,67	1,159	31,50	1,202	40,51

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide puissant, corrosif, rougissant, même en solution fort étendue. le papier de tournesol, attaquant l'émail des dents. Il est d'une grande stabilité; toutefois l'étincelle électrique le décompose. Chauffé, il commence à se dissocier vers 1300 degrés.

La plupart des métalloïdes sont sans action sur l'acide chlorhydrique. Au rouge ses vapeurs mélangées d'oxygène donnent du chlore et de l'eau.

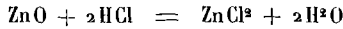
Le phosphore, sous ses deux états, le décompose vers 200 degrés pour former de l'hydrogène phosphoré et du protochlorure de phosphore.

Les solutions d'acide chlorhydrique concentrées attaquent la plupart des métaux et spécialement ceux qui décomposent l'eau; il faut y joindre l'aluminium; l'hydrogène est ainsi mis en liberté en même temps qu'il se fait un chlorure métallique :



Le mercure et l'argent ne décomposent le gaz chlorhydrique qu'au rouge; l'or et le platine sont sans action sur lui.

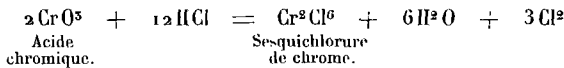
Il réagit sur les oxydes basiques pour donner des chlorures et de l'eau :



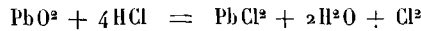
ou encore :



Les suroxydes, tels que le bioxyde de manganèse et celui de plomb (oxydes qui jouissent en général de propriétés faiblement acides) et les acides très oxygénés, mettent en liberté le chlore de l'acide chlorhydrique :



ou :



La composition du gaz chlorhydrique se déduit de son analyse. Dans



Fig. 66. — Analyse de l'acide chlorhydrique par le sodium.

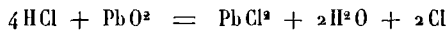
une cloche courbe (fig. 66) on introduit 100 volumes de ce gaz bien sec, puis un fragment de sodium fraîchement coupé tenu au bout d'un fil de platine, et l'on chauffe; la réaction se produit bientôt; il se fait du chlorure de sodium et il reste 50 volumes de gaz hydrogène. Ces 50 volumes étaient primitivement répandus dans les 100 volumes du gaz HCl, par conséquent cet hydrogène avait dans le gaz HCl la demi-densité du gaz hydrogène, soit, 0,0346; or :

Si de la densité de HCl.	=	0,2470
on retire la demi-densité de H.	=	0,0346
il reste un chiffre égal à la demi-densité du chlore. =		1,2124

Donc 1 volume d'acide chlorhydrique est formé de l'union de demi-volume de chlore à demi-volume d'hydrogène. Une molécule HCl, ou 2 volumes, résulte de l'union de 1 volume de chlore (1 atome Cl) à 1 volume d'hydrogène (1 atome H). C'est d'ailleurs ce que démontre l'expérience directe.

Caractères de l'acide chlorhydrique. — Recherche toxicologique. — Comme tous les chlorures solubles, l'acide chlorhydrique précipite le nitrate d'argent; ce précipité blanc, caillebotté,

bleuissant puis noircissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, caractérise les chlorures. Mais lorsque, en chimie physiologique et surtout en toxicologie, il s'agit de retrouver l'acide chlorhydrique libre alors qu'il est mélangé de chlorures minéraux et de matières organiques, la question devient plus délicate à résoudre. Bouis conseille de distiller dans un petit ballon avec du bioxyde de plomb ou de manganèse la liqueur suspecte de contenir de l'acide chlorhydrique. En présence de l'acide chlorhydrique libre, il se dégage du chlore que l'on reçoit dans une solution faible d'iode de potassium. Si l'on agite alors la liqueur avec du chloroforme, celui-ci devient violet en s'emparant de l'iode mis en liberté. Cette réaction n'aurait pas lieu s'il n'existait dans la liqueur primitive qu'un chlorure métallique. L'équation qui suit rend compte du dégagement de chlore qui met lui-même l'iode en liberté :



L'on peut aussi ajouter aux matières suspectes un peu de chlorate de potasse et une feuille d'or, et chauffer au bain-marie : pour peu qu'il y ait de l'acide chlorhydrique libre, la feuille d'or se dissoudra.

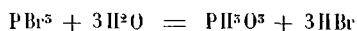
Applications. — L'acide chlorhydrique est à chaque instant employé dans les laboratoires et dans l'industrie. Dans les laboratoires, il permet d'attaquer et de dissoudre un grand nombre de corps, il sert à préparer l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique, le chlore, etc. Dans l'industrie, il est en majeure partie utilisé pour la fabrication du chlore, des chlorures décolorants, des chlorates, du chlorure de zinc qui est un désinfectant énergique et un conservateur des bois, etc. On emploie le même acide pour obtenir diverses préparations fort usitées dans les arts : eau régale, sel d'étain ($\text{SnCl}_2, \text{HCl} + \text{Aq}$), sel ammoniac, etc. On l'utilise pour attaquer les os et en retirer la gélatine. Il sert au décapage des métaux, à la soudure, etc.

ACIDE BROMHYDRIQUE : BrH

La composition et la plupart des réactions de l'acide bromhydrique sont analogues à celles de l'acide chlorhydrique.

Préparation. — On obtient l'acide bromhydrique en décomposant par l'eau le bromure de phosphore. Dans une large éprouvette E (fig. 67) on introduit un tube vide *t* autour duquel on tasse de la ponce imprégnée d'un mélange de phosphore rouge en poudre et d'eau, ou mieux, d'acide bromhydrique aqueux. L'éprouvette est fermée d'un bouchon à deux trous : par l'un passe un entonnoir à robinet dont la tubulure plonge au fond du tube *t*; l'autre donne issue aux gaz. L'entonnoir A permet

de laisser couler le brome goutte à goutte dans l'appareil. Il y rencontre le phosphore et forme à son contact le bromure PBr^5 qui se décompose aussitôt en présence de l'eau en donnant du gaz bromhydrique, qui se dégage, et de l'acide phosphoreux PH^5O^3 :



On peut plonger le pic de l'éprouvette dans un bain d'eau tiède pour mieux volatiliser le brome et hâter la réaction.

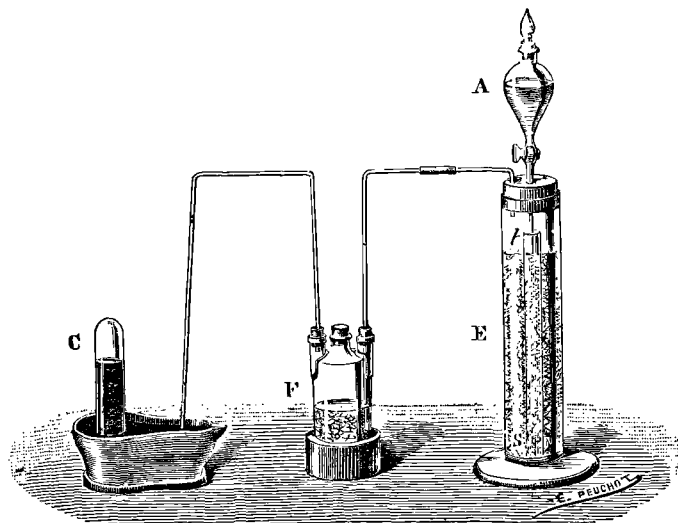
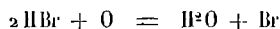


Fig. 67. — Préparation de l'acide bromhydrique.

On obtient aussi l'acide bromhydrique en décomposant le bromure de potassium par l'acide phosphorique. L'acide sulfurique concentré ne saurait être employé : il se ferait en présence de BrH une réaction secondaire d'où résulterait du brome libre et de l'acide sulfureux.

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, fumant, de saveur et d'odeur très acides. Sa densité est de 2,798. Il se liquéfie à -69 degrés et se solidifie à -73 degrés.

L'eau peut en dissoudre 600 volumes à 0 degré. Cette solution est incolore, sirupeuse, fumante. Elle donne à -11 degrés un hydrate cristallisé $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$. Quand on la chauffe, elle perd de l'acide bromhydrique et laisse passer à 126° un produit défini qui correspond à l'hydrate $\text{HBr}, 5\text{H}^2\text{O}$. Au contact de l'air et de la lumière, les solutions d'acide bromhydrique brunissent un peu par suite de la mise en liberté de brome :



Cette décomposition est complète à la température de 500 degrés.

Les métalloïdes et les métaux se conduisent avec l'acide bromhydrique comme avec l'acide chlorhydrique.

Le chlore décompose l'acide bromhydrique et les bromures dont il déplace le brome. Au contraire l'acide bromhydrique décompose les chlorures avec dégagement de chaleur :

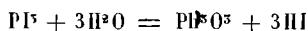


Les métaux l'attaquent plus facilement que l'acide chlorhydrique. Le mercure et l'argent eux-mêmes agissent lentement sur lui.

ACIDE IODHYDRIQUE : IH

Il a été découvert par Gay-Lussac en 1814.

Préparation. — Dans une cornue tubulée ou dans un flacon à trois larges tubulures bouchées à l'émeri (fig. 68), on introduit 1 partie de phosphore rouge, 95 p. d'eau et 20 p. d'iode, puis on chauffe doucement. L'eau décompose l'iodure de phosphore à mesure qu'il se forme et donne des acides phosphoreux PI^2O^3 et iodhydrique :



Il vaut mieux encore faire couler peu à peu par un large entonnoir fermé une bouillie de phosphore rouge et d'eau sur de l'iode en excès.

Si l'on veut obtenir le gaz iodhydrique sec et pur d'iode, on le fait circuler à travers un tube en U contenant de la ponce imprégnée d'un mélange d'acide iodhydrique, d'acide phosphorique anhydre et de phosphore rouge.

On reçoit le gaz dans des flacons vides et secs.

On peut préparer aisément l'acide iodhydrique aqueux en décomposant par un courant de gaz sulfhydrique l'iode mis en suspension dans

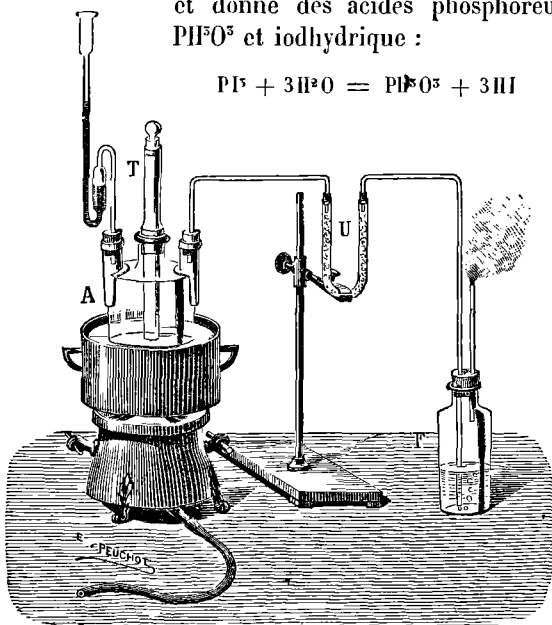
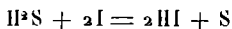


Fig. 68. — Préparation de l'acide iodhydrique.

l'eau. Il se sépare du soufre, et la liqueur filtrée contient de l'acide iodhydrique. L'on a :

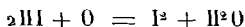


Dans cette opération on ne peut pas dépasser 50 pour 100 d'acide iodhydrique réel, la réaction étant réversible.

Propriétés. — L'acide iodhydrique est un gaz très acide, incolore, répandant à l'air d'épaisses fumées. Il ne peut être recueilli sur le mercure, qui le décompose. Sa densité est de 4,443. Il se solidifie à — 55 degrés après s'être liquéfié. Il est endothermique (voy. p. 153).

L'eau en dissout à + 10 degrés 425 fois son volume. Si l'on chauffe ces solutions, elles perdent du gaz iodhydrique ou de l'eau, suivant qu'elles sont plus ou moins concentrées ; à 128 degrés il distille d'une façon régulière un liquide dont la composition répond à la formule $2\text{HI}, 11\text{H}^2\text{O}$; cet acide à point d'ébullition fixe, contient 57 pour 100 d'acide iodhydrique ; il a pour densité 1,70.

Le gaz iodhydrique mêlé d'oxygène sec brûle au contact d'une flamme. Les solutions d'acide iodhydrique sont lentement décomposées par l'oxygène de l'air ; il se forme de l'eau et de l'iode :



L'iode ainsi déplacé se dissout dans l'acide qui reste, mais à mesure que ce dernier continue à s'oxyder, l'iode se dépose peu à peu en très beaux cristaux.

Le chlore et le brome décomposent l'acide iodhydrique et les iodures ; ils brunissent aussitôt l'iodure de potassium ou d'argent. Inversement l'acide iodhydrique décompose les chlorures et bromures métalliques.

Lorsqu'on chauffe l'acide iodhydrique au delà de 350 degrés, il se dissocie partiellement ; réciproquement, si l'on chauffe à 350 degrés un mélange d'iode et d'hydrogène, les deux éléments s'unissent en partie. Dans les deux cas, un équilibre s'établit *lentement* entre les produits résultant de ces deux réactions inverses qui se limitent l'une l'autre (*J. Lemoine. Voyez p. 49*).

Le gaz iodhydrique se décompose peu à peu sous l'influence de la lumière. Ses solutions aqueuses sont au contraire indécomposables par cet agent (*J. Lemoine*).

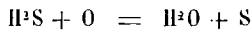
Le soufre, le sélénium, le phosphore détruisent à chaud l'acide iodhydrique aqueux et concentré. Les métaux se comportent comme avec les acides chlorhydrique et bromhydrique. L'argent se recouvre au contact de cet acide de cristaux d'iodure en dégageant de l'hydrogène.

LE SOUFRE

Le soufre a été connu de tout temps. Les anciens le recueillait dans les pays volcaniques et utilisaient le produit gazeux de sa combustion soit pour le blanchiment des laines, soit comme antiseptique. On l'enflammait dans les cérémonies religieuses, et c'était là une sorte d'affirmation officielle et publique de ses propriétés purificatrices.

En Sicile, en Italie, dans l'Amérique du Sud, on trouve le soufre à l'état natif dans les terrains crétacés et tertiaires qui forment les flancs des montagnes volcaniques. Il s'y rencontre à côté du gypse, de la *célestine* (sulfate de strontiane), du sel marin et du bitume. On l'a signalé assez souvent aussi, à l'état natif, dans les terrains du trias, accompagné des mêmes minéraux, à côté des roches éruptives et quelquefois du pétrole.

Le soufre des volcans paraît dû à l'oxydation lente de l'hydrogène sulfuré qui, arrivant peu à peu par les failles et fissures de ces terrains tourmentés, s'oxyde à l'air qui lui enlève son hydrogène :



Dans les terrains triasiques il peut avoir été produit, en partie du moins, par la réduction des sulfates des anciennes mers, soit par les *sulfuraires* qui réduisent ces sels en donnant de l'hydrogène sulfuré et du soufre, soit par les matières organiques, les algues et les infusoires de ces eaux.

Le soufre existe combiné dans un grand nombre d'espèces minérales : les sulfures de fer, de cuivre, de plomb, etc., les arsénio-sulfures, les sulfates, etc.

On peut le retirer soit des terrains volcaniques ou triasiques à l'état natif, soit des sulfures métalliques.

Extraction du soufre natif. — En Italie, on suit divers procédés pour extraire le soufre des terres qui le contiennent.

Le minerai concassé est mis en tas de 200 à 500 mètres cubes sur des aires entourées d'un petit mur (*calcerone*) ; on a le soin de ménager des cheminées de tirage à travers les blocs ; on recouvre de terre la meule tout entière et l'on y met le feu avec quelque menu bois. Le minerai sulfureux s'enflamme : la chaleur de la combustion d'une portion du combustible fond le reste du soufre, qui s'écoule par un caniveau ménagé dans le sol et vient s'éteindre à l'extérieur dans un peu d'eau. Cette opération un peu primitive dure de 15 à 30 jours. Elle a sa raison d'être surtout dans les régions déboisées.

Ailleurs on procède par distillation directe. Des pots d'argile munis

d'une tubulure latérale sont remplis du sable sulfurifère et chauffés au bois ou à la houille dans un four où ils sont disposés en double rangée

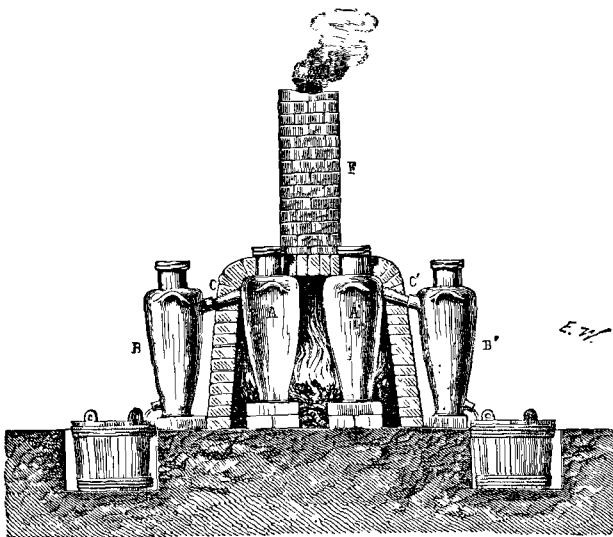


Fig. 71. — Extraction du soufre natif par distillation.

(fig. 71). Le soufre distille par les tubulures latérales *c c'* dans des pots semblables placés à l'extérieur. Il contient encore après cette distillation

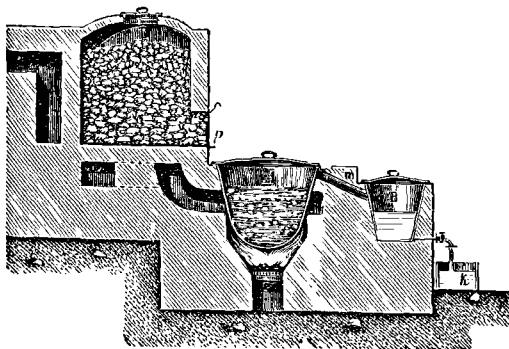


Fig. 72. — Extraction du soufre natif.

A, chaudière de fonte où s'écoule le soufre fondu provenant de la chambre supérieure chauffée par la chaleur perdue du foyer. Le soufre directement chauffé en A distille en B et s'écoule par le robinet extérieur en K.

de 3 à 8 pour 100 de matières étrangères. La figure 72 présente un autre dispositif plus moderne employé aussi en Italie. (Voir la légende.)

On a aussi essayé de séparer le soufre en portant son minerai, grâce à la vapeur d'eau surchauffée, à une température suffisamment chaude, ou en le traitant par le sulfure de carbone.

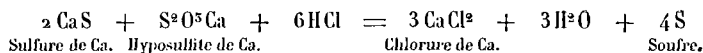
Extraction du soufre des pyrites; des charrées. — Le soufre est rarement retiré *en nature* de la pyrite de fer FeS_2 , substance fort répandue dans les terrains anciens. Ce minerai sert plus généralement par son gril-

lage à obtenir de l'acide sulfureux; mais on peut en extraire le soufre lui-même. A la chaleur rouge la pyrite se transforme, en effet, en soufre et sulfure de fer :



Cette distillation se fait dans de larges tubes en tronc de cône A (fig. 73) traversant de part, sous une légère inclinaison, le fourneau où on les chauffe. Le soufre qui distille est reçu dans de l'eau en c. L'on peut, par l'extrémité A, décharger et recharger du dehors ces tubes distillatoires.

Les *charrées de soude* constituent une autre origine du soufre. Ce sont les résidus de la fabrication de la soude par le procédé Le Blanc. Formées de sulfure et d'oxysulfure de calcium, elles s'oxydent à l'air et se changent en un mélange de sulfure et d'hyposulfite, mélange qui, par un traitement aux acides, donne du soufre libre d'après l'équation :



Raffinage. — On purifie le soufre en le distillant dans des chaudières de fonte et recevant ses vapeurs dans de grandes chambres en maçonnerie. Tant que la chambre de condensation est relativement froide, les vapeurs s'y déposent sous forme de globules ou utricules microscopiques très divisés qui constituent la *fleur de soufre*; mais dès que les parois de la chambre s'échauffent au-dessus de 110 degrés, le soufre fond et s'écoule par le bas dans un canal qui le conduit jusqu'à des moules de bois légèrement coniques où il se solidifie. On obtient ainsi le *soufre en canons* commercial.

États allotropiques du soufre. — Le soufre solide peut exister sous divers états allotropiques, cristallisés ou amorphes.

Cristallisé, il revêt deux formes principales : dans l'une, il se présente en octaèdres appartenant au système du *prisme droit à base rectangle*. Ce *soufre octaédrique* (fig. 74) est de couleur jaune clair très légère-

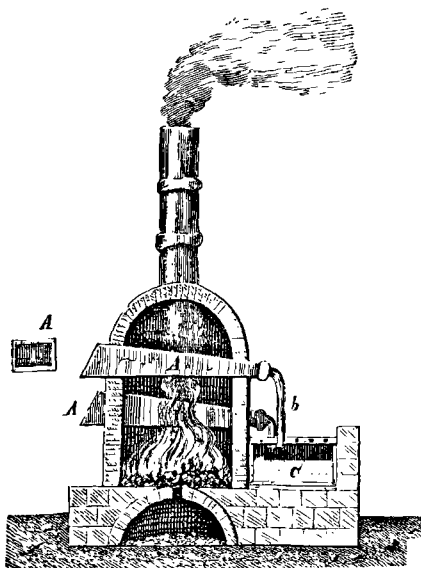


Fig. 73. — Appareil pour l'extraction du soufre par la distillation des pyrites.

ment verdâtre, transparent, inaltérable à l'air; sa densité est de 2,07. Il fond à 114°,5; il est soluble dans le sulfure de carbone, il conserve indéfiniment cette forme cristalline à la température ordinaire; il dégage en brûlant moins de chaleur que la variété *prismatique*. Le soufre natif, et celui que l'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone, présentent cette forme octaédrique.

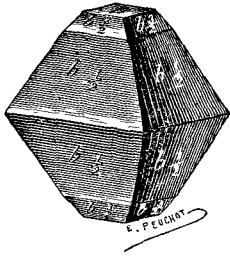


Fig. 74.
Cristal de soufre octaédrique.

mettre ces cristaux à nu. Ces aiguilles appartiennent au *prisme oblique à base rectangle*, elles sont de couleur jaune brun, transparentes, d'une densité égale à 1,97. Elles ne fondent qu'à 117°,4.

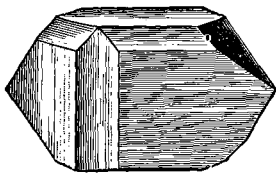


Fig. 75.
Cristal de soufre prismatique.

L'autre forme dite *prismatique* (fig. 75) peut s'obtenir en fondant le soufre à chaud et le laissant cristalliser. Nous décantons ici le soufre resté liquide en choisissant le moment où les cristaux qui se forment ont atteint une grande longueur sous la croûte superficielle que nous enlevons pour couler le soufre qui reste encore fondu et mettre ces cristaux à nu. Ces aiguilles appartiennent au *prisme oblique à base rectangle*, elles sont de couleur jaune brun, transparentes, d'une densité égale à 1,97. Elles ne fondent qu'à 117°,4. Ce soufre prismatique dégage en brûlant un peu plus de chaleur que l'octaédrique. Il se dissout dans le sulfure de carbone.

Cette seconde variété de soufre ne constitue pas un édifice cristallin stable à la température ordinaire. Abandonné à lui-même, le soufre prismatique perd peu à peu sa transparence, devient jaune opaque, friable, et se transforme en soufre octaédrique. Il dégage, pendant cette transformation, 0^{cal.},040 pour 32 grammes (1).

Réciproquement, maintenus un peu au-dessus de 100 degrés, les cristaux octaédriques perdent leur transparence, absorbent de la chaleur et se changent en cristaux prismatiques.

Le *soufre amorphe* se présente aussi sous deux états; lorsqu'il a subi la fusion, surtout s'il a été chauffé jusqu'à 170 degrés, il laisse toujours, quand on le reprend par le sulfure de carbone, un résidu

(1) Il existe, suivant M. Gernez, un troisième état cristallin du soufre, le *soufre nacré*, qu'il décrit comme formé de baguettes prismatiques, jaune pâle, d'un éclat nacré passant aisément à la modification octaédrique (*C. rend. Acad. des sciences*, t. XCVII, p. 1478). Pour l'obtenir on dissout à refus le soufre pur dans de la benzine ou du toluène et l'on en remplit presque un tube assez étroit qu'on ferme à la lampe en pleine ébullition du dissolvant. On redissout le soufre en plongeant ce petit appareil dans de l'eau chaude; en refroidissant alors une portion du tube, le soufre nacré apparaît et envahit toute la liqueur. M. Engel a encore obtenu une autre variété, celle-ci rhomboédrique, qu'il prépare en agitant avec du chloroforme en solution d'hyposulfite de soude mêlée d'acide chlorhydrique faible. (*Compt. rend.*, t. CXII; p. 834 et 866). Ce soufre paraît être un peu soluble dans l'eau.

solide, pulvérulent non cristallin. Cette variété du soufre est très abondante dans la fleur de soufre.

Les solutions de soufre dans le sulfure de carbone donnent aussi du soufre amorphe qui se précipite lentement lorsqu'on les expose à la lumière. La densité de ce soufre amorphe, de couleur blanchâtre, est de 2,046. Maintenu quelque temps à 100 degrés, il devient prismatique et soluble dans le sulfure de carbone.

Il existe même diverses variétés de soufre amorphe pulvérulent; on les obtient en précipitant le soufre de l'une de ses combinaisons telles que l'acide sulfuroux ou l'hydrogène sulfuré. Il semble différer de nature suivant que cet élément joue dans ces composés le rôle électro-positif ou le rôle électro-négatif.

Les solutions de polysulfures précipitées par les acides étendus donnent un soufre amorphe soluble dans le sulfure de carbone. Celui qu'on obtient en traitant le chlorure de soufre par l'eau est amorphe et insoluble.

D'autre part, le soufre fondu porté à 230 degrés et brusquement trempé en le versant dans l'eau froide, devient mou, élastique et transparent. Conservé à la température ambiante, ce soufre amorphe et mou redevient peu à peu dur, cassant, jaunâtre, et repasse à l'état octaédrique. Durant cette transformation il dégage environ 0^{cal},8 pour le poids moléculaire de 64 grammes.

Propriétés physiques du soufre ordinaire. — Le soufre ordinaire du commerce, ou soufre en canons, est solide, jaune citron, sans odeur ni saveur. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il s'électrise négativement par le frottement en développant une odeur spéciale. Il casse lorsqu'on le chauffe un peu brusquement. Vers 200 degrés il devient phosphorescent. Ce soufre est insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, sauf un faible résidu amorphe qui reste insoluble. A 50 degrés le sulfure de carbone dissout une fois et demie son poids de soufre ordinaire. Les huiles grasses, les essences, l'alcool, le dissolvent mal.

Le soufre fond de 114 à 117 degrés suivant son état. Il constitue alors un liquide mobile, jaune clair, qui, vers 150 degrés, commence à s'épaissir et à prendre une couleur rouge brun; de 180 à 200 degrés, il devient presque noir et si visqueux qu'il peut à peine couler. Si l'on continue à chauffer, il conserve sa coloration foncée, mais redevient peu à peu fluide; enfin, à 447^o,5, sous 760 millimètres de pression, le soufre entre en ébullition et peut être distillé. Sa vapeur est rouge brun.

Si on laisse refroidir lentement le soufre fondu, il repasse en sens inverse par les divers états que l'on vient de signaler. En même temps un thermomètre plongé dans le liquide indique un dégagement de chaleur très sensible vers 230, 170 et 140 degrés, températures où se

forment certainement des agrégations spéciales qui constituent différents états moléculaires du soufre liquide.

On a dit que le soufre se transforme en vapeur à $447^{\circ},5$. Vers 500 degrés la densité de cette vapeur est de $6,654$. D'après la formule $P = 28,88 D$, où D représente la densité, son poids moléculaire P est, à cette température, égal à 192 , c'est-à-dire à 6 fois son poids atomique 32 . À 500 degrés la molécule de vapeur contient donc 6 atomes. Cette densité de vapeur s'abaisse ensuite assez rapidement et n'est plus que de $2,93$ à 633 degrés (*Troost*). Enfin à 860 degrés elle est égale à $2,2$ et devient invariable. La molécule de vapeur de soufre ne contient donc plus à cette température que 2 atomes de soufre.

C'est là un des exemples les plus propres à mettre en évidence la complexité des édifices moléculaires. Ils sont, il est vrai, généralement formés de 2 atomes seulement dans les vapeurs ou gaz métalloïdiques élémentaires, mais ils peuvent aussi contenir 3 atomes par molécule, comme l'ozone, 4 comme le phosphore ou l'arsenic en vapeur, 6 comme le soufre à 500 degrés.

Propriétés chimiques. — Le soufre est un corps électro-positif vis-à-vis de l'oxygène, du chlore, du brome, de l'iode; il est électro-négatif vis-à-vis des autres corps.

Voici deux expériences bien faites pour montrer ces deux aptitudes contraires. Dans ces deux ballons j'ai fondu du soufre que je fais bouillir. À l'aide d'un tube de verre, je dégage bulle à bulle de l'oxygène dans la vapeur de soufre du premier; la combustion a lieu avec éclat, il se fait un acide à odeur suffocante, l'acide sulfureux SO^2 , qu'accompagne un peu d'acide sulfurique anhydre SO^5 . Le soufre joue dans ces deux corps le rôle positif par rapport à l'oxygène. Dans le second ballon je fais passer un courant d'hydrogène; la combinaison se produit aussi avec élévation de température. Il se fait encore un acide, mais un acide faible qui répond à la constitution H^2S . Le gaz qui s'échappe de ce second ballon brunit l'acétate de plomb et sent l'œuf couvi, caractères de l'hydrogène sulfuré qui se produit. Dans ce dernier gaz le soufre joue par rapport à l'hydrogène le rôle négatif que joue l'oxygène dans la molécule d'eau H^2O .

À froid ou à chaud tous les métalloïdes, l'azote excepté, s'unissent au soufre. L'oxygène l'enflamme vers 250 degrés. Il brûle à l'air avec une belle flamme bleue riche en rayons verts et violets. Il donne ainsi ce gaz suffocant, très acide, l'acide sulfureux SO^2 , qui se dégage d'une allumette soufrée qu'on enflamme. Il s'unit à froid au chlore et au brome avec dégagement de chaleur, au carbone à la température du bon rouge seulement. Tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine, de l'iridium et du glucinium donnent directement avec le soufre un

ou plusieurs sulfures comparables aux oxydes. Le fer et le cuivre préalablement échauffés brûlent avec incandescence dans sa vapeur.

Il s'unit aux alcalis en donnant des sulfures et hyposulfites.

Usages du soufre. — La production de l'acide sulfureux pour le blanchiment et la désinfection; la fabrication de l'acide sulfurique, celle de la poudre noire de guerre, des allumettes, du sulfure de carbone, des sulfocarbonates; enfin le soufrage de la vigne pratiqué pour combattre l'oïdium..., emploient des quantités énormes de soufre, qui dépassent annuellement, en France seulement, 40 millions de kilogrammes.

Il a quelques autres applications de moindre importance. Les modeleurs et graveurs se servent du soufre pour prendre des empreintes ou faire des médailles qu'ils colorent en rouge ou en noir avec le minium ou la plombagine. On en fabrique des luts excellents; voici un de ces mastics au soufre pour joints de chaudière et tuyaux de fonte : *Limaille de fer*, 100 parties, — *fleur de soufre*, de 5 à 20 parties, — *sel ammoniac*, 3 à 5, — *eau*, quantité suffisante pour empâter.

En médecine, le soufre a été préconisé dès la plus haute antiquité. A petite dose (0^{gr},5), il semble exciter les fonctions digestives. On fait avec l'axonge, l'huile d'amandes, la vaseline, quelquefois mélangées de carbonate de potasse ou de savon, d'excellentes pommades contre la gale, les dartres, etc.

On l'a conseillé pour combattre l'empoisonnement mercuriel. On le répand dans ce but à l'état de poussières dans les ateliers de dorure par amalgamation, les fabriques de glaces et miroirs étamés, etc.

Les sulfites, les hyposulfites et les sulfures, qui dérivent tous du soufre, sont fort employés en médecine; nous y reviendrons.

LE SÉLÉNIUM

Le *sélénium* fut découvert en 1817 par Berzélius dans les pyrites de Fahlun. Le soufre des îles Lipari est sélénifère. On connaît divers sélénures de plomb, de cuivre, d'argent, de mercure, etc.

Pour extraire ce métalloïde, on calcine les sélénures avec un mélange de charbon et de carbonate de potasse. Le sélénure de potassium qui se forme laisse déposer par oxydation, lorsqu'on l'abandonne à l'air, du sélénium métallique. On peut aussi le retirer des boues rougeâtres des chambres de plomb où l'on a grillé des pyrites sélénifères : ces boues sont calcinées avec un peu de nitre et de carbonate de potasse, puis le séléniate formé est traité par de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, et réduit par l'acide sulfureux ou le bisulfite de soude qui précipitent le sélénium.

C'est un corps solide et vitreux de densité = 4,26 lorsqu'il vient d'être fondu; mais il cristallise peu à peu en une masse grenue d'un gris

métallique de densité $\approx 4,8$ à 15 degrés, fusible vers 217 et 250 degrés. Le sélénium vitreux devient plastique vers 100 degrés et se transforme subitement en sélénium cristallisé. Il se dépose un sélénium rouge amorphe, soluble dans le sulfure de carbone, par l'oxydation à l'air de l'hydrogène sélénié.

La densité de vapeur du sélénium, qui est de 7,67 à 860 degrés et de 5,7 au-dessus de 1400, montre que sa molécule, d'abord composée de 3 atomes, se réduit à 2 atomes à une température suffisamment élevée (*H. Sainte-Claire Deville et Troost*).

Le sélénium brûle à l'air difficilement avec une flamme bleue en répandant une odeur fort désagréable et produisant de l'acide sélénieux SeO^2 qui répond à l'acide sulfureux SO^2 . On connaît aussi l'acide séléinique SeO^4H^2 correspondant à l'acide sulfurique SO^4H^2 . L'acide séléinique est très avide d'eau et bout à 280 degrés.

L'acide sélénydrique SeH^2 , qui s'obtient en décomposant le séléniure de fer par l'acide chlorhydrique, se prépare comme l'acide sulfhydrique SH^2 dont il a le type moléculaire et dont il reproduit beaucoup de propriétés. Son odeur est celle de choux pourris. Il est plus soluble dans l'eau et plus altérable que l'hydrogène sulfuré.

On connaît les deux chlorures de sélénium Se^2Cl^2 et SeCl^4 .

LE TELLURE

Les tellures se rencontrent quelquefois dans la nature. Ils sont isomorphes avec les sulfures et les séléniures. On a trouvé des tellures de bismuth, d'or, de plomb.

Müller von Reichenstein découvrit le tellure en 1782, Klaproth puis Berzélius firent l'étude complète de ce métalloïde. Le tellure se sépare peu à peu à l'état pulvérulent en calcinant le tellure de bismuth avec du charbon et du carbonate de potasse, reprenant par l'eau et exposant à l'air la solution de tellure de potassium qui s'est formée.

C'est un beau corps d'aspect métallique, ressemblant à de l'étain, mais d'un éclat gris d'acier; il cristallise en rhomboèdres. Il est cassant. Le tellure est moins bon conducteur que les métaux de la chaleur et de l'électricité. Sa densité est de 6,25; il fond à 452 degrés. Ses vapeurs sont jaune d'or.

Il brûle à l'air avec une flamme bleu verdâtre; il donne ainsi de l'acide tellureux TeO^2 que les acides sulfureux et sulfhydrique décomposent, en solution acide, en précipitant le tellure. Il se dissout au rouge dans l'acide sulfurique concentré.

L'anhydride tellureux TeO^2 est cristallisé et sublimable. L'acide tellureux TeO^2H^2 donne des tellurites alcalins solubles, éméétiques et vénéneux.

L'acide tellurique cristallisé à froid répond à la formule $\text{TeO}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Les tellurates sont isomorphes des sulfates et des séléniates.

L'acide tellurhydrique TeH^2 s'obtient en décomposant le tellure de fer par les acides forts. C'est un gaz combustible, d'odeur sulfhydrique, d'une densité de 4,40, soluble dans l'eau. Sa solution précipite les sels des métaux. La chaleur le dédouble au rouge naissant en tellure et hydrogène. On connaît les chlorures TeCl^2 et TeCl^4 .

Après avoir fait l'étude du soufre, du sélénium et du tellure à l'état élémentaire, nous devrions étudier comparativement leurs combinaisons avec l'hydrogène.

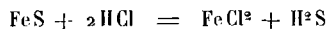
En s'unissant à cet élément ces trois corps donnent les acides qui se correspondent : *acide sulfhydrique* SH^2 ; *acide sélénhydrique* SeH^2 ; *acide tellurhydrique* TeH^2 . Nous venons de dire quelques mots des deux derniers; ils nous paraissent suffisants. Il nous reste à faire connaître le plus important des trois, l'acide sulfhydrique.

ACIDE SULFHYDRIQUE : H^2S

L'*acide sulfhydrique* ou *hydrogène sulfuré* avait été entrevu avant les recherches de Scheele; mais cet illustre chimiste en étudia soigneusement les propriétés et fit connaître sa composition en 1777.

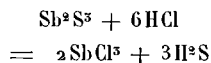
On rencontre l'hydrogène sulfuré dans les gaz émanés des volcans; on l'a signalé quelquefois dans les sondages profonds. On a dit à propos des eaux minérales quelle était l'origine de l'acide sulfhydrique que l'on trouve à l'état libre ou combiné dans beaucoup d'eaux sulfureuses jaillissant des terrains granitiques où n'existent pas de matières organiques proprement dites. Il se produit encore par la décomposition des tourbes, des houilles, et dans la putréfaction; il s'exhale des marais, des estuaires des fleuves, des littoraux, là surtout où les eaux douces se mélangent aux eaux salées, partout où les sulfates sont en contact intime avec des substances organiques d'origine animale ou végétale.

Préparation. — On prépare habituellement le gaz sulfhydrique en décomposant par les acides sulfurique ou chlorhydrique le protosulfure de fer FeS que l'on obtient lui-même en unissant au rouge le fer et le soufre dans la proportion de leurs poids atomiques. L'attaque se fait à froid dans un flacon à deux tubulures par l'une desquelles passe un tube à entonnoir destiné à verser l'acide sur le sulfure (fig. 76). On peut laver le gaz dans de l'eau et le sécher sur du chlorure de calcium, ou bien le recueillir sur la cuve à eau, en se servant d'eau chaude, qui le dissout toutefois notablement. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Le gaz sulfhydrique ainsi préparé contient toujours un peu d'hydrogène libre. Pour l'obtenir pur, on peut décomposer par les acides étendus un sulfure alcalin ou alcalino-terreux, tel que celui de calcium ou de baryum; ou bien attaquer à

chaud, par l'acide chlorhydrique, la *stibine* ou sulfure naturel d'antimoine Sb^2S^3 . Il se fait dans ce cas du chlorure d'antimoine $SbCl^3$. On a :



Parties égales de paraffine et de soufre en poudre mélangés dégagent de l'hydrogène sulfuré dès qu'on chauffe. Le dégagement s'arrête aussitôt qu'on refroidit.

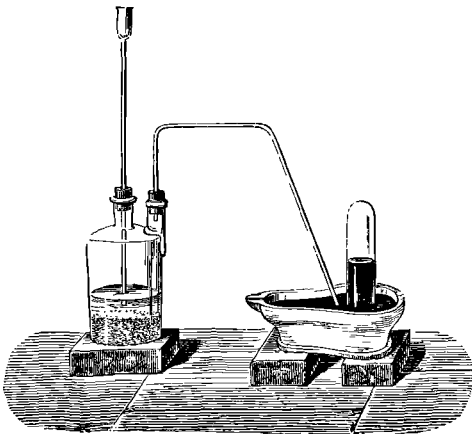


Fig. 76. — Préparation du gaz sulfhydrique par le sulfure de fer et l'eau acidulée.

Propriétés physiques. — L'*hydrogène sulfuré* est un gaz incolore, d'une odeur d'œufs pourris. Sa densité est de 1,912; un litre pèse donc 1^{er},540. Sous une pression de 10 atmosphères à 0 degré, il donne un liquide mobile très réfringent qui se solidifie à — 85 degrés en cristaux incolores.

Un litre d'eau saturée de ce gaz à 0° en contient 4^u,37, et à 15 degrés, 3 litres environ. L'alcool le dissout beaucoup mieux.

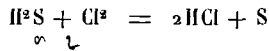
Il forme avec l'eau un hydrate cristallin $H^2S, 6H^2O$ aisément dissociable.

Propriétés chimiques. — Le gaz sulfhydrique se décompose facilement un peu au-dessus du rouge.

Il est combustible et brûle avec une flamme bleue. Allumé dans une éprouvette où l'air arrive difficilement, son hydrogène brûle seul tandis que son soufre se dépose. Un morceau de ponce chauffée au rouge et portée rapidement dans un mélange d'hydrogène sulfuré et d'air produit de l'eau et des fumées de soufre solide.

L'oxygène de l'air déplace lentement des solutions aqueuses d'acide sulfhydrique le soufre qui se précipite; en même temps il se fait de l'acide sulfurique. Aussi voit-on le linge se corroder peu à peu dans les cabinets de bains sulfureux où se dégage le gaz sulfhydrique. Pour que la solution d'hydrogène sulfuré, sans cesse utilisée dans les laboratoires, se conserve bien, il convient donc de n'employer que de l'eau bouillie et d'éviter l'accès de l'air.

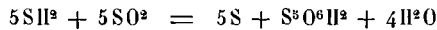
Le chlore et le brome décomposent le gaz sulfhydrique, sec ou non ; ils en précipitent le soufre, et, s'ils sont en excès, s'unissent à cet élément :



L'iode n'attaque le gaz sulfhydrique que si celui-ci est dissous dans l'eau ; il se fait de l'acide iodhydrique et du soufre.

La plupart des métaux détruisent l'hydrogène sulfuré en s'emparant du soufre. L'argent, le cuivre, le plomb agissent lentement sur ses solutions : mais en présence de l'air cette décomposition s'accélère. Le fer, le zinc le décomposent en passant à l'état de sulfures. Les métaux alcalins donnent avec lui des sulfhydrates.

Le gaz sulfureux sec ne réagit pas sur l'hydrogène sulfuré. Mais si l'eau intervient, la décomposition est immédiate. Il se fait en proportions variables, suivant les conditions de l'expérience, un dépôt de soufre, en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone, en même temps que prend naissance un acide complexe, l'acide pentathionique $\text{S}^5\text{O}^6\text{H}^2$:



L'acide sulfurique, s'il est concentré ou chaud, décompose aussi le gaz sulfhydrique avec dépôt de soufre. L'acide azotique fumant détermine son inflammation.

L'hydrogène sulfuré agit sur un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques, surtout en présence de l'eau, pour donner les sulfures correspondants. Dans le cas des sels, leurs acides sont mis en liberté.

Il est facile de démontrer, par l'analyse, la composition de l'hydrogène sulfuré. Dans une cloche courbe (fig. 77) on fait passer 100 volumes de ce gaz et un morceau d'étain que l'on chauffe quelque temps. Le soufre s'unit peu à peu au métal, et l'on constate, après refroidissement, qu'il reste 100 vol. d'hydrogène. Or,

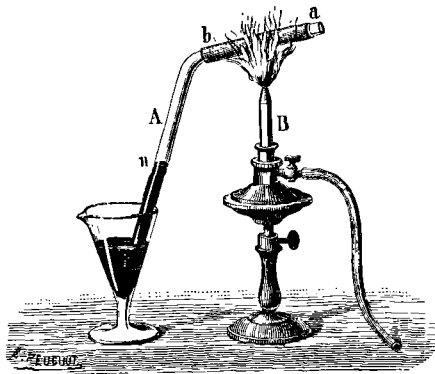


Fig. 77. — Analyse de l'acide sulfhydrique par l'étain.

Si de la densité de l'acide sulfhydrique gazeux.	=	1,1912
on retranche celle de l'hydrogène.	=	0,0692
il reste la demi-densité de la vapeur de soufre.	=	1,1220

Donc 2 vol. de gaz sulfhydrique contiennent 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. de soufre en vapeur, soit 2 atomes d'hydrogène et un atome de soufre.

Usages de l'acide sulfhydrique. — L'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les laboratoires est constant en analyse ; nous y reviendrons.

Les eaux minérales sulfhydriques sont utilisées contre les maladies de la peau et des muqueuses, dans les affections de la gorge, le rhumatisme, etc.... Sous forme de douches, elles tonifient l'organisme et excitent l'appétit.

Le gaz sulfhydrique est employé pour détruire les animaux malfaisants : taupes, rats, fouines, guêpes, etc.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'économie — Ce gaz est vénéneux, et d'autant plus à craindre qu'après avoir d'abord signalé sa présence par son odeur désagréable, il paralyse le nerf olfactif et passe ensuite inaperçu jusqu'à ce qu'éclatent les accidents les plus redoutables. La mort peut arriver presque subitement. Qui ne connaît le *plomb* des vidangeurs ? Ils tombent tout à coup asphyxiés dans les fosses d'aisances, sans avoir été pour ainsi dire avertis du danger, à peine quelquefois par des vertiges et de la défaillance ; quand se manifestent ces symptômes, il est le plus souvent trop tard pour leur porter remède. Il n'est point certain que dans ces cas foudroyants d'autres gaz formés au cours des fermentations putrides, aussi dangereux ou plus dangereux encore que l'acide sulfhydrique, tels que l'acide carbonique et divers gaz phosphorés, ne contribuent pour une part à déterminer ces graves accidents.

Après l'inhalation de l'hydrogène sulfuré, le sang des animaux devient noir et incapable de fixer l'oxygène.

De l'air qui contient un 1500^e de son volume de ce gaz suffit à tuer un oiseau ; un 800^e empoisonne un chien et un 250^e un cheval. Mais, même à doses plus faibles, l'air ainsi rendu toxique ne pourrait être respiré longtemps impunément. Ajoutons qu'il suffit qu'une partie un peu considérable du corps des animaux soit plongée dans le gaz sulfhydrique pour qu'il y ait empoisonnement. A l'autopsie le sang et les parenchymes sont noirs ; les muscles bruns et flasques. La putréfaction se déclare rapidement.

Le dégagement de chlore dans les lieux infectés d'hydrogène sulfuré peut être utile en décomposant ce dernier gaz. On peut mêler quelques bulles de chlore à l'air que l'on fera respirer au patient menacé d'asphyxie par ce poison. Le chlore agit dans ce cas en excitant les centres respiratoires et détruisant le gaz délétère absorbé. Ce qu'il faudra donc surtout pratiquer chez les malheureux asphyxiés par le gaz sulfhydrique, c'est la respiration artificielle d'un air pur légèrement chloré et le recours à la manœuvre de la traction rythmée de la langue.

BISULFURE D'HYDROGÈNE

On connaît un persulfure d'hydrogène analogue à l'eau oxygénée. Il se prépare en versant du polysulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique moyennement concentré. C'est un liquide oléagineux jaunâtre qui se décompose spontanément en soufre et hydrogène sulfuré. Il paraît formé d'un mélange des deux polysulfures H^2S^3 et H^2S^5 .

QUINZIÈME LEÇON

ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE. — CHLORURES ET OXYCHLORURES DE SOUFRE

Le soufre s'unit à l'oxygène pour former de nombreux acides. Trois seulement sont connus à l'état d'anhydrides. Ce sont :

<i>L'anhydride sulfureux.</i>	SO^2
— <i>sulfurique</i>	SO^5
— <i>persulfurique</i>	S^2O^7

Les hydrates des deux premiers constituent les acides bibasiques énergiques suivants :

SO^2, H^2O	ou	SO^2H^2	répondant aux sulfites SO^2R^2
<i>L'acide sulfureux normal.</i>			
SO^5, H^2O	ou	SO^4H^2	répondant aux sulfates SO^4R^2
<i>L'acide sulfurique normal.</i>			

On connaît encore un acide bibasique, moins oxygéné que l'acide sulfureux; il porte le nom d'*acide hydrosulfureux*, et répond à la formule $SO^2H^2\dots$. Les hydrosulfites neutres ont pour formule générale SO^2R^2 .

Il existe en outre une série d'acides dérivés des précédents, acides bibasiques contenant tous 6 atomes d'oxygène, mais où le soufre varie de 2 à 5 atomes. Ce sont les acides de la série dite *thionique*; voici leurs noms et leurs symboles :

<i>Acide dithionique</i> ou <i>hyposulfurique</i>	$S^2O^6H^2$
— <i>trithionique</i>	$S^3O^6H^2$
— <i>tétrathionique</i>	$S^4O^6H^2$
— <i>pentathionique</i>	$S^5O^6H^2$

Ces quatre acides sont liquides, incolores, très instables ainsi que leurs sels; ils se décomposent en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique. Ils peuvent tous être regardés comme dérivant de l'acide dithionique par additions successives de soufre. D'après ses réactions, cet acide dithionique peut lui-même être considéré comme résultant de l'union de l'acide sulfureux anhydre à l'acide sulfurique ordinaire $\text{SO}^2, \text{SO}^4\text{H}^2$.

Enfin à cette longue liste d'acides oxygénés du soufre il faut encore ajouter les deux composés suivants :

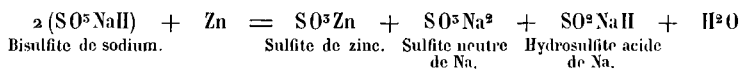
L'*acide hyposulfureux* $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ ou *thiosulfurique* dont on ne connaît, il est vrai, que les dérivés salins, acide qui répond à l'acide sulfurique SO^4H^2 dans lequel un atome de soufre a remplacé un atome d'oxygène;

Et l'*acide pyrosulfurique* $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ qui résulte de l'union de l'anhydride sulfurique à l'acide sulfurique $\text{SO}^3, \text{SO}^4\text{H}^2$.

De tous ces corps, les *acides sulfureux* et *sulfurique* sont de beaucoup les plus importants. Nous dirons toutefois quelques mots des *hydrosulfites*, des *hyposulfites*, des *acides pyrosulfurique*, *persulfurique* et *dithionique*.

ACIDE HYDROSULFUREUX : SO^2H^2

Cet acide dont on ne connaît guère que les sels fut découvert par M. Schutzenberger en 1869. Pour le préparer, on remplit un flacon de copeaux de zinc, sur lesquels on verse une solution concentrée de bisulfite de soude, puis on laisse réagir 15 à 20 minutes en refroidissant dans l'eau. En agissant sur le zinc, l'acide sulfureux, libre ou à l'état de bisulfite, tend à donner naissance à de l'hydrogène, mais, au lieu de se dégager, ce gaz se porte sur une portion du sulfite de soude et le réduit. L'équation suivante rend compte de cette remarquable réaction :

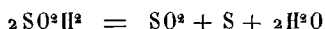


Il se fait donc de l'hydrosulfite acide de sodium et du sulfite de zinc qui ne tarde pas à se déposer à l'état de sulfite double de zinc et de sodium peu soluble. On verse rapidement les eaux mères de ce sel dans de l'alcool refroidi qui le précipite immédiatement et complètement. On se hâte de décantier de nouveau la partie claire dans des flacons que l'on remplit entièrement. La liqueur se prend bientôt en longues aiguilles feutrées que l'on essore dans du papier et sèche immédiatement dans le vide. Ce nouveau corps fort altérable constitue l'hydrosulfite acide de sodium SO^2NaH .

On peut obtenir aussi l'acide hydrosulfureux, très instable, ou ses sels, en électrolysant l'acide sulfureux ou les bisulfites placés au pôle négatif de la pile.

La solution d'hydrosulfite de soude jouit d'un pouvoir réducteur des plus énergiques. A son contact l'indigo bleu est immédiatement transformé en indigo blanc; les sels de cuivre, de plomb, d'argent, de mercure, de cadmium, etc., sont décomposés avec précipitation du métal, tandis que l'hydrosulfite passe à l'état de sulfite.

Quant à l'acide hydrosulfureux libre, il se décompose dès qu'on veut le mettre en liberté. Sous l'influence des acides organiques, les solutions d'hydrosulfites deviennent d'abord jaune orange, puis se dédoublent en eau, soufre et acide sulfureux :



Ces sels servent à doser l'oxygène de l'air, des eaux potables, du sang, à préparer la cuve d'indigo, etc.

ACIDE SULFUREUX

Anhydride SO^2 . — *Acide hydraté* SO^2H^2

De tout temps on a employé le gaz qui provient de la combustion du soufre : les anciens s'en servaient pour blanchir la laine de leurs vêtements. Le gaz sulfureux se dégage en abondance des volcans en activité. Mais il faut arriver jusqu'à Lavoisier pour être fixé sur la vraie nature de ce gaz, et à Gay-Lussac pour connaître sa composition exacte.

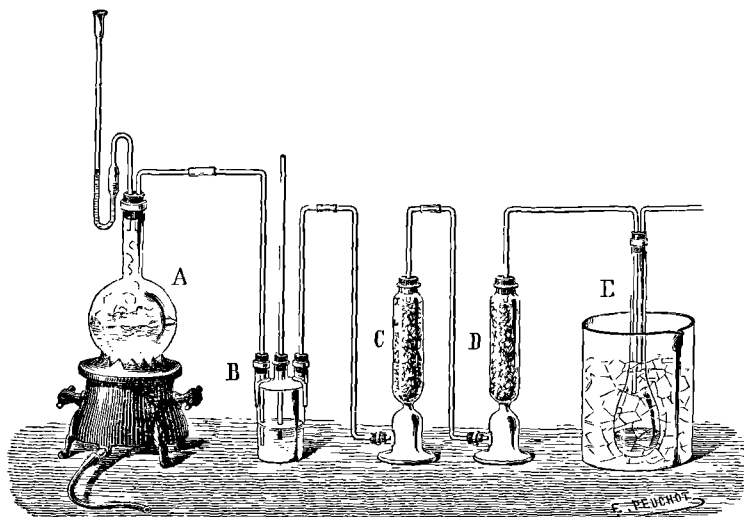


Fig. 78. — Préparation de l'acide sulfureux liquide avec le cuivre et l'acide sulfurique.

Préparation. — On prépare l'anhydride sulfureux par divers procédés. La combustion directe du soufre ou des pyrites à l'air est le plus

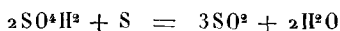
simple et le plus économique lorsqu'on n'a pas besoin de gaz pur. Lorsqu'on veut obtenir au contraire l'acide sulfureux exempt d'azote ou d'autres dérivés de ce gaz, il faut recourir à la désoxydation de l'acide sulfurique par le cuivre, le mercure, le soufre, le charbon, etc.

Dans le ballon A, rempli de copeaux de cuivre (fig. 78), on verse de l'acide sulfurique concentré et l'on chauffe. *Dès que la réaction commence, on éteint le feu* ; après que la mousse produite est tombée, l'on peut chauffer de nouveau et obtenir alors un dégagement régulier d'acide sulfureux. On lave ce gaz en B, on le dessèche sur le chlorure de calcium ou la ponce sulfurique en C et D et on le reçoit enfin, à l'état gazeux, sur la cuve à mercure ; ou bien on le condense par le froid dans un matras E entouré de glace et de sel.

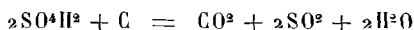
La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



En industrie on obtient souvent le gaz sulfureux pur en faisant arriver un filet régulier et lent d'acide sulfurique sur du soufre préalablement fondu dans une cornue de fonte :



Dans les laboratoires, on prépare souvent l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique et le charbon. Ce gaz est alors mélangé d'acide carbonique. La réaction est dans ce cas exprimée par l'équation :



Propriétés physiques. — L'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur irritante provoquant la toux et l'éternuement. Sa densité est de 2,234. Un litre pèse 2^{gr},889.

L'eau dissout à 0 degré 70 fois, et à 15 degrés 40 fois, son volume de gaz sulfureux. Cette solution se fait avec élévation de température.

On peut liquéfier le gaz sulfureux dans un mélange de glace et de sel : il forme alors un liquide incolore, transparent, mobile, d'une densité de 1,451, bouillant à — 8 degrés, solidifiable à — 75 degrés. Ce liquide dissout sensiblement le phosphore, le soufre, la colophane, et se mélange à la benzine, au chloroforme, au sulfure de carbone, etc.

Propriétés chimiques. — Le gaz sulfureux, ou plutôt ses dissolutions, rougissent fortement le tournesol. Quoique stable, une chaleur de 1300 degrés, et mieux encore l'étincelle électrique, le décomposent en soufre et oxygène avec formation secondaire d'un peu d'anhydride sulfurique. Toutefois cette dissociation par la chaleur est si faible que l'anhydride sulfureux n'éprouve pas de variation de densité jusqu'à la température de 1600 degrés (*V. Meyer*).

Les solutions d'acide sulfureux longtemps chauffées à 200 degrés, ou exposées à la lumière, déposent un peu de soufre.

L'acide sulfureux s'unit à l'eau pour former l'hydrate $\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$, véritable acide bibasique répondant aux sulfites et l'hydrate $\text{SO}^2, 9\text{H}^2\text{O}$, composé dissociable au-dessus de + 4 degrés et cristallisable.

L'hydrogène réduit l'acide sulfureux au rouge en donnant de l'eau et du soufre. Si l'on introduit de l'acide sulfureux dans un appareil où se produit de l'hydrogène naissant, il se fait de l'acide sulfhydrique,



en même temps que des acides pentathionique et hydrosulfureux, corps qui résultent de l'action secondaire de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux. La même réaction a lieu, à chaud, en présence de l'eau et du phosphore qui passe à l'état d'acide phosphoreux. Le zinc agit sur la solution d'acide sulfureux pour donner de l'hydrosulfite, ainsi qu'on l'a dit plus haut. L'étain réduit à chaud le gaz sulfureux avec incandescence; il se fait de l'oxyde et du sulfure d'étain.

Toutes les réactions que l'on vient de signaler enlèvent à l'acide sulfureux tout ou partie de son oxygène; en voici au contraire qui l'enrichissent en éléments électro-négatifs.

En présence de l'éponge de platine légèrement chauffée, l'acide sulfureux s'unit à l'oxygène et donne de l'acide sulfurique anhydre SO^2 . Seul l'oxygène sec n'agit pas sur l'anhydride SO^2 ; mais, vient-on à dissoudre les deux gaz dans l'eau, l'union se fait rapidement et l'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique. Aussi l'air des villes où l'on brûle le gaz ordinaire et la houille, l'atmosphère des usines à acide sulfurique, de celles surtout où l'on grille les minerais sulfurés, l'air confiné des mines où s'oxydent lentement les sulfures, contiennent toujours de l'acide sulfurique dont les vapeurs sont fort préjudiciables à la végétation et peu favorables à la santé des hommes.

La solution d'acide sulfureux des laboratoires doit se faire avec de l'eau bouillie; malgré cette précaution, petit à petit elle s'oxyde à l'air et finit par contenir beaucoup d'acide sulfurique

Le gaz sulfureux s'unit aux corps riches en oxygène : les *bioxydes de plomb*, de *manganèse*, etc., passent sous son influence à l'état de *sulfates*. C'est en l'absorbant par le bioxyde de plomb qu'on sépare et reconnaît l'acide sulfureux dans les mélanges gazeux.

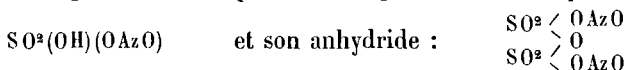
À la lumière solaire, ce gaz sec absorbe directement son volume de chlore et forme ainsi l'acide chlorosulfurique SO^2Cl^2 . Le charbon de boulangerie suffit, même à l'obscurité, à provoquer l'union de ces deux gaz (*Melsens*).

Lorsque l'acide sulfureux réagit sur une dissolution aqueuse de

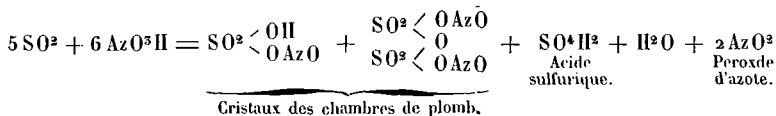
chlore, l'eau est décomposée; il se fait simultanément de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :



L'acide sulfureux réduit aisément les acides iodique, arsénique, manganique, permanganique, azotique et azoteux. C'est sur ces deux dernières réactions qu'est fondée la préparation industrielle de l'acide sulfurique. L'expérience suivante nous permettra d'en éclairer le mécanisme : Dans un flacon plein d'acide sulfureux, qu'on laisse tomber quelques gouttes d'acide nitrique concentré, on verra aussitôt apparaître des vapeurs rutilantes; en même temps, l'acide sulfureux se changeant en acide sulfurique, il se déposera sur les parois du récipient des cristaux dits *des chambres de plomb* formés par le mélange des deux composés :



L'équation suivante explique la formation de ces deux corps :



Nous verrons comment ces faits s'appliquent à la production industrielle de l'acide sulfurique.

L'anhydride sulfureux, gazeux ou dissous, réduit et décolore une grande quantité de matières colorantes naturelles. Un bouquet de violettes blanchit rapidement à son contact : c'est une jolie expérience.

L'acide sulfureux est un acide bibasique formant des sulfites neutres et des sulfites acides.

Applications. — Les principales applications de l'acide sulfureux sont la fabrication de l'acide sulfurique, le blanchiment de la laine et de la soie (substances que le chlore et les chlorures alcalins attaquent profondément) la désinfection des chambres et hôpitaux habités par des malades atteints d'affections contagieuses; l'assainissement des maisons, navires, casernes, envahis par les rongeurs ou les parasites.

Nous nous occuperons plus loin du rôle de l'acide sulfureux dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Pour la désinfection des locaux habités, on place du soufre sur une feuille de tôle à bords relevés, ou dans une terrine peu profonde; on pose ces récipients sur un tas de sable ou de cendres, et l'on allume avec une mèche soufrée après avoir eu le soin, au préalable, de bien calfeutrer toutes les issues et de coller du papier sur toutes les ouvertures; on doit brûler 20 grammes de soufre par mètre cube d'air. On

laisse le gaz résultant de sa combustion séjourner vingt-quatre à quarante-huit heures dans le local à désinfecter tenu parfaitement clos. La désinfection des chambres, casernes, hôpitaux, etc., est ainsi très pratique. A ces doses les objets de laine ou de coton ne sont pas altérés sensiblement par l'acide sulfureux produit : ce gaz chasse ou tue tous les animaux rongeurs ou parasites, pénètre à travers les fissures, les matelas, couvertures, tentures, qui doivent être laissés en place. Tous ou presque tous les contagés sont stérilisés.

Pour décolorer les laines, la soie, les plumes, etc., on fait brûler du soufre dans le souffoir où l'on enferme les tissus après les avoir légèrement humectés d'eau. L'exposition à l'air et les lavages à l'eau font disparaître ensuite l'acide qui peut avoir été retenu.

On utilise aussi, en médecine, les fumigations d'acide sulfureux contre la gale et autres maladies de la peau (*Darcet*). On a même essayé de pulvériser ses solutions autour des malades dans les affections des voies respiratoires. Je me suis assuré que ces pulvérisations d'eau chargée d'acide sulfureux sont bien supportées, même pendant la bronchite, et n'amènent ni suffocation, ni toux.

On sait l'usage que l'on fait des vapeurs provenant de la combustion du soufre pour *préparer* ou *soufrer* les foudres et tonneaux, et enlever les parasites et moisissures qui peuvent avoir envahi le bois des vases où l'on doit conserver le vin, la bière, etc. On emploie aussi l'acide sulfureux comme *antichlore* pour enlever les restes de chlore ou de chlorures décolorants employés dans la fabrication de la pâte à papier.

On recourt au même agent pour le *muttage des vins*, opération qui a pour but d'enrayer la fermentation des liqueurs sucrées, des vins blancs en particulier, et leur conserver la douceur du moût. Dans ce but, on fait tomber en cascade le vin à demi fermenté, ou le moût à mutter, du haut de tonneaux défoncés, au bas desquels brûle du soufre.

Enfin, M. R. Pictet est parvenu à produire industriellement le froid grâce à la volatilisation de l'acide sulfureux dans des appareils compliqués où la température s'abaisse à -60 degrés. On peut ainsi obtenir de la glace dont le prix de revient ne dépasse pas 1 centime par kilogramme. C'est grâce à ces basses températures et l'aide de la pression, que M. Pictet est parvenu plus tard à liquéfier les gaz réputés jusque-là permanents.

ACIDE SULFURIQUE

Anhydride SO_3 . — *Acide hydraté* SO_3H_2 ou $\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$

Historique. — L'acide sulfurique ordinaire est le plus important de tous les acides minéraux. C'est, avec le charbon, le fer et la soude, l'un des outils principaux de l'activité moderne. On pourrait dire,

comme J.-B. Dumas, que sa consommation mesure l'état du progrès industriel de chaque nation.

Cet acide existe dans les gaz des volcans et dans quelques sources, surtout dans celles qui s'écoulent des terrains volcaniques. La seule petite rivière du *Rio Vinagre*, dans les Cordillères, en débite 35 000 kilogr. par vingt-quatre heures. Le *Ruiz* en fournit encore plus (*Boussingault*).

Il est fait allusion pour la première fois à l'*huile* provenant de la distillation de l'*atrament* ou vitriol de fer, dans un ouvrage de l'alchimiste persan Al-Rhasès, mort en 900. Albert le Grand désigne clairement cet acide sous le nom d'*huile de vitriol romain*; on obtint ainsi longtemps, par simple décomposition ignée du vitriol, un acide analogue à celui qu'on fabriqua depuis à Nordhausen. Quant au vitriol lui-même, il résultait du grillage à l'air, puis de la lixiviation par l'eau, des pyrites de fer. Cette origine faisait donner autrefois à cet acide le nom d'*esprit de Mars*. Ce n'est qu'au commencement du xvii^e siècle que l'Italien Angelo Sala observa que le soufre, lorsqu'il brûle dans une enceinte humide, donne un peu d'*huile de vitriol, laquelle n'est autre*, dit-il, *qu'une vapeur sulfureuse fixée par quelque chose extrait de l'air ambiant*.

A partir de cette remarquable observation, l'acide d'Angelo Sala se fabriqua longtemps, dans les pharmacies, en faisant brûler le soufre sous des cloches de verre humectées d'eau (*esprit de soufre à la cloche*). Plus tard, Nicolas Lefèvre eut l'idée d'accélérer la combustion du soufre en l'additionnant d'un peu de nitre (fig. 79). On s'aperçut alors que l'acide fixe qui se formait était beaucoup plus abondant que lorsque le soufre brûle seul, et l'on établit sur ce principe une première fabrique en

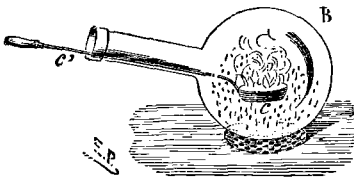


Fig. 79.

Préparation primitive de l'acide sulfurique par le nitre et le soufre enflammés, suivant le procédé de Nicolas Lefèvre.

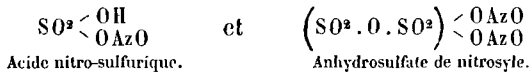
Angleterre. En 1745, on remplaça les grands ballons de verre dont on se servait d'abord dans cette fabrication, par des chambres de plomb au centre desquelles on roulait, sur un wagonnet, une large capsule de tôle où brûlait le soufre mêlé de nitre. En 1766, fut établie à Rouen la première usine française à chambre de plomb. De La Folie ajouta bientôt un perfectionnement remarquable : celui de l'injection de vapeur d'eau pendant la combustion; enfin Jean Holker, petit-fils de l'importateur des chambres de plomb en France, imagina en 1810 le système de combustion continue du soufre à l'*intérieur* de ces chambres. La fabrication industrielle de l'acide sulfurique était alors arrêtée dans ses lignes principales; elle n'a fait depuis que se perfectionner.

On évalue aujourd'hui la production annuelle de l'acide sulfurique, en Europe seulement, à 800 000 tonnes.

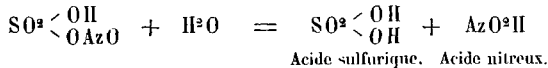
C'est Lavoisier qui fit le premier connaître la composition exacte de l'acide sulfurique.

Théorie de la préparation industrielle de l'acide sulfurique. — Nous venons de voir les perfectionnements lents et successifs par lesquels est passée la méthode qui permet en définitive d'obtenir l'acide sulfurique en faisant réagir, en espace clos, de l'acide sulfureux, de l'eau, de l'air et des corps nitrés qu'on remplace aujourd'hui par une petite quantité d'acide azotique.

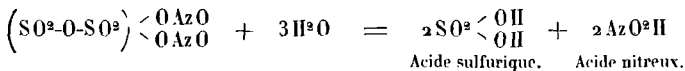
On a vu (p. 190) que, sous l'influence de cet acide, le gaz sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique, en même temps qu'il se fait du bioxyde d'azote et que se produisent les cristaux dits *des chambres de plomb*. Ils sont essentiellement formés par un mélange de l'acide SO^2AzH , *acide nitrososulfurique* (dérivant de l'union directe de l'acide nitrique à l'acide sulfureux), $\text{SO}^2\text{AzH} = \text{SO}^2 + \text{AzO}^2\text{H}$ et d'un anhydride de cet acide, l'*anhydrosulfate de nitrosyle*, $\text{S}^2\text{O}^2\text{Az}^2$. Ces deux corps ont la constitution suivante :



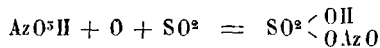
Or, l'un et l'autre sous l'influence de l'eau se décomposent et donnent de l'acide sulfurique $\text{SO}^2(\text{OH})^2$ et de l'*acide nitreux* AzO^2H



et



Ainsi, que l'on fasse arriver dans une enceinte de l'acide sulfureux, de l'acide nitrique et de l'eau, les réactions précédentes se produiront; partout où l'eau sera absente ou insuffisante, les cristaux des chambres de plomb apparaîtront; partout où l'eau sera abondante, ceux-ci seront décomposés et il se fera de l'acide sulfurique et de l'acide nitreux. Qu'à ce moment on laisse pénétrer de l'air dans l'appareil, cet acide nitreux repassera à l'état d'acide nitrique, ou nitrososulfurique s'il rencontre de l'acide sulfureux nouveau,



et les phénomènes précédents se reproduiront sans que l'acide nitrique primitivement intervenu se consume lui-même, passant seulement de

l'état nitrique à l'état nitreux, se réoxydant dans ce dernier cas à nouveau pour devenir nitrique et dans chacun de ces passages transmettant l'oxygène de l'air à l'acide sulfureux qui se transforme en acide sulfurique dès que la vapeur d'eau intervient, et ainsi indéfiniment.

Les cristaux des chambres de plomb, et plus directement l'acide azoteux qui en provient, sont donc les intermédiaires de cette oxydation continue de l'acide sulfureux. Partout où la température relativement basse, la faible quantité de vapeur d'eau et l'abondance des corps nitreux se produiront, apparaitront les cristaux des chambres de plomb ; les causes opposées et en particulier l'abondance de la vapeur d'eau détermineront leur décomposition, et comme conséquence la formation de l'acide sulfurique ; ainsi s'établira une sorte d'état d'équilibre instable déterminé par la variation de ces différents facteurs : quantités d'air, de vapeur d'eau, d'acide sulfureux, de vapeurs nitreuses, température, et condensation du liquide sulfurique qui se forme (*Soret*).

D'ailleurs les composés oxygénés de l'azote pouvant tous, sauf le protoxyde Az^2O , se transformer en acide azotique sous l'action de l'air et de l'eau, pourront dans ces réactions se substituer mutuellement.

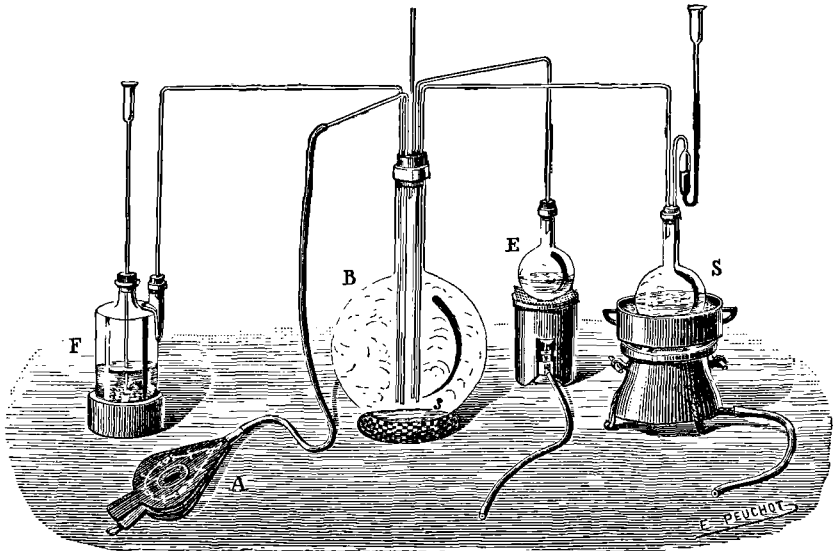


Fig. 80. — Théorie de la préparation de l'acide sulfurique ; démonstration de laboratoire.

Il me sera facile de vous rendre témoins du mécanisme complexe qui préside à la formation de l'acide sulfurique.

Ce grand ballon B (fig. 80) peut recevoir à volonté, par trois tubes adducteurs, de l'acide nitrique en vapeur ou du bioxyde d'azote produit

en F, de l'acide sulfureux formé en S, et de la vapeur d'eau venant de E; deux autres tubes permettent, l'un d'injecter de l'air dans ce récipient au moyen d'un soufflet, l'autre de laisser échapper les gaz en excès.

Si je fais d'abord arriver du bioxyde d'azote dans le ballon, il se forme aussitôt, au contact de l'air, des vapeurs rutilantes. Si nous y laissons pénétrer de l'acide sulfureux sans introduire de vapeur d'eau, on voit la paroi de verre se couvrir lentement des cristaux blanc jaunâtre *des chambres de plomb*. Ils se forment suivant la réaction :



au contact de la vapeur d'eau que nous laissons alors pénétrer, ces cristaux disparaissent en donnant de l'acide nitreux et de l'acide sulfurique qui coule en stries huileuses sur les parois du récipient. En se réoxydant l'acide nitreux passe à l'état d'acide nitrique qui, par l'acide sulfureux, redonne les cristaux des chambres de plomb, et ainsi de suite.

Préparation industrielle de l'acide sulfurique. — La théorie de la transformation du soufre en acide sulfurique étant exposée, il nous reste à décrire rapidement la préparation industrielle de cet acide.

L'acide sulfureux destiné à être transformé en acide sulfurique s'obtient généralement par la combustion du soufre dans un four spécial F (fig. 81), dans lequel on peut activer ou modérer la combustion en augmentant ou diminuant l'entrée de l'air au moyen de registres. Dans ce four on introduit quelquefois une chaudière de fonte contenant le nitre et l'acide sulfurique. Dans d'autres cas, on produit l'acide sulfureux par la combustion de pyrites de fer, minéral assez répandu, que l'on brûle dans des fours particuliers. En définitive, le mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeurs nitreuses pénètre par un large tuyau T dans les chambres de plomb A, A', A'' (fig. 82).

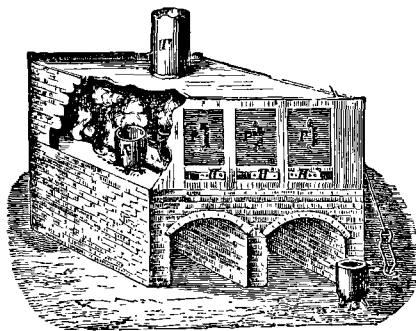


Fig. 81. — Four à combustion de soufre pour la préparation de l'acide sulfureux destiné à pénétrer ensuite dans les chambres de plomb. On voit par la cassure du four la marmite à nitre.

Celles-ci se composent d'une charpente en bois, sur laquelle sont fixées des feuilles de plomb soudées avec soin l'une à l'autre à la soudure autogène, c'est-à-dire plomb contre plomb. Le plancher de ces chambres forme cuvette; les bords en sont relevés de 20 centi-

mètres. Les parois verticales des chambres reposent sur ce fond comme une cloche de verre reposerait sur une assiette creuse. La fermeture étanche de l'appareil est obtenue par un peu d'acide sulfurique que l'on verse, avant la mise en marche, dans les cuvettes qui forment le plancher des chambres de plomb.

A l'issue des foyers à combustion de pyrites ou de soufre, les gaz produits passent soit dans une chambre dite à *poussières* B, destinée à

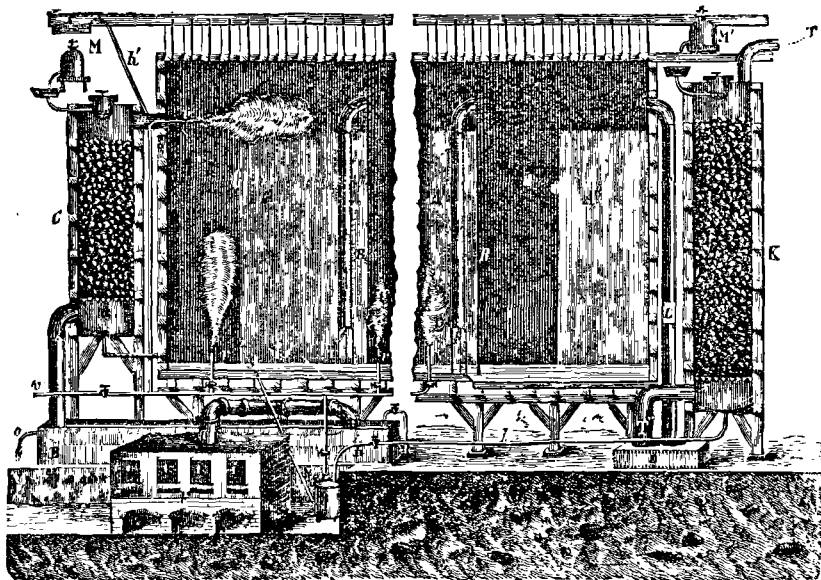


Fig. 82. — Fabrication industrielle de l'acide sulfurique. Chambre de plomb.

On voit à gauche le four à combustion du soufre ou des pyrites; en B la chambre à poussières, en C la tour de Glover.

laisser déposer les poudres ferrugineuses et autres provenant des pyrites, soit dans un dénitrificateur ou une tour de Glover C ⁽¹⁾, dans lesquels arrivent à la fois *par le haut* l'acide sulfurique brut déjà produit dans les parties plus éloignées des chambres, acide *chargé de composés nitriques*; et *par le bas*, le gaz sulfureux, mêlé de beaucoup d'air, venant des foyers à combustion. Cet acide arrivant à haute température réduit complètement ou volatilise les composés nitrés dissous dans l'acide sulfurique brut, et contribue à le concentrer notablement. En s'écoulant par le bas de la tour de Glover l'acide sulfurique est dirigé vers les concentrateurs.

Les gaz des foyers à combustion de soufre ou de pyrite, à la fois riches

(1) C'est une tour intérieurement revêtue de dalles ou briques siliceuses et remplie de cailloux de silice.

en acide sulfureux et en air mêlé d'un peu de vapeur nitreuse, après avoir suivi jusqu'en haut la tour de Glower, pénètrent par *m* dans les grandes chambres de plomb A, A', A". Celle-ci peuvent avoir jusqu'à 3000 mètres cubes de capacité. Le mélange gazeux complexe y rencontre de la vapeur d'eau injectée en divers points *v*, *v'*, *v''*, et les réactions théoriques ci-dessus indiquées s'effectuent. L'acide sulfurique, incessamment formé et condensé sur les parois refroidies, coule sur le sol en cuvette qui le conduit aux dénitrificateurs, à la tour de Glower, et de là aux appareils de concentration.

Quelquefois l'on introduit dans les chambres mêmes l'acide nitrique destiné à exciter et à entretenir l'oxydation de l'acide sulfureux; on fait dans ce cas couler l'acide nitrique sur de larges surfaces en cuvettes de verre ou de plomb; cet acide se volatilise par les réactions mêmes qu'il excite, se réduit au contact de l'acide sulfureux et passe, comme nous l'avons dit, à l'état de corps nitreux volatils, qui deviennent les intermédiaires de la série d'oxydations d'où résulte l'acide sulfurique.

Les résidus gazeux de ces multiples réactions, azote, excès d'air et autres gaz non condensés, se dégageaient autrefois librement dans l'atmosphère, par une cheminée d'appel où débouchaient les vapeurs arrivant des chambres; mais ils emportaient avec eux une certaine quantité de composés nitreux, dangereux pour le voisinage de l'usine, et dont la perte se chiffrait pour le fabricant par une dépense inutile et notable.

Afin d'éviter cet inconvénient, on oblige aujourd'hui les gaz résiduaires des chambres à traverser, avant d'être rejetés dans l'air, une sorte de tour K, dite *tour de Gay-Lussac*, du nom de son illustre inventeur. Elle est revêtue de plomb à l'intérieur et remplie de morceaux de coke à travers lesquels coule, en minces nappes, de l'acide sulfurique à 62 degrés Baumé. Cet acide se charge des produits nitreux des gaz résiduaires et va se rendre ensuite par le tuyau *h* au dénitrificateur ou tour de Glower.

Avec une chambre de plomb de 1000 mètres cubes de capacité on peut en 24 heures brûler environ 1000 kilogrammes de soufre brut et produire 2900 à 3000 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté: c'est presque le rendement théorique. Pour arriver à ce résultat, il faut faire passer dans ces appareils de 6600 à 7000 mètres cubes d'air et dépenser environ 45 kilogrammes d'acide nitrique. Théoriquement le même acide nitrique pourrait, il est vrai, indéfiniment servir; mais une partie reste dissoute dans l'acide sulfurique produit, et une autre est réduite à l'état de protoxyde d'azote Az^2O , gaz qui ne peut plus être directement oxydé; dès lors elle est entraînée dans la cheminée d'appel et perdue dans l'atmosphère.

Au sortir des chambres de plomb, l'acide sulfurique marque environ

50 degrés Baumé; il contient 64 pour 100 d'acide monohydraté. A l'issue de la tour de Glover, il peut monter à 60 degrés Baumé; il s'est alors enrichi à 77 pour 100 d'acide. On peut le concentrer jusqu'à ce titre, mais non au delà, dans des bassines de plomb, *m*, *n* (fig. 83), généralement placées sur les fours à combustion de soufre dont elles utilisent la chaleur perdue. On termine enfin la concentration de l'acide dans une cornue de platine BC que l'on chauffe pour dégager l'eau en excès jusqu'à ce que l'acide sulfurique marque 66 degrés Baumé. On

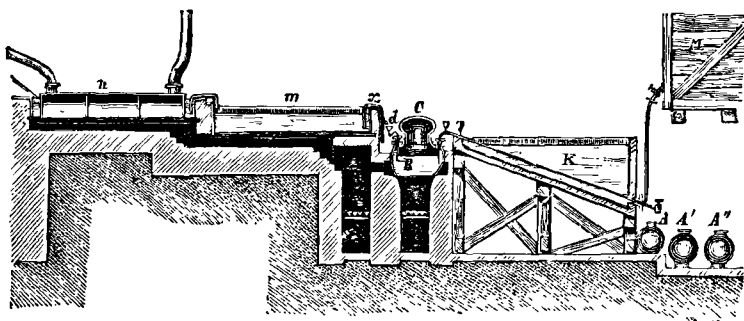


Fig. 85. — Concentration de l'acide sulfurique.

n m, chaudières en plomb. — BC, alambic en platine. — *z*, siphon spécial conduisant l'acide des chauffoirs à l'alambic. — K, réfrigérant. — AA'A'', bonbonnes pour recevoir l'acide distillé.

peut alors soit le distiller, soit le soutirer dans des touries de grès A, A', A'', dans lesquelles on l'expédie. Il est monohydraté et répond à peu près à la formule SO^4H^2 . Il contient environ 1,5 pour 100 d'eau de plus que la théorie; mais on ne peut le concentrer davantage.

Purification de l'acide sulfurique. — L'acide commercial est toujours impur. Il dissout le plus souvent du plomb, de l'arsenic, des produits nitrés, de l'acide sélénieux.

Dans les laboratoires, pour le purifier on l'étend de son poids d'eau et on le traite d'abord par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb et la majeure partie de l'arsenic. On le débarrasse ensuite des produits nitreux en le chauffant avec un peu de sulfate d'ammoniaque. On le distille enfin dans une cornue de verre, elle-même placée sur un large cône de tôle destiné à empêcher l'échauffement du fond de la cornue; sans cette précaution, on aurait des soubresauts qui la casseraient infailliblement. On ajoute quelquefois, dans l'appareil distillatoire, un peu de fil de platine qui régularise l'ébullition. Il faut se garder de refroidir le récipient en l'immergeant dans l'eau.

Pour obtenir de l'acide sulfurique tout à fait exempt d'arsenic et propre aux recherches toxicologiques, il faut, après la purification déjà très avancée dont nous venons de parler, le chauffer jusqu'à ce

qu'il commence à émettre des vapeurs blanches, le distiller alors, rejeter le premier quart qui contient de l'*acide arsénieux*, laisser dans la cornue le dernier quart où se concentrent l'*acide arsénique* et le *plomb*, et ne recueillir, comme acide pur, que les deux quarts intermédiaires.

Propriétés physiques. — L'acide sulfurique pur est un liquide incolore, inodore, sirupeux, d'une densité de 1,84 à 15 degrés. Il cristallise à -34 et bout à 338 degrés. Il contient environ un douzième de molécule d'eau de plus que l'acide monohydraté théorique : il répond donc à la formule : $\text{SO}^5\text{H}^2 + \frac{1}{12}\text{H}^2\text{O}$. La densité de vapeur de cet acide prise à 440 degrés est de 1,74, ce qui correspond à une dissociation en $\text{SO}^5 + \text{H}^2\text{O}$. L'acide commercial ordinaire contient 6 à 7 pour 100 d'eau et répond à la formule $2(\text{SO}^5\text{H}^2) + \text{H}^2\text{O}$.

Propriétés chimiques. — C'est un acide extrêmement énergétique ; à la température ordinaire il déplace de leurs sels la plupart des autres acides.

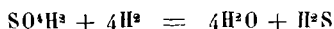
Il est très hygroscopique : exposé à l'air humide, il absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau. On connaît le bihydrate $\text{SO}^5, 2\text{H}^2\text{O}$ cristallisable à $+7^{\circ},5$. Il paraît exister un trihydrate $\text{SO}^5, 3\text{H}^2\text{O}$; il correspond au maximum de contraction du mélange d'eau et d'acide monohydraté.

Le mélange de l'acide sulfurique à l'eau s'échauffe notablement. Une molécule-gramme d'acide monohydraté ($= 98^{\text{gr}}$) produit en se dissolvant dans un excès d'eau $17^{\text{Cal}},8$. On doit verser avec précaution l'acide dans l'eau et non l'eau dans l'acide. Si on mélange l'acide sulfurique à la glace ou à la neige, il se fait à la fois une production de chaleur due à l'action chimique et un refroidissement correspondant à la liquéfaction ; la différence de ces deux effets produit soit une élévation, soit un abaissement de la température. Ainsi, 1 kilogramme de neige et 1 kilogramme d'acide donnent, en se mélangeant, une élévation de température de près de 100 degrés ; on obtient, au contraire, un abaissement de -25 degrés en mélangeant d'abord à l'acide sulfurique le cinquième de son poids d'eau, laissant refroidir, puis versant 1 kilogramme de cet acide étendu sur 3 kil. 600 de neige.

L'acide sulfurique carbonise en les déshydratant beaucoup de corps organiques (sucre, bois, etc.).

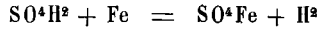
Au rouge l'acide sulfurique est détruit ; il se transforme en eau, oxygène et acide sulfureux. II. Deville et Debray ont fondé sur cette propriété une méthode de préparation industrielle de l'oxygène.

L'hydrogène réduit au rouge naissant les vapeurs d'acide sulfurique et donne de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre. A plus basse température on peut même obtenir de l'hydrogène sulfuré :



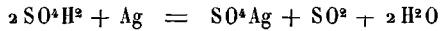
On a vu plus haut que le carbone et le soufre décomposent l'acide sulfurique à l'ébullition pour donner de l'acide sulfureux.

Le fer, le zinc et tous les métaux qui décomposent l'eau à froid, forment avec l'acide sulfurique étendu des sulfates et de l'hydrogène :



La fonte est à peine attaquée, même à chaud, par cet acide s'il n'est pas nitreux. Le plomb, surtout s'il est pur, est très lentement corrodé.

L'argent, le cuivre, le mercure donnent avec lui des sulfates et de l'acide sulfureux :



L'or et le platine sont sans action sur l'acide sulfurique.

C'est un acide bibasique : il forme des sulfates neutres et des bisulfates. Ces sels se reconnaissent aisément au précipité qu'y font naître les sels de baryte, précipité insoluble dans l'acide nitrique.

Usages. — Les usages de l'acide sulfurique sont trop nombreux pour que nous les énumérions tous. Dans les laboratoires il sert à produire les acides carbonique, chlorhydrique, azotique, sulfureux, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, etc. L'industrie l'emploie dans la fabrication des acides phosphoriques et du phosphore ; des acides tartrique, citrique, stéarique ; des superphosphates et des sulfates d'ammoniaque qui entrent dans la composition des engrais ; des sulfates de fer et de cuivre, des aluns, enfin et surtout du sulfate de soude qui sert lui-même à fabriquer le carbonate de soude dans le procédé Le Blanc. Il sert aussi dans la préparation du sucre de fécule, de l'éther, de l'acide stéarique, de composés sulfoconjugués nombreux, tels que la sulfofuchsine, de l'alizarine, etc.

Enfin il est utilisé dans la métallurgie de l'argent et du platine ; il sert au décapage des métaux, à la galvanoplastie, à la dorure, à la production du froid, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique liquides qui tendent à se répandre comme réfrigérants et moteurs.

Action de l'acide sulfurique sur l'économie. — L'acide sulfurique concentré corrode la peau et surtout les muqueuses. A son contact, elles s'échauffent et deviennent bientôt le siège d'une chaleur intense ; elles s'enflamment, suppurent et se percent.

Moyennement étendu, l'acide sulfurique provoque encore une vive inflammation des tissus : une chaleur brûlante dans la bouche, l'œsophage, l'estomac ; des vomissements de matières grisâtres ou sanguinolentes faisant effervescence sur le calcaire et le marbre ; la soif, l'haleine fétide ; plus tard tous les symptômes d'une péritonite aiguë, avec conservation complète de l'intelligence ; enfin, les lipothymies et la

mort, tels sont les phénomènes de l'intoxication rapide par l'acide sulfurique.

Ce n'est presque jamais dans un but criminel qu'il est absorbé ; sa saveur violente préviendrait du danger ; mais on a vu des individus absorber par mégarde une gorgée de cet acide ; souvent aussi il a été avalé sciemment dans un but de suicide.

Son action corrosive locale peut être utilement combattue si l'on arrive à temps. Il convient de faire prendre au malade, au plus tôt, de la magnésie ou de la craie délayées dans de l'eau tiède : il est bon d'ajouter quelques centigrammes d'émétique pour hâter les vomissements.

Recherche toxicologique. — Les produits vomis, les viscères ou leur contenu, sont délayés dans l'eau, et la liqueur filtrée est évaporée au bain-marie. Lorsque la concentration n'avance plus, on reprend le résidu refroidi par 4 à 5 volumes d'alcool absolu ; on jette sur un filtre, on chasse l'alcool et on divise la liqueur qui reste en deux parts : A et B.

Partie A. — On place cette portion dans un petit tube, on chasse l'eau par la chaleur jusqu'à apparition de vapeurs blanches et l'on ajoute un peu de mercure ; l'on observe s'il se dégage ou non de l'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur et à ce qu'il bleuit le papier d'iodate de potasse amidonné.

Une allumette de bois ou du papier ordinaire, imprégnés de la liqueur acide primitive et portés à l'étuve, noircissent vers 100 degrés.

Ces essais sont caractéristiques de la présence de l'acide libre, et ne réussiraient pas avec des sulfates, même si l'alcool en avait dissous quelques traces.

Partie B. — On reprend la partie B par de la baryte caustique ajoutée jusqu'à saturation et l'on filtre. L'alcool qui a servi à extraire l'acide aurait pu le faire passer à l'état d'acide éthylsulfurique. Dans ce cas la baryte qu'on ajoute donnerait de l'éthylsulfate de baryte soluble. La liqueur étant évaporée, son résidu est calciné modérément, puis repris par de l'acide nitrique faible. Le sulfate de baryte reste alors comme résidu. On le transforme en sulfure en le chauffant au rouge vif après l'avoir mêlé d'huile et de charbon pulvérisé. En traitant le produit par un acide, on développe l'odeur caractéristique d'hydrogène sulfuré.

ANHYDRIDE SULFURIQUE : SO^3

L'anhydride sulfurique SO^3 s'obtient généralement en distillant l'acide sulfurique fumant, dit *acide de Nordhausen*, dont nous allons bientôt parler. Cet acide se dissocie au-dessus de 100 degrés en acide sulfurique et anhydride SO^3 . L'hydrate $SO^3 \cdot H^2O$ reste dans la cornue.

On a vu plus haut qu'il suffit de faire passer à 250 ou 300 degrés sur de la mousse de platine, ou sur l'amianté platinée, un mélange de 2 vol. d'anhydride sulfureux SO^2 et de 1 vol. d'oxygène pour qu'il se forme de l'anhydride sulfurique.

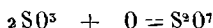
Ce corps cristallise sous forme de longues aiguilles blanches soyeuses se vaporisant à l'air dont il condense l'humidité en donnant des fumées épaisses.

On en connaît deux modifications : l'une, fusible à + 15 degrés, bout à 46 degrés ; l'autre, plus stable, fond vers 100 degrés seulement. La première de ces modifications se transforme lentement dans la seconde et celle-ci se change dans la première lorsqu'on la fond.

L'acide anhydre bien pur ne rougit pas la teinture de tournesol, mais il se combine directement à la baryte et à la chaux anhydres légèrement chauffées en donnant ainsi naissance aux sulfates de ces bases (*Thénard*). Il se dissout dans l'eau en produisant le bruit du fer rouge. Il s'unit au gaz ammoniac pour former le composé $2\text{SO}^3, 6\text{AzH}^3$.

L'anhydride sulfurique s'unit d'abord au soufre, en formant un corps bleu S^2O^5 (?). Le soufre le réduit ensuite en donnant de l'acide sulfurique. Avec l'iode il se fait le composé SO^5I^2 .

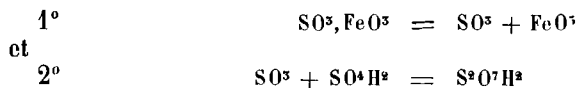
En présence de l'oxygène, et sous l'influence de l'effluve, il fournit l'acide persulfurique S^2O^7 (*Berthelot*) :



L'acide sulfurique anhydre s'unit, molécule à molécule, avec l'acide sulfurique monohydraté, le sulfate de potasse neutre ou acide, le sulfate d'argent et celui de baryte. Tous ces corps sont cristallisés.

ACIDE PYROSULFURIQUE OU DISULFURIQUE : $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$

C'est un liquide oléagineux, fumant, qui nous vient généralement de Bohême et du Harz. On l'y prépare en chauffant fortement un *sous-sulfate de peroxyde de fer* obtenu en laissant s'oxyder à l'air durant des années un schiste pyriteux qui par lixiviation donne du vitriol vert ou sulfate ferreux. Ce sel, séché et calciné modérément, laisse le sous-sulfate de peroxyde qu'on chauffe aux fours dits à galère dans une série de petites cornues de grès (fig. 84). Le produit qui distille est reçu dans de l'acide sulfurique ordinaire auquel il se combine. Dans cette réaction, le sous-sulfate ferrique donne de l'acide sulfurique anhydre et du colcothar :



L'acide pyrosulfurique commercial laisse cristalliser vers 0 degré l'acide $S^2O^7H^2$ ou $O < \begin{smallmatrix} SO^3 \cdot OH \\ SO^3 \cdot OH \end{smallmatrix}$ fusible à + 35 degrés seulement. Cet acide entre en ébullition, ou plutôt en dissociation rapide, au-dessous de 100 degrés; il dégage alors l'acide anhydre SO^3 , qu'on peut recueillir et condenser aisément. Le vide ne suffit pas à dégager l'anhydride SO^3 de l'acide disulfurique.

Les composés $S^2O^7K^2$ ou S^2O^7Ba , que nous signalions tout à l'heure et que l'on obtient par l'action de l'anhydride sulfurique SO^3 sur les sulfates neutres, sont les véritables sels de cet acide pyrosulfurique ou disulfurique.

L'acide de Nordhausen est employé, dans les arts, à dissoudre l'indigo avec lequel il forme l'acide sulf-indigotique. Il sert aussi à fabriquer les dérivés sulfoconjugués des carbures aromatiques destinés à être transformés en matières colorantes.

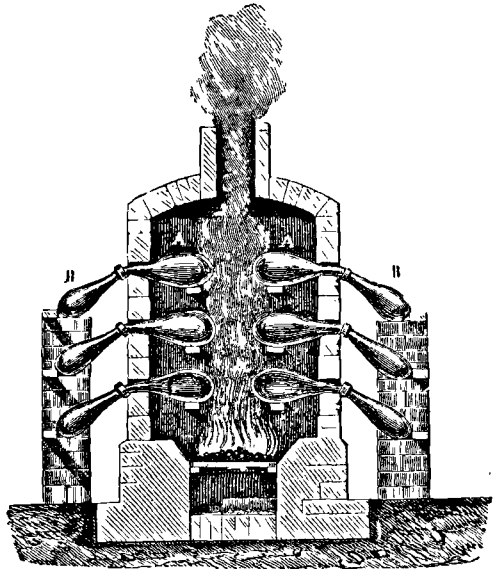


Fig. 84. — Préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen.

ACIDE PERSULFURIQUE : $S^2O^8H^2$

Il a été découvert par M. Berthelot. On ne le connaît que dissous ou à l'état de sels. On l'obtient en plaçant au pôle positif d'une bonne pile un mélange de 2 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique. Il prend aussi naissance lorsqu'on verse peu à peu de l'eau oxygénée dans de l'acide sulfurique.

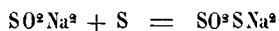
L'acide persulfurique se décompose lentement en acide sulfurique et oxygène. Il oxyde à froid l'acide sulfureux, le sulfate ferreux, l'iode de potassium; mais il n'est pas réduit par le permanganate de potasse.

Le persulfate de baryum est soluble.

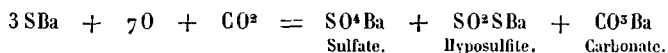
ACIDE THIOSULFURIQUE OU HYPOSULFUREUX

On ne le connaît pas à l'état libre. A peine isolé de ses sels, cet acide se décompose en soufre et en acide sulfureux.

Les hyposulfites, principalement les alcalins et alcalino-terreux, s'obtiennent soit en faisant bouillir les sulfites avec de la fleur de soufre :



soit en laissant les sulfures alcalins ou terreux s'oxyder lentement à l'air :



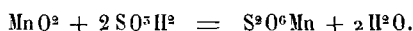
Nous reviendrons sur cette réaction.

Les hyposulfites sont très employés en photographie; ils jouissent de la propriété de dissoudre les chlorures, bromures, iodures d'argent non impressionnés par la lumière. On a tenté de les utiliser en thérapeutique dans les maladies zymotiques (*Polli*).

L'acide thiosulfurique est bibasique. Les sels qu'il forme avec les métaux lourds sont insolubles.

ACIDE DITHIONIQUE : $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$

Son sel manganoux prend naissance quand on traite à froid le bioxyde de manganèse par l'acide sulfureux (*Welter* et *Gay-Lussac*).



On précipite la solution de dithionate de manganèse par la baryte, on filtre, on fait cristalliser le dithionate de baryum et on le décompose enfin par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

Dès qu'on veut le concentrer, au delà de la densité 1,347, cet acide se décompose en SO^2 et SO^3H^2 .

C'est un acide fort, inodore, oxydable, monobasique. Traités par l'acide chlorhydrique, les hyposulfates ou dithionates donnent de l'acide sulfureux et des sulfates. Ils sont généralement solubles et assez stables à l'air.

CHLORURES ET OXYCHLORURES DE SOUFRE BROMURES ET IODURES DE SOUFRE

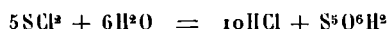
Chlorures, bromures, iodures de soufre. — Le seul chlorure de soufre stable est le protochlorure S^2Cl^2 . On l'obtient en faisant arriver du chlore sec sur du soufre, et distillant avant que tout le soufre n'ait disparu.

C'est un liquide jaune rougeâtre, fumant, d'odeur nauséabonde, d'une densité de 1,69, bouillant à 136 degrés. Il peut dissoudre plus de la moitié de son poids de soufre. Aussi l'emploie-t-on pour la vulcanisation du caoutchouc.

L'eau le décompose en acide chlorhydrique, soufre et acide sulfureux.

L'arsenic, le phosphore, l'antimoine, l'étain le détruisent en donnant des chlorures et des chlorosulfures.

Le protochlorure S^2Cl^2 maintenu à -22 degrés se sature de chlore jusqu'à arriver à la formule SCl^3 (*Perchlorure de soufre* de quelques auteurs); mais si l'on réchauffe la liqueur, elle perd deux atomes de chlore et donne S^2Cl^2 . On peut, dans un courant de chlore, distiller cette combinaison très dissociable et obtenir un chlorure de soufre qui passe à 64 degrés et répond à la formule SCl^3 . C'est le bichlorure de soufre, liquide rouge que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide pentathionique $S^5O^6H^2$, suivant l'équation :

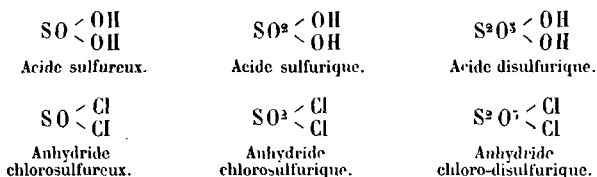


Ce bichlorure s'unit à l'ammoniaque, à l'éthylène C^2H^4 , et à d'autres hydrocarbures organiques.

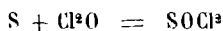
Il existe un protobromure de soufre, S^2Br^2 , ainsi qu'un protoiodure et un hexaiodure de soufre cristallisés. On les obtient directement.

OXYCHLORURES DE SOUFRE

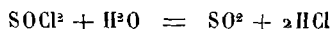
On en connaît trois, qui correspondent par substitution de Cl^2 à $2(OH)$, à trois acides oxygénés du soufre : les acides sulfureux, sulfurique et pyrosulfurique. On a les correspondances suivantes :



L'*anhydride chlorosulfureux*, ou *chlorure de thionyle* $SOCl^2$, s'obtient en faisant agir l'acide sulfureux anhydre sur le perchlorure de phosphore. Le même corps prend aussi naissance par l'action directe du soufre sur l'acide hypochloreux anhydre (*Wurtz*) :

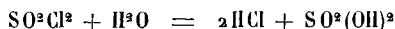


C'est un liquide incolore, bouillant à 78 degrés, que l'eau décompose en acides sulfureux et chlorhydrique :



L'*anhydride chlorosulfurique*, ou chlorure de sulfuryle, SO^2Cl^2 résulte de l'union, sous l'influence directe de la lumière, ou du charbon de braise de boulanger, de volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux.

C'est un liquide incolore, fumant, bouillant à 77 degrés. L'eau le décompose peu à peu en acide chlorhydrique et sulfurique :



En ajoutant très peu d'eau à l'anhydride chlorosulfurique on obtient la combinaison intermédiaire SO^2ClH .

L'*anhydride chlorodisulfurique* $\text{S}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$ est un liquide incolore bouillant à 146 degrés, qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur plusieurs perchlozures métalloïdiques.

SEIZIÈME LEÇON

LE BORE ET SES COMBINAISONS

Le bore, dont le nom vient de l'hébreu *Borith* qui signifie *fondant*, est le seul métalloïde triatomique connu (1). Il se sature de trois atomes de chlore pour former le chlorure BoCl^3 ; l'acide borique anhydre répond à la formule Bo^2O^3 . L'étude du bore doit donc suivre celle des métalloïdes diatomiques.

Le bore s'unit à l'hydrogène pour former un hydruze très instable.

LE BORE

Les principales origines naturelles du bore sont : le *biborate de soude* ou *borax*, qu'on importait jadis de l'Inde sous le nom de *tinkal*; il provenait de l'évaporation de l'eau de certains lacs de pays volcaniques. On peut, comme en Californie, trouver le borax accumulé au fond de bassins naturels. Ce même sel existe dans l'eau de mer, à *proximité de quelques côtes*, en particulier de la côte orientale du Pacifique, non loin de la grande faille des Andes; sans doute se rencontre-t-il sur le trajet des failles ou fissures par où se dégagent les gaz de suffioni sous-marins. Les divers borates, savoir : la *boracite* (borate de magnésie uni au chlorure de magnésium); la *boronatrocaltite* (borate de chaux et de soude), la *datholite* (borosilicate de chaux hydraté), existent quelquefois en bancs épais sur les bords du Pacifique,

(1) On peut toutefois rapprocher du bore l'aluminium, qui donne le chlorure Al^3Cl^6 ou $2(\text{AlCl}^3)$, véritable chlorure acide apte, comme celui de bore, à s'unir aux chlorures métalliques : on connaît $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{NaCl}$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{KCl}$..., on connaît aussi $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{AzH}^3$ et $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 6\text{AzH}^3$. Le chlorure de bore donne des combinaisons toutes semblables. Comme l'acide borique, l'alumine s'unit à la fois aux bases et aux acides. On connaît enfin un sulfate $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}$ (BoO) et un phosphate PO^4Bo^2 .

dans l'Amérique du Sud et du Nord, en Perse, etc. Enfin, l'acide borique libre peut lui-même être entraîné en nature, dans les contrées volcaniques, jusqu'à la surface du sol où il est amené par les gaz volcaniques et la vapeur d'eau.

Préparation du bore. — Le bore fut retiré de l'acide borique, presque simultanément, par Gay-Lussac et Thenard en France, et par H. Davy en Angleterre. Ces savants l'obtinrent en réduisant l'acide borique par le potassium. Ce bore est amorphe. Plus tard Deville et Wœhler obtinrent une substance qu'ils nommèrent *bore adamantin* ou *cristallisé*, mais qui est un mélange de divers borures, ainsi qu'on le verra plus loin.

M. Moissan a observé que le bore dit *amorphe* préparé par l'action *au rouge* du sodium ou du potassium sur l'acide borique sec est en réalité un mélange de bore (72 à 50 pour 100), de borure de sodium et de fer, d'hydrure et d'azoture de bore.

Pour obtenir le bore pur, ce savant chauffe 4 à 5 minutes au rouge vif un mélange de 210 grammes d'acide borique bien sec et pulvérisé avec 70 grammes de magnésium. *L'acide borique doit être toujours en grand excès.* La réaction qui se produit chauffe le creuset au blanc. Après refroidissement on sépare mécaniquement toute la partie centrale caverneuse et de couleur marron, on la broie et on la traite 5 à 6 fois par de l'acide chlorhydrique pur et chaud, le résidu épuisé à l'eau est repris par une solution bouillante de potasse alcoolique, lavé et traité à plusieurs reprises dans une cornue de platine par de l'acide fluorhydrique concentré chaud. On lave à l'eau et sèche enfin dans le vide. Il reste un mélange de 92 pour 100 de bore et de 4 à 6 pour 100 de borure de magnésium, dernière impureté qu'on enlève par une fusion avec un excès d'acide borique et un nouveau traitement (*C. Rend.* pour 1892, t. CXIV, p. 392).

La réduction de l'acide borique par l'aluminium à haute température fournit, non pas du bore pur et cristallisé, comme l'avaient cru d'abord Deville et Wœhler, mais : 1° des lamelles hexagonales jaune d'or de formule Bo^2Al ; 2° des cristaux lamellaires noirs, Bo^5Al ; 3° des cristaux jaunes ou noirs, quelquefois translucides, à éclat adamantin, rayant le corindon très facilement et polissant même le diamant, formés par un carbure de bore ou un borure AlBo^{12} .

Propriétés du bore amorphe. — Le bore forme une poudre marron clair, tachant les doigts, d'une densité de 2,43. Il est infusible même dans l'arc électrique, et très faiblement conducteur. Il s'allume dans l'air à 700 degrés et se change en acide borique en dégageant une lumière éblouissante. Il s'unit au soufre vers 610 degrés, au chlore vers 410 avec une vive incandescence; à l'azote au-dessus de 1200 degrés pour donner l'azoture BoAz .

Le carbone et le silicium ne paraissent s'unir que très difficilement au bore; le fer et l'aluminium se combinent à lui à haute température; l'argent et le platine plus facilement.

C'est un réducteur énergique. A 250 degrés, il donne avec l'acide sulfurique de l'acide sulfureux; à 800 degrés il dégage le phosphore de l'acide phosphorique, le silicium de la silice. Une solution chaude d'acide iodique donne de l'iode à son contact. Le bore réduit à température assez basse les sels d'argent, de platine, d'or; les oxydes de Cu, Pb, Sn, Sb, Bi avec incandescence. Il décompose l'eau et l'oxyde de carbone au rouge. Le carbonate de soude est réduit lui-même au rouge sombre.

ACIDE BORIQUE

Anhydride borique Bo^2O^3 . — *Acide borique hydraté* $\text{Bo}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$

On a dit plus haut que cet acide s'échappe, avec la vapeur d'eau, des fissures de certains terrains volcaniques en Sicile, Toscane, dans l'Inde, en Californie, etc. On a successivement pensé qu'il provient de la décomposition au contact de l'eau de grandes masses de sulfure de bore qui existeraient dans les profondeurs du sol, ou de l'action de l'eau sur des couches d'azoture de bore cachées sous les granits; ou simplement de la décomposition par l'eau de borates déposés par l'évaporation des anciennes mers. En fait, par ces fissures volcaniques ou *suffioni* il se dégage des acides borique, sulfhydrique, carbonique, un peu d'azote, d'hydrogène, de formène CH^4 et d'ammoniaque.

Dans les districts montagneux d'où s'échappent ces émanations boriques, on entoure de maçonneries les fumerolles ou *suffioni* naturels ou forés, et l'on forme ainsi de distance en distance de petits bassins superposés ou *lagoni* AA (fig. 85) qui comprennent chacun un ou plusieurs évents à fumerolles où arrivent des gaz à 90 ou 95 degrés. Dans le plus élevé de ces lagoni on amène de l'eau qui, s'écoulant de bassin en bassin, se charge de plus en plus des vapeurs d'acide borique apportées par les gaz. Il ne reste alors qu'à évaporer l'eau du dernier de ces bassins C. On y parvient en la faisant couler en nappes très minces sur des planchers de plomb cannelés DDD qui reçoivent par-dessous les émanations chaudes des *suffioni* voisins. Arrivées à 10 degrés Baumé, on laisse refroidir les liqueurs; l'acide borique brut, jusque-là tenu en dissolution, cristallise.

La *boronatrocaltite* et la *boracite* sont aussi exploitées pour en extraire l'acide borique. On les soumet d'abord à l'action de l'acide sulfurique, puis sur le mélange porté au rouge, on fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'acide borique.

L'acide brut se purifie en le transformant en borax ou biborate de



Fig. 85. — Vue générale d'une exploitation de lagoni à acide borique en Toscane.
 A.A. lagoni recevant les suffioni qui arrivent par les fissures du sol que l'on voit bien en A. — B, C, C', bassins de déversement des eaux des lagoni.
 D, D', concentrateurs. — E, bassin définitif où l'on puise les solutions d'acide borique concentré.

soude par addition de carbonate sodique; on fait cristalliser ce sel et on décompose sa solution concentrée et chaude par l'acide chlorhydrique. L'acide borique qui cristallise par refroidissement, est lavé à l'eau froide et séché.

Propriétés de l'acide borique. — Préparé comme il vient d'être dit, il cristallise en paillettes nacrées, douces au toucher, d'une densité de 1,54, répondant à la formule : BoH^3O^5 ou $\text{Bo}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}$.

La chaleur décompose peu à peu l'acide borique hydraté et le transforme au rouge en acide anhydre Bo^2O^5 ; mais avant de passer à cet état, il perd de l'eau et donne à 100 degrés l'hydrate $\text{Bo}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$, puis il se boursoufle en perdant sa dernière molécule d'eau, fond et peut alors s'étirer en longs fils vitreux et cassants. Il se fendille en se refroidissant, fait entendre des craquements et dégage de la lumière. Dans cet état il n'est plus volatilisable que fort lentement et à une température supérieure à 1000 degrés.

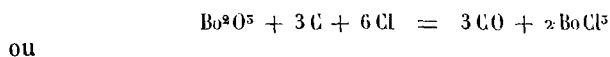
Un litre d'eau dissout à 0 degré 19^{gr},4; à 20 degrés, 40 grammes; à 102 degrés, 291 grammes d'acide borique hydraté BoH^3O^5 .

Les solutions aqueuses d'acide borique laissent toujours se volatiliser, lorsqu'on les évapore, une notable quantité d'acide borique.

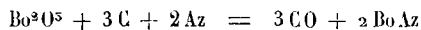
Ces solutions ont une saveur à peine acidule; elles colorent la teinture de tournesol à froid en rouge vineux, à chaud, en rouge pelure d'oignon.

La plupart des acides chassent l'acide borique de ses solutions; mais au rouge, par fusion ignée, c'est l'acide borique qui, grâce à sa fixité, déplace au contraire ces acides de leurs sels.

Les métalloïdes n'agissent pas sur l'acide borique; mais s'il est intimement mélangé de charbon, il est attaqué par le chlore, le soufre, l'azote, et donne ainsi des chlorure, sulfure, azoture de bore et de l'oxyde de carbone. Exemples :



ou



On a vu plus haut que les métaux alcalins, l'aluminium, le magnésium, le zinc lui-même, réduisent l'acide borique et en dégagent le bore.

L'acide borique cristallisé se dissout dans l'alcool: il se forme ainsi un *éther borique* qui se volatilise si l'on chauffe, et qui brûle avec une flamme verte caractéristique. Il suffit d'ajouter à un borate de l'acide sulfurique, puis de l'alcool, et d'enflammer, pour reconnaître l'acide borique à la couleur de cette flamme. La présence de l'acide phosphorique ou de l'acide tartrique l'empêche d'apparaître.

Lorsqu'à un borate on ajoute un très petit excès d'acide chlorhy-

drique, et que dans ce mélange on trempe un papier de curcuma, celui-ci se teint, dès qu'on le dessèche à l'étuve, d'une coloration rouge brun qui passe au bleu gris noirâtre par les alcalis et les carbonates affaiblis.

Ces deux réactions caractérisent suffisamment l'acide borique.

L'acide borique est tribasique. On connaît les borates Bo^2O^5 , $3\text{R}'\text{O}$; mais les principaux borates sont construits sur le type du borax $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2$, $10\text{H}^2\text{O}$, tels sont le *borocalcite* $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Ca}$ et le *boronatrocalcite* $(\text{Bo}^4\text{O}^7)^2\text{CaNa}^2$.

Usages. — L'acide borique est surtout employé à la fabrication du borax. Il entre dans la composition de fondants divers, d'émaux, de verres. Le borosilicate de plomb forme la couverte de beaucoup de faïences. L'acide borique sert aussi à imprégner les mèches de coton des bougies stéariques dont les cendres, transformées ainsi en borates, fondent, coulent et disparaissent. Ce précieux acide était autrefois connu des médecins sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. Il existe en petites proportions dans quelques eaux minérales (eaux sulfureuses et alcalines diverses : Vichy, Royat, etc...).

Il est utilisé aussi comme antiseptique et conservateur des aliments. C'est un antifermentescible puissant et un remède excellent dans les maladies de la gorge, surtout mêlé à l'acide citrique et à l'alcool. Il sert enfin à la fabrication de la *crème de tartre soluble* ou *émétique de bore*, préparation légèrement purgative. Nous reviendrons sur ses applications médicales à propos du borax.

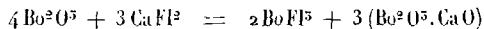
SULFURE DE BORE : Bo^2S^3

On peut obtenir ce sulfure par l'action du soufre ou du gaz sulfhydrique sec sur le bore amorphe chauffé au rouge vif, ou mieux en faisant agir le sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon porté au rouge (*Fremy*).

C'est un corps blanc cristallin, légèrement volatil, que l'eau décompose en acide borique et hydrogène sulfuré.

FLUORURE DE BORE : BoFl^3

Il se prépare, soit en calcinant dans une cornue de grès un mélange de 1 partie d'acide borique fondu et de 2 parties de fluorure de calcium :

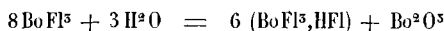


soit en chauffant dans un ballon de verre de l'acide borique fondu et pulvérisé (1 partie), avec du fluorure de calcium (2 parties) et un grand excès d'acide sulfurique concentré (12 parties).

On recueille le fluorure de bore sur le mercure.

C'est un gaz incolore. Sa densité est de 2,31. Il est fort avide d'eau, qui en dissout 700 fois son volume; il répand à l'air d'épaisses fumées : le papier, le bois, etc., se carbonisent aussitôt dans le fluorure de bore. Il jouit de la propriété de polymériser, même à froid, plusieurs hydrocarbures organiques, en particulier l'*essence de térébenthine*.

Une quantité d'eau suffisante forme avec le fluorure de bore de l'acide hydrofluoborique, $\text{BoFl}^3, \text{HFl}$, suivant l'équation :



CHLORURE ET IODURE DE BORE

Le chlorure de bore fut obtenu d'abord par Dumas en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime, préalablement séché au rouge, de charbon et d'acide borique. Lorsqu'on le prépare par cette méthode, il contient de l'oxyde de carbone et ne peut être liquéfié. Mais on l'obtient à l'état liquide en attaquant au rouge naissant le bore amorphe par du chlore sec. Il faut avoir soin que l'oxygène n'intervienne point, car il se ferait autour du bore une couche d'acide borique imperméable au chlore et l'attaque s'arrêterait.

Le chlorure de bore est un liquide incolore, mobile, fumant, d'une densité de 4,39 à 0 degré. Il bout à 17 degrés.

Il s'unit au gaz ammoniac, aux amines, à l'acide cyanhydrique.

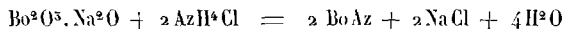
L'eau le décompose aussitôt en acides borique et chlorhydrique.

En faisant agir sur le bore au rouge soit l'iode, soit l'acide iodhydrique, ce qui vaut mieux, on obtient le triiodure BoI^3 , corps incolore, cristallisé, fusible à 43 degrés, altérable à la lumière et à l'humidité (*Moissan*).

AZOTURE DE BORE

Nous avons vu que ce corps prend directement naissance au rouge par l'union directe du bore à l'azote.

On l'obtient généralement en chauffant au rouge vif, dans un creuset de platine, 1 partie de borax sec et 2 parties de sel ammoniac :



L'azoture reste comme résidu lorsqu'on lave à l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique le produit de cette réaction.

C'est une substance blanche, amorphe ou confusément cristalline, infusible et indécomposable par la chaleur. L'azoture de bore n'est attaqué ni par les acides ni par les solutions alcalines caustiques. L'eau le transforme vers 300 degrés en acide borique et ammoniac.

HYDRURE DE BORE

Si l'on traite à froid le borure de magnésium par de l'acide chlorhydrique affaibli, il se dégage un gaz d'odeur infecte, brûlant avec une flamme verte très belle. Il est formé d'un mélange d'hydrogène avec très peu d'un hydrure volatil qui paraît répondre à la composition Bolf^s (*Jones*). Il est vénéneux.

Ce gaz, altérable à l'eau et par le mercure, est décomposé par la potasse et par la chaleur en bore et hydrogène.

Le bore mélangé de borures dit *bore amorphe* de Deville dégage, quand on le chauffe au-dessous du rouge, de l'hydrogène qui paraît provenir de la décomposition d'un hydrure solide entrevu par divers auteurs.

DIX-SEPTIÈME LEÇON

L'AZOTE. — L'AIR ATMOSPHÉRIQUE

L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine (auxquels il convient d'adjoindre le vanadium, le niobium et le tantale, corps beaucoup plus rares), composent la 4^e famille des métalloïdes formée des sept éléments qui peuvent jouer à la fois le rôle *tri* ou *pentatomique*. Suivant les substances qu'on leur présente et les conditions où on les place, ces métalloïdes se montrent, en effet, doués de l'aptitude à s'unir à 3 ou à 5 atomes monovalents. Ainsi l'on connaît

à la température ordinaire : $AzCl^5$; PCl^5 et PCl^3 ; $SbCl^5$ et $SbCl^3$
 à température élevée : — ; PCl^5 ; $SbCl^5$

Remarquons que l'azote ne s'unit plus au chlore ou à l'iode à la température de 100 degrés; que le phosphore à 300 degrés n'est plus apte à se combiner qu'à 3 atomes de chlore; que l'azote et le phosphore donnent au contraire, à froid, les composés :



enfin que l'on connaît le composé PH^4Br qui n'existe pas à la pression ordinaire, mais qui est stable sous la pression de quelques atmosphères.

L'atomicité de ces métalloïdes est donc essentiellement variable avec la température, la pression et surtout les éléments qu'on leur présente.

Mais, en général, les corps de cette famille sont *triatomiques*, tout en possédant deux atomicités surnuméraires qui en font, dans certains cas,

des éléments *pentatomiques*. Cette atomicité de *second ordre* répond à la fois à une moindre chaleur lors de la production des combinaisons correspondantes, et à une grande instabilité sous l'influence des actions dissociantes,

L'AZOTE

L'azote forme environ les quatre cinquièmes de l'air atmosphérique. Combiné à l'oxygène, il se rencontre à l'état de nitrates accumulés dans dans quelques terrains. L'air, les eaux, le sol contiennent aussi une faible proportion de trihydrure d'azote. Enfin ce corps fait partie essentielle des êtres vivants : les matières albuminoïdes en contiennent de 14 à 18 pour 100 de leur poids.

Historique de la découverte de l'azote. — Déjà vers 1668, J. Mayow avait remarqué qu'en faisant brûler des corps gras sous une cloche posée sur l'eau, il restait un *air vicié* impropre à entretenir la combustion et différent de l'*air sylvestre* (l'acide carbonique moderne) par son insolubilité dans l'eau. Cette observation resta longtemps incomprise. Il faut arriver jusqu'à Rutherford, en 1772, pour voir l'azote nettement distingué des autres gaz.

Préparation. — On le prépare le plus souvent au moyen de l'air dont on absorbe l'oxygène par des réactifs appropriés. Généralement

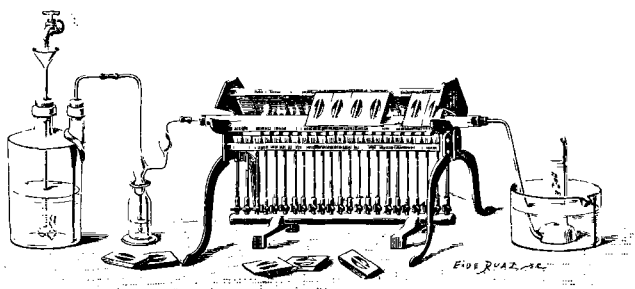
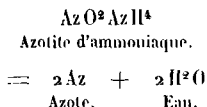


Fig. 86. — Préparation de l'azote par l'air et le cuivre au rouge.

on bourre de tournure de cuivre un long tube de porcelaine ou de métal (fig. 86) que l'on porte au rouge naissant, et à travers lequel on fait passer un lent courant d'air. Le cuivre en s'oxydant arrête tout l'oxygène et laisse l'azote seul se dégager.

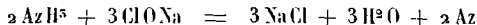
On peut absorber aussi l'oxygène de l'air en faisant brûler du phosphore dans un espace clos. On le place dans une capsule C portée sur une lame de liège nageant sur l'eau (fig. 87), on l'allume et l'on recouvre aussitôt d'une cloche de verre. L'acide phosphorique formé se dissout dans l'eau : l'azote reste emprisonné sous la cloche mêlé d'un peu d'air.

On prépare aussi le gaz azote en distillant dans une petite cornue une solution moyennement concentrée d'azotite d'ammoniaque, ou un mélange d'azotite de potassium et de sel ammoniac. L'équation de cette décomposition est la suivante :



Pour l'avoir pur il faut laver à la potasse l'azote ainsi produit et le faire passer sur du cuivre chauffé au rouge naissant.

On peut enfin décomposer l'ammoniaque placée dans un petit ballon, par de l'hypochlorite de soude ou de chaux,



Propriétés physiques. — L'azote est un gaz incolore, inodore, sans saveur. Longtemps considéré comme permanent, il a été liquéfié en 1878 : à 150 atmosphères et à — 136 degrés il se résout en un liquide incolore lorsqu'on diminue tout à coup la pression. A 0 degré et 760 millimètres de pression, la densité du gaz azote est de 0,9714. Un litre pèse dans ces conditions 1,2565. Sa chaleur spécifique est de 0,237. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Propriétés chimiques. — L'azote n'est apte à entretenir ni la combustion, ni la respiration des animaux. A cet égard il ressemble à l'acide carbonique dont il diffère en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. Une bougie s'y éteint comme si on la plongeait dans l'eau ; mais une souris peut y vivre quelques minutes.

A la température du rouge, l'azote s'unit directement au bore, au titane, au tungstène, au magnésium et même à l'aluminium et au fer.

Sous l'influence de l'étincelle électrique, ou à une très haute température qui semble dissocier sa molécule, l'azote s'unit directement à l'oxygène pour donner des composés nitreux ou nitriques. Dans un ballon rempli d'air faisons arriver de l'hydrogène préalablement enflammé à l'extrémité d'un tube adducteur, puis peu à peu remplaçons l'air du ballon par un courant d'oxygène : la flamme de l'hydrogène

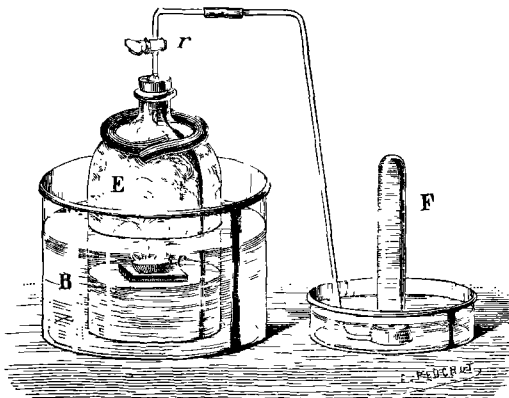


Fig. 87. — Préparation de l'azote par combustion du phosphore dans l'air.

deviendra de plus en plus chaude et les vapeurs nitreuses apparaîtront.

De même la haute température de l'étincelle électrique combine partiellement l'azote et l'hydrogène pour former de l'ammoniaque qui se détruit à son tour dès que sa proportion dans le mélange est relativement grande. Il suit de ces deux faits que lorsque la foudre éclate dans l'atmosphère, il se fait sur le trajet de l'étincelle de l'azotite et de l'azotate d'ammoniaque. On les retrouve en effet dans les pluies d'orages.

L'azote et le carbone peuvent s'unir au rouge, en présence des carbonates alcalins pour former du cyanogène et des cyanures.

Sous l'influence prolongée de l'effluve électrique même à faible tension, l'azote est absorbé par une foule de matières organiques ; papier, glucose, benzine, gaz de marais, acétylène, etc. Il se forme ainsi directement de petites quantités de composés ammoniacaux ou amidés (*Berthelot*).

Sous l'effet de la mousse de platine récente, l'oxygène et l'azote s'unissent partiellement, entre 200 et 300 degrés, et donnent un peu d'acide azoteux.

Applications. — L'azote n'a pas à proprement parler d'applications directes. Par sa présence dans l'air il modère les combustions organiques et animales. Il sert de matière première aux composés nitriques et à l'ammoniaque qui tombent sur le sol avec les pluies et sont plus tard transformés par les végétaux en matières organiques azotées. M. Berthelot a montré que certains terrains, et en particulier les sols argileux riches en organismes microscopiques spéciaux, s'enrichissent lentement, aux dépens de l'azote libre de l'air, en azote combiné qui est transmis ensuite aux plantes qui croissent sur ces terres que l'azote fertilise ainsi incessamment.

L'AIR ATMOSPHERIQUE

L'air au sein duquel nous vivons a toujours attiré l'attention des hommes. Il entretient et excite le feu, il est indispensable à la vie des animaux et des plantes ; Aristote avait fait de l'air l'un de ses *quatre éléments*, c'est-à-dire l'une des quatre formes sous lesquelles il concevait la matière (¹). Mais c'est à peine si les anciens philosophes avaient osé se prononcer sur la nature matérielle de l'air, dont ils ne savaient pas constater le poids.

(1) Le feu, l'air, l'eau et la terre étaient, dans l'esprit des anciens philosophes, les *formes*, pour ainsi dire, sous lesquelles la matière, conçue comme *une essence* spéciale, mais indéfiniment transformable, se présente à nous, et, par des associations variables de ces quatre états, donne naissance aux divers corps.

Il faut abandonner l'antiquité, traverser la barbarie du moyen âge, et arriver jusqu'au grand mouvement d'idées qui caractérise la Renaissance, pour que soit conquise la preuve de la matérialité de l'air et de son rôle comme excitateur du feu et de la vie. Au xvi^e siècle déjà Léonard de Vinci écrit ces paroles mémorables : « Le feu consume sans cesse l'air, et aucun animal terrestre ou aérien *ne peut vivre dans de l'air qui n'est pas propre à entretenir la flamme.* »

Nous avons vu (*Historique de la découverte de la combustion*, p. 59), comment Jean Rey démontra, vers 1630, l'augmentation de poids des métaux lors qu'ils se transforment en *chaux* par leur calcination. Peu de temps auparavant il avait prouvé la matérialité et le poids de l'air par une expérience frappante de simplicité : ayant équilibré sur une balance un ballon à robinet, il y comprima de l'air au moyen d'un soufflet et observa que le ballon, accroché de nouveau au fléau de la balance, pesait plus qu'auparavant. Presque à la même époque Galilée, Torricelli et Pascal démontraient aussi, mais indirectement, par le baromètre la pesanteur de l'air.

Jean Rey pensait que l'air tout entier *s'épaissit* et devient *adhésif* aux métaux lorsqu'ils se changent en *chaux*; mais peu d'années après le célèbre médecin et chimiste anglais, J. Mayow, à la suite de remarquables expériences sur la calcination du soufre et du nitre, conclut ainsi : « Il est manifeste que l'air qui nous environne de toute part « est imprégné d'un certain *sel universel, participant de la nature « du nitre, c'est-à-dire d'un esprit vital ou esprit de feu....* On « m'accordera qu'il existe quelque chose d'aérien nécessaire à l'alimen- « tation de la flamme, car l'expérience démontre qu'une flamme exacte- « ment emprisonnée dans une cloche ne tarde pas à s'éteindre, non « par l'action de la suie produite, comme on le croit généralement, « mais par privation d'un aliment aérien.... Il ne faut pas imaginer « que l'élément nitro-aérien soit l'air lui-même; *il n'en constitue « qu'une partie, mais la partie la plus active....* » Mayow remplace alors le corps combustible par un animal qui respire; il constate la diminution du volume de l'air et il ajoute : « Il résulte de là que l'air « perd, par la respiration des animaux, comme par la combustion, de « la force élastique. Il faut croire que les animaux, tout comme le feu, « enlèvent à l'air des particules de même genre ¹. »

Malheureusement, la théorie du phlogistique de Becker et de Stahl vint, durant cent années, jeter l'obscurité dans les esprits et faire oublier

(¹) Voir au sujet de John Mayow, *Histoire de la chimie*, t. II, p. 252 et suivantes, de HOEFFER. Il faut toutefois ajouter ici que Mayow pensait que la partie irrespirable de l'air se transformait peu à peu en air respirable en s'imprégnant de l'*esprit de feu* que lui communiquaient la lumière et la chaleur solaires.

ces remarquables observations. En 1774 et 1775, Scheele et Priestley, chacun de leur côté, répètent sans le savoir les expériences de J. Mayow sur la combustion et la respiration en vase clos. Priestley fait successivement vivre une souris et brûler une chandelle sous une cloche pleine d'air : il constate que la proportion d'air fixe (acide carbonique) qui se forme est égale environ au cinquième du volume d'air employé ; que le résidu n'est propre à entretenir ni la combustion ni la vie. Quant à la partie consommée, il l'appelle *air déphlogistiqué*. Ce n'est qu'après bien des tâtonnements, après sa découverte de l'oxygène, qu'il conclut que le gaz qu'il a retiré de la calcination de l'oxyde rouge de mercure est le même que cette partie respirable et comburante de l'air.

Mais Lavoisier commençait déjà à éclairer de la lumière de son génie cette question toujours obscure de la constitution de l'air. En 1772, il observe que le soufre et le phosphore augmentent de poids en brûlant, et que cette augmentation provient de la *fixation d'une quantité prodigieuse d'air*. Il refait à son tour l'expérience de J. Rey : il constate en outre que les chaux métalliques calcinées avec du charbon fournissent un gaz de volume comparable à celui qu'elles avaient absorbé pour se former. En 1774, quelques mois après les premières recherches de Priestley sur la combustion et la respiration, Lavoisier calcine de l'étain dans un ballon clos et remarque qu'il augmente de poids « d'une quantité représentant exactement le poids de l'air qui rentre dans le vaisseau au moment de son ouverture ». De 1774 à 1777 il reproduit, sans les connaître, les expériences de Mayow et de Priestley. En 1777 enfin, mettant à profit ces observations successives, il fait l'analyse complète de l'air, analyse si lucide, si magistrale, que nous ne saurions mieux faire que de la rapporter ici textuellement¹.

« J'ai pris », dit Lavoisier, « un matras A (fig. 88) de 36 pouces cubiques environ de capacité dont le col BCDE était très long. Je l'ai courbé comme on le voit représenté, de manière qu'il pût être placé dans un fourneau MMNN tandis que l'extrémité de son col irait s'engager sous la cloche FG, placée dans un bain de mercure RRSS. J'ai introduit dans ce matras $\frac{4}{5}$ onces de mercure très pur ; puis, en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche FG, j'ai élevé le mercure jusqu'en LL, j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

« Les choses ainsi préparées, j'ai allumé le feu dans le fourneau MMNN et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze

¹) Extrait des *Œuvres de Lavoisier*, Édition définitive publiée à Paris en 1864, t. I, p. 36.

« jours, de manière que le mercure fût échauffé jusqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle. Il tapissait l'intérieur des vaisseaux de goutte-

« lettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase et se réunissaient au reste du mercure. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la calcination du mercure ne faisait plus aucun

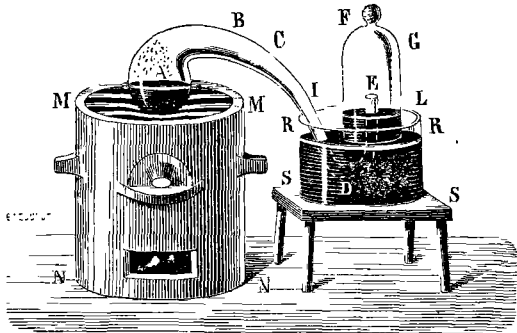


Fig. 88. — Analyse de l'air par Lavoisier.
 Cette figure est historique ; elle est tirée du *Traité de Chimie* publié par Lavoisier lui-même.

« progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu tant dans le matras que dans son col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10 degrés du thermomètre, était, avant l'opération, de 50 pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été finie ce même volume, à pression et à températures égales, ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces ; il y avait eu par conséquent une diminution de volume d'un sixième environ.

« D'un autre côté, ayant rassemblé les parcelles rouges qui s'étaient formées, et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de 45 grains.

« L'air qui restait après cette opération, et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume par la calcination du mercure, n'était plus propre à la respiration ni à la combustion, car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instant, et les lumières s'y éteignaient sur-le-champ comme si on les eût plongées dans l'eau.

« D'un autre côté, j'ai pris les 45 grains de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération, je les ai introduits dans une très petite

« cornue de verre à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir
 « les produits liquides et aëriiformes qui pourraient se séparer ; ayant
 « allumé le feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la
 « matière rouge était échauffée, sa couleur augmentait d'intensité.
 « Lorsque ensuite la cornue a approché de l'incandescence, la matière
 « rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume et en quelques
 « minutes elle a entièrement disparu ; en même temps il s'est con-
 « densé dans le petit récipient 41 grains 1/2 de mercure coulant, et il
 « a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique
 « beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la com-
 « bustion et la respiration des animaux »....

« En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit
 « que le mercure, en se calcinant, absorbe la partie salubre et respi-
 « rable de l'air ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base
 « de cette partie respirable¹ ; que la portion d'air qui reste est une
 « espèce de mofette incapable d'entretenir la combustion et la respi-
 « ration.

« L'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques
 « de nature différente et pour ainsi dire opposée.

« Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en recombinaut les
 « deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparément, c'est-à-dire
 « les 42 pouces cubiques de mofette, ou air non respirable, avec les
 « 8 pouces cubiques d'air respirable, on reforme de l'air en tout sem-
 « blable à celui de l'atmosphère, et qui est propre, à peu près au
 « même degré, à la combustion, à la calcination et à la respiration des
 « animaux. »

L'expérience de Lavoisier était parfaite : le volume de l'*air vital*, qu'il appela plus tard l'*oxygène*, retiré de la chaux de mercure qui s'était formée, était égal à celui dont avait diminué le volume d'air primitif. En mélangeant cet *air*, éminemment respirable et propre à la combustion, à la *mofette* incapable d'entretenir la combustion et la vie, qu'il nomma l'*azote*, Lavoisier refaisait l'air atmosphérique d'où il était parti, avec son volume et ses propriétés premières. Tout était clair, définitif, doublement contrôlé par l'analyse et la synthèse dans cette admirable expérience.

Telle qu'elle est, elle ne suffisait pourtant, comme le fait observer Lavoisier lui-même, qu'à donner une première approximation sur les volumes réels d'oxygène et d'azote qui composent l'air que nous respi-

(¹) Lavoisier veut, par ces mots, désigner l'oxygène ayant perdu l'énergie qui se dégage sous forme de chaleur au moment de la calcination du mercure. Cette profonde et juste conception de la constitution des éléments à l'état libre le préoccupa plus tard beaucoup ainsi que Laplace.

rons. Elle laissait aussi de côté la mesure de l'acide carbonique qu'on savait être versé dans l'atmosphère par la combustion, les fermentations, la respiration des animaux, ainsi que celle de la vapeur d'eau que Lavoisier n'ignorait pas exister à l'état de dissolution dans l'air ambiant. Il fut réservé aux continuateurs de ce grand homme de créer ou d'appliquer les méthodes précises propres à déterminer exactement la composition de l'air. Nous allons les exposer rapidement.

Analyse de l'air en volumes. — La méthode d'analyse de l'air en volumes consiste toujours à absorber l'oxygène par un corps qui en soit avide, et à mesurer ensuite avec soin le volume du gaz azote qui reste. On peut se servir, comme corps essentiellement oxydable, du phosphore, qui absorbe l'oxygène lentement et à froid (fig. 89), rapidement, avec incandescence, si l'on chauffe. On peut recourir aussi à une solution de pyrogallol dans la potasse qui s'oxyde rapidement, brunit, et laisse l'azote comme résidu. On peut s'adresser enfin à l'hydrogène, qui s'unit à l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle électrique, pour former de l'eau. Ce dernier procédé étant le plus exact, nous nous bornerons à le décrire, renvoyant pour les autres aux ouvrages ordinaires.

L'analyse de l'air par cette méthode se fait dans l'*eudiomètre*. C'est un tube de verre gradué *ee* (fig. 90), épais et très résistant, traversé à

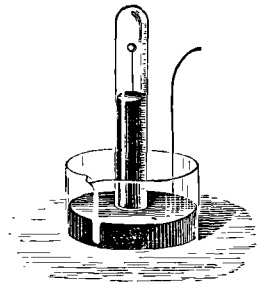


Fig. 89.
Analyse de l'air par le phosphore
à froid.

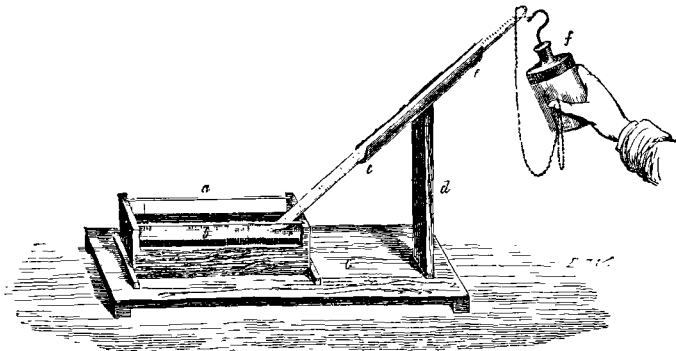


Fig. 90. — Analyse eudiométrique de l'air.

sa partie supérieure par deux fils de platine très rapprochés, terminés extérieurement par deux boutons métalliques. Dans cet instrument introduisons, sur la cuve à mercure, par exemple, 100 volumes

d'air sec, et 100 volumes d'hydrogène pur ; puis au moyen d'un électrophore ou d'une bouteille de Leyde, faisons éclater l'étincelle dans ce mélange gazeux : il s'enflamme et l'hydrogène introduit en excès s'empare de tout l'oxygène. Un obturateur à soupape ou un

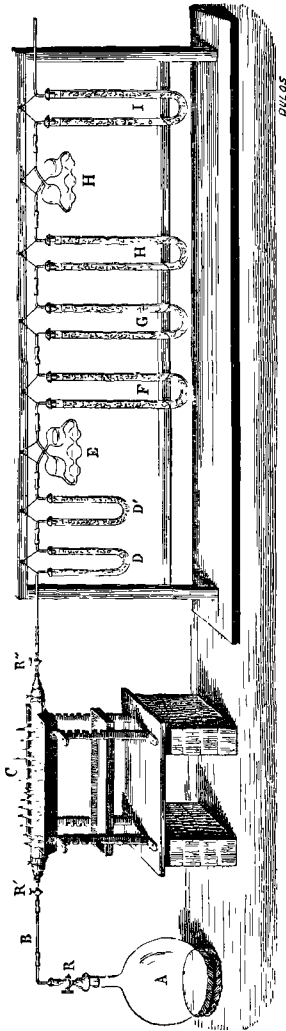


Fig. 91. — Analyse de l'air en poids (procédé de MM. Dumas et Boussingault).

bouchon de caoutchouc placé à la partie inférieure empêche les gaz dilatés par la chaleur de sortir de l'instrument. Après l'explosion, absorbons la vapeur d'eau produite en laissant séjourner dans le gaz résiduel une boule de ponce imprégnée d'acide sulfurique, et lisons le volume des gaz restants. Il est de 137 volumes. 63 volumes, sur 200, ont donc disparu pour former de l'eau qui résulte elle-même, on le sait, de l'union de 2 volumes d'hydrogène à 1 volume d'oxygène. Ces 63 volumes de gaz disparus contenaient, par conséquent, le tiers de leur volume d'oxygène, c'est-à-dire 21 volumes pour 100 vol. d'air introduits dans l'eudiomètre. L'analyse eudiométrique donne donc définitivement en volumes $100 - 21 = 79$ volumes de gaz azote et 21 volumes d'oxygène.

Analyse de l'air en poids. —

La méthode d'analyse de l'air en volumes comporte différentes causes d'incertitude : les volumes analysés ne pouvant jamais être très grands, les moindres causes d'erreur dans les mesures sont relativement très sensibles ; il est difficile de ramener les gaz avant et après l'expérience à la même température et au même état hygrométrique ; on ne tient pas compte du petit volume d'acide carbonique et d'eau que contient l'air analysé, etc. Aussi de nouvelles expériences furent-elles entreprises en 1840 par

MM. Dumas et Boussingault pour déterminer la composition exacte de l'air. Ces chimistes recoururent à la méthode des pesées, qui donne des résultats très rigoureux. La méthode repose elle-même sur l'absorption totale de l'oxygène par le cuivre chauffé au rouge.

Un grand ballon A (fig. 91), muni d'une armature en cuivre à robinet R, est relié à un tube C mis en communication par des tubes à robinets R'R'' d'un côté avec le ballon A, de l'autre avec un système de tubes en U indiqués en DD'FGHHI, contenant successivement de la potasse et de la ponce sulfurique, substances destinées à priver complètement l'air de son acide carbonique et de son eau. Le tube C étant préalablement rempli de cuivre métallique, on fait le vide dans le ballon A et dans le tube C et l'on pèse séparément les deux. On relie par des caoutchoucs le ballon A au tube C que l'on place sur une grille qui permet de le chauffer; on met enfin en communication ce tube C avec les tubes à potasse DD'E et à ponce sulfurique GHHI; enfin, l'on porte au rouge le tube C contenant le cuivre. On ouvre alors un peu les robinets RR'R'' de façon que l'air circule lentement à travers tout l'appareil. Le ballon vide A se remplit peu à peu d'azote, tandis que l'oxygène est tout entier absorbé dans le tube C par le cuivre qui s'oxyde. Lorsque le ballon A est plein, l'air n'y pénétrant plus, on laisse refroidir; on note d'une part l'augmentation de poids P du ballon A, de l'autre, l'augmentation du tube C, que nous représenterons par p . Cette augmentation de poids p est due au poids de l'oxygène absorbé par le cuivre accru de celui de l'azote resté dans le tube C. On fait alors le vide dans ce dernier tube : il perd une partie π de son poids; c'est celui de l'azote enlevé. Le poids réel d'oxygène fixé par le cuivre est donc $p - \pi$; celui de l'azote entre dans l'appareil $P + \pi$. Il ne reste plus qu'à diviser ces deux poids par les densités respectives des deux gaz pour connaître les volumes relatifs d'oxygène et d'azote contenus dans l'air. Les expérimentateurs précités avaient déterminé au préalable avec grande précision les densités de l'oxygène et de l'azote nécessaires à leurs calculs.

Grâce à cette méthode, MM. Dumas et Boussingault ont trouvé que 100 parties d'air contenaient :

	En poids.	En volume.
<i>Oxygène</i>	23.13	20.8
<i>Azote</i>	76.87	79.2
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.0

Quelles que soient les méthodes employées, les chimistes se sont assurés que la composition de l'air en azote et oxygène est constante, l'air puisé en ballon par Gay-Lussac à 7000 mètres d'altitude, celui qui fut recueilli par Brünner au sommet du Faulhorn, celui que Frankland rapporta des environs de Chamounix, comme celui des plaines et des régions de la Terre les plus éloignées, a toujours donné à l'analyse la même composition : 20^{vol},802 pour 100 d'oxygène aux environs de

Marburg dans les plaines de la Prusse (*Bunsen*), 20,975 à Chamounix (*Frankland*), 20,8 pour 100 volumes à Paris. Seul l'air puisé près de la surface des mers a présenté un léger déficit en oxygène, déficit qui s'explique par la solubilité de ce gaz dans l'eau, plus grande que celle de l'azote.

Acide carbonique et vapeur d'eau. — M. Boussingault a dosé très exactement l'acide carbonique et la vapeur d'eau de l'air atmosphérique. Au moyen de l'écoulement de l'eau contenue dans un réservoir V de 50 à 60 litres de capacité (fig. 92), l'air aspiré circule bulle à

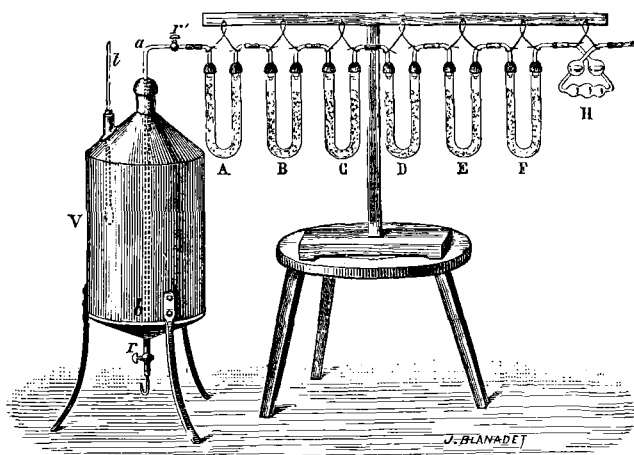


Fig. 92. — Appareil de M. Boussingault pour le dosage de l'acide carbonique et de l'humidité de l'air.

bulle à travers une série de tubes reliés à la tubulure supérieure de l'appareil. Il passe d'abord dans le tube à boule H contenant de l'acide sulfurique, puis dans deux autres tubes en U remplis de ponce mouillée du même acide, F et E; de là, il circule à travers deux tubes à ponce imprégnée de potasse D et C, et un autre rempli de potasse caustique fondue B; enfin, avant d'être reçu dans l'aspirateur V, il traverse un tube en U à ponce sulfurique A, non pesé, destiné à empêcher le reflux de la vapeur d'eau de l'aspirateur dans les tubes à potasse. Les tubes à acide sulfurique à boules et en U sont pesés ensemble avant et après l'expérience: l'augmentation de leur poids donne celui de l'eau qu'ils ont condensée; l'augmentation de poids des tubes à potasse D, C et B donne celui de l'acide carbonique. On détermine le poids de l'air *sec* introduit dans l'aspirateur en ramenant le volume V de cet air au volume V_0 et 760 calculé à 0 degré et 760 millimètres, d'après la formule suivante, bien connue,

qui tient compte de la tension f de la vapeur d'eau à t° , de la température t de l'air donnée par le thermomètre b , et de la pression atmosphérique H observée durant l'expérience :

$$V_{0 \text{ et } 760} = V \times \frac{H - f}{(1 + 0,00367t) 760}$$

Il ne reste plus qu'à multiplier la valeur de $V_{0 \text{ et } 760}$ ainsi calculée par la densité de l'air égale à 1,293 pour avoir son poids.

Soient P ce poids d'air sec, p celui de l'acide carbonique qu'il contenait, π celui de la vapeur d'eau (p et π sont directement donnés par l'augmentation de poids des tubes A, B, C et D, E). Le poids total de l'air initial était $P + p + \pi$ et les rapports R et R' cherchés du poids de l'air total à son acide carbonique et à sa vapeur d'eau, seront donc :

pour l'acide carbonique : $R = \frac{p}{P + p + \pi}$
 et
 pour la vapeur d'eau : $R' = \frac{\pi}{P + p + \pi}$

On a constaté par cette méthode que la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air est très variable, mais que les proportions d'acide carbonique oscillent constamment entre 2,5 et 4 dix-millièmes en volumes : généralement cette proportion ne dépasse pas 3 volumes sur 10 000 d'air. Voici quelques nombres relatifs à cet important objet :

Volumes d'acide carbonique contenus dans 100 000 volumes d'air

Paris (ville)	31,19	(Boussingault et Lewy).
Paris-Montsouris (hiver)	29,7	(Albert Lévy).
id. (été)	29,9	(Id.).
Montmorency (environs de Paris; campagne)	29,89	(Boussingault et Lewy).
Campagnes, loin des villes (200 expériences)	29,2	(Reisset).
Autriche (moyenne)	34,3	(Farsky).
Station du cap Horn (jour moyen)	25,63	(Müntz et Aubin).
Id. id. (nuit moyenne)	25,56	(Id.).

Malgré cette presque invariabilité de volume de l'acide carbonique de l'air⁽¹⁾, la quantité de ce gaz qui, à chaque instant, est versée dans l'atmosphère est énorme. En parlant des eaux minérales, nous avons dit qu'à travers toutes les fissures du sol, à travers tous les terrains perméables, grès, calcaires, sables, etc., se fait une perpétuelle exhalation d'acide carbonique provenant des réactions du noyau central. Pour certains volcans ces dégagements d'acide carbonique sont énormes. D'autre part, les phénomènes de fermentation anaérobie, de putréfaction, d'oxy-

(1) Le résultat ci-dessus 34,3 de Farsky laisse quelques doutes.

dation, etc., qui se passent à la surface du globe sont aussi une source continue et considérable d'acide carbonique. Un hectare de terre moyennement fumée dégage en vingt-quatre heures 315 kilogrammes d'acide carbonique. La respiration des hommes et des animaux en produit aussi beaucoup : un homme adulte expire par jour environ 4 kilogramme d'acide carbonique ; de ce seul chef on peut évaluer à 1 million de tonnes par vingt-quatre heures la quantité d'acide carbonique versée dans l'air, quantité qu'il faut doubler certainement pour tenir compte de la respiration des animaux.

Enfin l'acide carbonique résulte des combustions des usines, des fourneaux domestiques, etc. ; on a calculé que l'Europe seule retire du sein de la Terre 150 millions de tonnes de charbon par an, qui en brûlant donnent 550 millions de tonnes d'acide carbonique, et il faut peut-être tripler ce chiffre pour la Terre entière si l'on veut tenir compte des combustions autres que celle de la houille.

Il semble donc que l'acide carbonique sans cesse produit doit arriver bientôt à envahir et souiller notre atmosphère. Mais deux grands phénomènes naturels tendent aussi à le faire disparaître. Les plantes empruntent l'acide carbonique à l'air ambiant et exhalent à sa place un volume d'oxygène presque égal. D'autre part, le sol humide, les eaux douces et salées, dissolvent l'acide carbonique de l'air en quantité proportionnelle à sa pression et la partie ainsi absorbée vient concourir à la vie des plantes terrestres ou marines. Grâce à l'acide carbonique dans le vaste bassin des mers, les sels de chaux dissous, et spécialement le carbonate calcique, sont absorbés par les êtres vivants qui en construisent leur squelette ; les coquilles, coraux, madrépores, diatomées, etc., qui tombant sans cesse au fond des eaux, fixent l'acide carbonique sous forme de roches et de terrains nouveaux, tandis que, dissous sous la forte pression du fond des mers, l'acide carbonique attaque les roches siliceuses et donne des carbonates nouveaux et de la silice libre.

Ainsi paraît se maintenir à peu près constant le taux de l'acide carbonique de l'atmosphère. Que cette quantité vienne à augmenter, la solubilité de ce gaz dans les eaux augmentera proportionnellement en même temps que l'activité de la végétation terrestre ou marine qui le fixe, jusques au jour où sa proportion dans l'air deviendra de nouveau constante.

Cette proportion est sujette à quelques légères variations. De l'ensemble des analyses qui ont été publiées, on peut conclure que la quantité d'acide carbonique est plus grande dans les villes qu'à la campagne ; qu'elle est un peu plus forte l'été que l'hiver ; à peu près la même la nuit et le jour ; qu'elle diminue un peu après les pluies :

qu'elle est sensiblement plus petite sur le littoral et à la surface des mers. L'influence de la solubilité de ce gaz dans l'eau douce ou marine est très nettement démontrée par les analyses. L'acide carbonique doit donc légèrement décroître avec la pression de l'air. Il paraît enfin diminuer très légèrement quand on s'élève dans l'atmosphère.

Variations de l'air vicié par l'encombrement. — L'homme et les animaux modifient sensiblement par leur respiration, leur perspiration et les produits gazeux du tube digestif la composition de l'atmosphère de leurs demeures. Elle devient généralement irrespirable, ou dangereuse à respirer longtemps, lorsqu'elle arrive à contenir au delà de 1 pour 100 d'acide carbonique; elle est déjà malsaine, ou peu saine, à 1 pour 1000 de ce gaz. C'est la limite qui doit servir de base aux calculs des hygiénistes et architectes pour la construction des salles d'école, hôpitaux, théâtres, chambres à coucher, etc. Voici, comme exemples, les analyses, dues à F. Leblanc, de l'air vicié par l'encombrement (*Annales chim. phys.*, 3^e sér., t. V, p. 223). Les résultats sont exprimés en poids et rapportés à 1000 grammes d'air.

	Air normal.	Grand amphithéâtre de la Sorbonne avant la leçon.	Grand amphithéâtre après 1 ^h 50 de leçon 900 élèves.	Salle encombrée d'hôpital après la nuit.
Oxygène	230 ^{gr}	224 ^{gr} 3	219 ^{gr} 6	225,2
Azote	770,	769,2	770,1	766,8
Acide carbonique . . .	0,0007	6,5	10,3	8, »
	1000 ^{gr}	1000 ^{gr}	1000 ^{gr}	1000 ^{gr}

Autres matériaux inorganisés de l'air. — Outre ses matériaux essentiels : l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique, l'air contient encore une très faible quantité d'autres matières minérales ou organiques. Les principales sont l'ozone, l'ammoniaque, le nitrite d'ammoniaque, le sulfate de soude, le sel marin, des traces de quelques sels et poussières minérales, enfin une très minime proportion d'hydrocarbures.

Nous avons dit, en parlant de l'ozone (p. 135), comment ce corps variait dans l'air atmosphérique. Il augmente beaucoup à la campagne, sans jamais dépasser un cinq-cent-millième du poids de l'air ou 250 milligrammes par 100 000 litres. Sa proportion paraît passer par un maximum le soir dans les mois de mai, juin, juillet, août et septembre, et au contraire par un minimum l'après-midi dans les autres mois.

A propos des eaux de pluie, nous avons indiqué les doses d'azote ammoniacal et nitrique qu'elles apportent jusqu'au sol. Un mètre carré d'acide sulfurique exposé à l'air des champs absorbe 20 à 24 milligrammes d'ammoniaque dans nos pays, 12^m^{gr},5 sous les tropiques (voir

p. 91). Un mètre cube d'air ordinaire contiendrait, d'après M. Schläsing, de $0^{\text{m}3}005$ à $0^{\text{m}3}1$ d'ammoniaque. L'azote ammoniacal augmente beaucoup dans les villes et diminue à la campagne; l'azote nitrique l'emporte, au contraire, à la campagne et sous les tropiques; il peut disparaître dans les villes. La proportion d'ammoniaque paraît augmenter aussi quand on s'élève dans l'atmosphère: elle a été trouvée de 1 à 2 milligrammes par mètre cube d'air à la surface du sol; de 3 milligrammes au sommet du Puy de Dôme et de 5 milligrammes sur le pic de Sancy. (*Alluard.*)

Les acides azoteux et azotique se forment par divers mécanismes: ils se produisent au cours de l'oxydation vive ou lente des matières organiques azotées; ils résultent aussi de l'activité de certains ferments spéciaux contenus dans le sol; mais l'origine principale des composés nitriques de l'air est l'électricité atmosphérique. Cavendish a montré, par une expérience restée célèbre, qu'il apparaît des vapeurs nitreuses et du nitrate d'ammoniaque dans l'air où l'on fait éclater l'étincelle électrique à forte tension.

Le sulfate de soude se rencontre toujours dans l'air à l'état de cristaux en suspension (*Marchand; Gernex*). M. Marchand a trouvé $0^{\text{gr}},010$ de sulfate de soude par litre d'eau de pluie tombée à Fécamp. A côté de ce sel, signalons aussi le sulfate de chaux et le chlorure de sodium, qui abondent surtout dans l'air de la mer et près des côtes. On rencontre enfin dans l'air une foule de poussières minérales tenues en suspension, et variables en chaque lieu suivant la nature géologique du sol, ainsi que des globules et parcelles ferrugineuses d'origine météorique recueillies par M. G. Tissandier.

Enfin M. Boussingault a démontré que l'air contenait toujours une minime quantité d'hydrocarbures, très probablement de gaz des marais et de gaz analogues. Si l'on filtre, en effet, de l'air sur du coton ou de l'amiante, si on le dessèche bien et qu'on le prive ensuite complètement d'acide carbonique par la potasse, et si on le fait passer enfin sur de l'oxyde de cuivre pur porté au rouge, il se formera toujours un peu d'acide carbonique et de vapeur d'eau. Ces gaz carbonés de l'air seraient du gaz des marais CH_4 , de l'oxyde de carbone, enfin, d'après A. Müntz, une trace d'alcool. Ce n'est qu'accidentellement que l'air peut contenir de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux.

L'air est un mélange de gaz et non une combinaison.

— Quelque constant que soit le rapport de l'azote à l'oxygène dans l'air atmosphérique, celui-ci est constitué par un *mélange* de ces deux gaz et non par une *combinaison*. On peut en donner différentes preuves:

1° Le rapport des volumes d'oxygène et d'azote qui composent l'air n'est pas simple, ainsi que le voudrait la loi de Gay-Lussac si l'air était

une combinaison. Le rapport en volume de l'azote à l'oxygène atmosphérique est en effet de 79.2 à 20.8, rapport essentiellement compliqué.

2° L'air se dissout au contact de l'eau non pas comme le ferait une combinaison proprement dite, c'est-à-dire dans les proportions mêmes qui le constituent, mais dans des proportions fort différentes, à savoir 67 d'azote pour 33 d'oxygène environ. Ces quantités sont d'ailleurs proportionnelles au produit de la solubilité spéciale de chacun des gaz de l'air par sa force élastique, ainsi que le veut la loi qui régit les solubilités des gaz *simplement mélangés*.

3° Le mélange artificiel des gaz azote et oxygène dans les proportions qui composent l'air jouit de toutes les propriétés de l'air atmosphérique; or il ne se produit, durant ce mélange, ni échauffement, ni refroidissement, ni contraction indiquant une réaction quelconque entre les deux gaz ci-dessus.

Propriétés de l'air. — L'air est incolore, bleuâtre sous une grande épaisseur et par réflexion diffuse, inodore, sans saveur sensible. Il pèse 773 fois moins qu'un même volume d'eau. Un litre d'air sec pèse 1^{er},2935 à 0 degré et sous la pression normale de 760 millimètres. L'air liquéfié à très basse température et à forte pression bout à — 192 degrés, sa densité à — 146 degrés est de 0,6.

Les propriétés chimiques de l'air sont celles des corps qui le composent, c'est-à-dire celles de l'oxygène affaiblies par les propriétés négatives de l'azote. Ce dernier élément semble jouer un rôle important dans les phénomènes naturels de combustions lentes, de respiration animale et végétale et de formation des corps organiques azotés.

DIX-HUITIÈME LEÇON

LES ORGANISMES DE L'AIR

Qui n'a vu un rayon de soleil pénétrant à travers la fente étroite d'un volet dans une chambre fermée, éclairer sur son trajet des milliers de particules qui dansent dans la lumière qu'elles jalonnent, et que la moindre agitation fait tourbillonner en tous sens? Ces corpuscules innombrables sont les poussières minérales et organiques les plus fines de nos habitations que l'air tient en suspension grâce à leur extrême ténuité. Les unes sont inertes et nous venons de nous expliquer à leur égard; les autres sont organisées et vivantes. C'est surtout aux travaux de

M. Pasteur qu'on doit de connaître aujourd'hui toute l'importance du rôle que ces poussières animées jouent dans la nature ; nouveau monde microscopique découvert par l'illustre savant, semences partout répandues auxquelles on a donné le nom de *microbes*.

Historique de la découverte des organismes de l'air.

L'antiquité tout entière et le moyen âge ont cru à la génération spontanée. Il suffisait, pensait-on, de la fermentation qui s'établit entre un corps sec imprégné d'air et d'eau qu'on échauffe, pour faire naître les plantes et les animaux. Beaucoup d'auteurs indiquaient encore au xvii^e siècle le moyen de faire produire des grenouilles au limon des marais et des anguilles à l'eau des rivières (1).

De semblables préjugés avaient cependant reçu une rude atteinte lorsque vers le milieu du xvi^e siècle l'étude de l'astronomie amena les observateurs à découvrir les propriétés des verres courbes, et à inventer les lentilles et le microscope. On vit alors les infusions se peupler d'animaux aux formes variées et fantasques. Mais, pour les uns, ces petits êtres provenaient par ovulation ou scissiparité d'êtres semblables antérieurs ; pour les autres, ils étaient formés *par la réunion, la rencontre de molécules organiques*, débris d'êtres ayant vécu dont la substance conservait, même après la mort, une vitalité propre, une *force végétative* qui tendait à les réunir en êtres nouveaux. Telle fut l'opinion du célèbre abbé de Needham et de Buffon.

Redi d'abord, Spallanzani ensuite, montrèrent qu'il suffit d'entourer de fine gaze de la viande fraîche, de couvrir une infusion bouillie, pour les préserver des larves et quelquefois des infusoires. L'air et les insectes apportaient donc avec eux la cause de la vie nouvelle et sans doute aussi de la décomposition, en apparence spontanée, des tissus et liquides qui avaient vécu.

A la suite de quelques expériences incomplètes sur la fermentation du jus de raisin, Gay-Lussac attribua les fermentations et putréfactions à l'action excitante de l'oxygène de l'air. Mais Cagnard de Latour, en 1837, Turpin, Schwann, Mitscherlich ensuite, démontrèrent que la levure de bière est un être organisé formé de cellules qui se reproduisent par bourgeonnement, et que la fermentation est un acte vital qui se passe dans ce ferment. Toutefois dans la fermentation du moût de raisin, dans la putréfaction du jus de viande, il restait à découvrir d'où provenaient ces ferments organisés.

Les anciennes hypothèses du P. Kircher sur les animalcules de l'air.

(1) LEEWENHOECK, *Epistola*, LXXV, 1692. Je prends une partie de cet historique dans le beau mémoire de M. Pasteur : *Ann. de chim. et phys.*, 3^e série, t. LXXV, p. 5 (1862).

les observations de Leeuwenhoek, et, bien plus tard, celles d'Ehrenberg, de Thomson, etc., sur les organismes des eaux de pluie, celles de Ch. Robin et Pouchet sur les poussières de l'air des salles d'hôpitaux⁽¹⁾, avaient donné une demi-solution à ces questions : l'air paraissait contenir des germes de ferments. En 1832, Gaultier de Claubry montra qu'il contient, en effet, des spores aptes à provoquer des fermentations, spores qu'on peut lui enlever en le faisant circuler dans des tubes portés au rouge. En 1837 Schwann refit à peu près les mêmes expériences, et conclut que, pour la fermentation alcoolique comme pour la putréfaction, ce n'est pas l'oxygène qui est nécessaire, mais un *principe* contenu dans l'air ordinaire et que la chaleur détruit. Schröder en 1859 observait que l'air filtré sur du coton est incapable de déterminer la putréfaction ou la fermentation des substances fermentescibles, préalablement bouillies à travers lesquelles on le fait circuler. Mais Schröder pas plus que Schwann ne définirent la nature de ce *principe* que l'air contient et qui est la cause des fermentations.

Depuis des siècles ces deux importants problèmes de l'origine de la vie dans les infusions, et de la cause des fermentations, marchaient ainsi parallèlement vers leur solution sans qu'aucun expérimentateur parvint à entraîner les esprits et à donner des preuves expérimentales de son opinion.

C'est de 1859 à 1862 que parurent les recherches mémorables de M. Pasteur, recherches que depuis trente années il n'a point discontinuées et qui sont venues jeter une vive lumière sur les causes de la *génération* dite *spontanée*, l'existence des organismes de l'air, les phénomènes de fermentation, l'origine des épidémies, la nature des miasmes et des virus, les causes des maladies infectieuses et contagieuses⁽²⁾.

Dans son mémoire fondamental, M. Pasteur établit :

1° Que l'air transporte avec lui une foule de corpuscules, les uns minéraux, les autres organiques et organisés. A ces derniers sont dus

(1) Voir à ce sujet le mémoire de M. Miquel, que nous aurons souvent l'occasion de citer ici : *Les Organismes vivants de l'atmosphère*, p. 3, Paris, 1883.

(2) Avant M. Pasteur, on l'a vu, d'autres philosophes et expérimentateurs avaient supposé, ou directement observé, quelques-uns des organismes de l'air, indiqué la vraie cause des fermentations et des générations dites spontanées, et même inventé plusieurs des méthodes modernes. Mais, seul, M. Pasteur a su manier ces méthodes avec assez d'habileté, ou les perfectionner si profondément, qu'aujourd'hui ses résultats laissent à l'esprit toute satisfaction sur l'un des sujets les plus délicats qu'ait osé aborder jusqu'ici l'expérimentation. S'il est vrai que le père Kircher, au XVII^e siècle, après lui Linné, et presque à notre époque, Raspail, ont supposé que les maladies épidémiques reconnaissent pour cause des animalcules invisibles qui flottent dans l'atmosphère, dira-t-on que cette hypothèse, d'ailleurs renouvelée de Lucrèce et d'Anaxagore, enlève quoi que ce soit à la grandeur des découvertes de M. Pasteur ? Pour établir définitivement et utilement une vérité, il ne faut pas seulement affirmer, il faut prouver, il faut montrer, il faut appliquer; seule la preuve simple, expérimentale, accessible à tous, et la conception des multiples conséquences et applications qui viennent l'appuyer, la confirmer et l'étendre, constituent la découverte et établissent la conquête définitive.

les phénomènes de fermentation, de putréfaction et de moisissure. Il suffit de faire circuler l'air à travers un tube porté au rouge, ou de le filtrer sur un tampon de coton ordinaire, pour qu'il perde la propriété de communiquer aux liquides putrescibles ou fermentescibles, préalablement stérilisés par la chaleur, la propriété de se putréfier ou de fermenter.

2° Ces organismes de l'atmosphère peuvent être recueillis, observés, ensemencés et cultivés. A cet effet, M. Pasteur fait passer sur une bourre de coton-poudre stérilisée à 100 degrés une certaine quantité d'air, puis il reprend la bourre par de l'alcool éthéré. Celui-ci dissout le fulmicoton, tandis que les organismes tombent au fond de la liqueur. On peut les isoler, les recueillir sur une lame de microscope, les examiner et les compter. Pour les cultiver M. Pasteur lave avec de l'eau stérilisée la bourre de coton-poudre qui a servi à filtrer l'air ; les petits organismes qu'elle avait arrêtés au passage s'en détachent et ensemencent cette eau. Portés avec elle dans des *bouillons de culture* préalablement stérilisés à chaud, et propres à revivifier les microbes ou les moisissures, ces germes se développent bientôt et deviennent apparents, comme lorsque, la main du semeur ayant jeté la semence dans le champ, chaque grain germe, lève et fructifie. Ce n'était donc pas à la destruction par la chaleur des *molécules organiques* de Buffon, ni à la disparition de la *force végétative* de Needham, que ces liquides putrescibles ou fermentescibles devaient de ne fermenter point ; la présence ou l'absence de l'oxygène de l'air était même à peu près indifférente. Une seule chose manquait à ces milieux stériles, la graine, la spore, la bactérie, mécaniquement arrêtées dans le filtre de coton.

3° L'illustre chimiste démontre enfin que l'air des lieux élevés, des pics montagneux, des caves profondes, des chambres closes où l'air n'a pas été agité depuis longtemps, est généralement impropre à faire fermenter par son contact ou à ensemencer les liquides les plus fermentescibles et les plus altérables ; en un mot, que les microbes qui pullulent dans les couches inférieures de l'atmosphère tombent ou disparaissent peu à peu comme le font les poussières minérales. Nouvelle preuve que ce n'est ni la prétendue altérabilité spontanée des liqueurs, ni la présence de l'oxygène de l'air, ni l'hypothèse de miasmes gazeux, qui peuvent expliquer la putrescibilité, la fermentescibilité des liqueurs, encore moins la génération spontanée des êtres vivants.

Par ces expériences M. Pasteur démontre ainsi de la manière la plus concluante l'inanité des hypothèses de Berzelius et de Liebig sur les causes des fermentations. A la *rêverie de l'organisation de la levure de bière*, comme s'exprime Berzelius, le savant suédois avait voulu substituer l'hypothèse de la *force de contact* ou *force catalytique*, et,

rajeunissant sous une autre forme la pensée de Stahl, de Gay-Lussac et de Berzelius lui-même, Liebig, et Gerhardt après lui, avaient admis qu'on doit regarder comme ferment tout corps protéique apte à *transmettre son mouvement de décomposition* aux milieux sucrés ou albuminoïdes essentiellement altérables. On vient de voir comment M. Pasteur a démontré l'erreur de ces deux célèbres théories.

Telle est cette première série de découvertes et de démonstrations fondamentales dont nous sommes redevables à M. Pasteur. Mais depuis 1862, ses méthodes, celles de ses élèves, et quelquefois de ses émules, pour recueillir, compter, séparer et cultiver les organismes de l'atmosphère ont fait de grands progrès. C'est l'état de nos connaissances à ce sujet que je vais exposer maintenant.

Méthodes pour recueillir les organismes aériens.

Aérosopes. — On a tenté de recueillir directement les germes atmosphériques en projetant un mince filet d'air sur des substances visqueuses ou gélatineuses qui les happent au passage. Réveil, Gaultier de Claubry, Pouchet, Cuningham, le docteur Madox, ont imaginé des *aérosopes* ou *pulviscopes*. Dans ces instruments une lame de verre ou de papier quadrillée, enduite de vaseline ou de glycérine glucosée, est enfermée dans une boîte métallique percée d'une fente ou d'un trou, à travers lequel l'air est aspiré. Grâce à sa viscosité la lame frappée par l'air arrête au passage toutes les particules tenues en suspension. Après avoir mesuré la quantité d'air qui passe dans l'instrument, il ne reste plus qu'à dénombrer sous le microscope les poussières minérales et les organismes qui sont venus s'engluer sur la lame.

On a pu faire ainsi des observations comparatives et s'assurer que le nombre de ces organismes aériens passe par deux *maximums* à Paris, de 6 heures à 8 heures du matin et de 6 heures à 8 heures du soir, avec deux *minimums* à 2 heures du matin et 2 heures du soir.

Les aérosopes sont des appareils *qualitatifs*. Ils ne permettent pas d'arrêter exactement tous les organismes de l'air : une partie glisse et s'échappe latéralement. A un grossissement de 200 à 500 diamètres, les spores de moisissures sont généralement bien visibles, mais les corpuscules-germes et les bactéries elles-mêmes échappent au regard grâce à leur petitesse extrême et à leur réfringence. Pour les recueillir tous il faut recourir à la méthode des *filtrations méthodiques*.

Filtration de l'air. — Lorsque l'on veut recueillir tous les germes, on s'adresse généralement à des barboteurs à liquides (fig. 93) dans lesquels l'air, dont on mesure exactement le volume, abandonne au passage les corpuscules qu'il tient en suspension; onensemence

ensuite cette liqueur dans des flacons de cultures appropriées. Les ballons ou flacons (fig. 94), ainsiensemencés avec les précautions que nous allons indiquer, suivant qu'ils contiennent des substances acides, neutres ou alcalines, développent, dans le premier cas surtout, les moisissures, dans le second cas, les bactéries.



Fig. 93.
Flacons àensemencements de Montsouri.

On peut faire quelques réserves sur l'application pratique de cette méthode. Dans beaucoup de circonstances il est

malaisé de recueillir et de conserver dans des liquides les germes atmosphériques : par exemple, dans les longs voyages, sur les montagnes, dans les localités éloignées où l'on manque à la fois de liqueurs appropriées, difficiles à transporter ou à préparer, de laboratoire, de temps et de moyens pour cultiver aussitôt que possible les germes qu'on a reçus dans des liqueurs qui les altèrent, ou sur des bourres toujours un peu humides. Comment les conserver longtemps intacts et les transporter sans qu'ils périssent, ou bien au contraire sans qu'ils pullulent ? Je pense avoir résolu ces difficultés par mes *tubes filtres au sulfate de soude*.



Fig. 95. — Filtre à sulfate de soude de l'auteur. (Demi-grandeur.)

f. ampoule recevant le sulfate de soude *s.* — *c.* laine de verre.

(L'extrémité inférieure du tube est ici cassée.)

On verse alors dans l'ampoule 3 décigrammes environ de sulfate de soude pur *préalablement déshydraté*, en poudre assez fine; ce sel doit couvrir toute la partie inférieure élargie du cône de verre. Tel est le filtre à travers lequel l'air doit être aspiré.

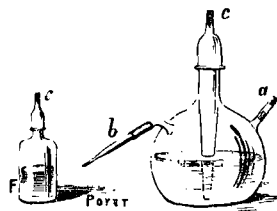


Fig. 94. — Ballon barboteur pour recueillir les germes de l'atmosphère par circulation d'air. L'inspiration se fait en *a*; l'air pénètre par *c* dont on enlève le tampon; on peut transvaser par *b* une portion de la liqueur dans le bouillon de culture des petits flacons (fig. 95).

Au moment de l'expérience et avant de fixer chaque caoutchouc au tube filtre, on stérilise celui-ci en le flambant à la lampe à alcool, opération d'autant plus sûre et facile que le filtre est complètement minéral. Après que l'air est passé à travers la poudre de sulfate de soude, il suffit, pour conserver les germes, de fermer à la cire rouge les deux extrémités du *tube-filtre*. Les germes s'y conservent très bien, grâce à la siccité et à la neutralité absolues du milieu.

Veut-on observer ces germes? Avec des précautions trop longues à indiquer ici, et grâce à un mince filet d'eau stérilisée, on dissout le sulfate de soude et on entraîne avec lui tous les germes. On les reçoit dans une éprouvette graduée (fig. 96), et l'on ensemence ensuite cette liqueur, par quantités connues, dans des milieux à cultures variées, préalablement stérilisés, contenus dans des flacons dont nous avons déjà parlé (fig. 93).

Méthodes pour cultiver les germes atmosphériques.

Les moisissures, algues, lichens, levures, pénicillium, etc., et en général les êtres aérobies, doivent être cultivés dans des milieux acidules; les bactéries, micrococcus, vibrions, etc., en un mot, les êtres anaérobies prospèrent mieux en milieux neutres ou légèrement alcalins.

Les liqueurs de culture doivent être soigneusement stérilisées à froid ou à chaud.

Le jus de raisin stérilisé est pour les moisissures et les levures un excellent terrain de culture. On emploie quelquefois aussi l'urine stérilisée à chaud.

Pour les milieux de culture neutres ou un peu alcalins, on peut adopter le bouillon de culture du Dr Miquel. On fait cuire durant quatre heures 1 kilogramme de chair de bœuf dans 4 litres d'eau additionnés de 40 grammes de sel marin; on enlève les écumes du début, puis on laisse reposer au frais jusqu'au lendemain. On dégraisse soigneusement et on alcalinise très légèrement cette liqueur avec la soude. Cela fait, on la porte dix minutes à l'ébullition, on la ramène à 4 litres, et on la distribue dans des ballons forts qu'on scelle à la lampe et qu'on chauffe ensuite à

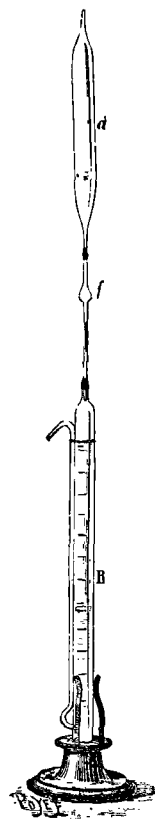


Fig. 96. — Dispositif pour diluer le contenu des filtres à sulfate de soude dans un volume d'eau connu. *f*, filtre. — *a*, eau stérilisée contenue dans le tube relié à *f* par de la cire à cacheter.

110 degrés durant deux heures. Ce bouillon est clair et ne dépose jamais; il est très apte à développer les bactéries de l'air.

On peut employer aussi des bouillons de peptone neutralisés, des urines légèrement alcalisées à la soude, etc., ou même la *liqueur de Cohn* (eau distillée, 200; tartrate d'ammoniaque, 20; phosphate de potasse, 20; sulfate de magnésic, 10; phosphate tribasique de chaux, 0,1).

Je me procure un milieu de culture très propre au développement de certains microbes, par exemple, de la bactérie charbonneuse, avec le sérum frais de sang de bœuf étendu, filtré à travers le biscuit de porcelaine (1). Ce filtre est représenté dans la figure 97.

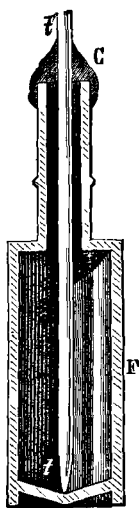


Fig. 97. — Coupe du filtre en biscuit de porcelaine de l'auteur. Agencement du tube de verre U' intérieur par où se fait l'aspiration.

Numération et séparation des microbes. — Supposons que nous ayons délayé les germes ou moisissures de 10 litres d'air, recueillis par filtration sur le sulfate de soude, dans 100 centimètres cubes d'eau stérilisée, et que nous ayons divisé 1 centimètre cube de cette eau dans 100 ballons de culture égaux. Si sur ces 100 ballons il y en a 50 qui fermentent, c'est qu'il y avait 50 microbes au minimum dans le centimètre cube d'eau qui a servi à leur ensemencement; par conséquent il y avait $50 \times 100 = 5000$ microbes dans les

10 litres d'air primitif. Si 20 ballons seulement fructifient, c'est qu'il y avait au moins 2000 microbes dans le même volume d'air.

On voit que la méthode des ensemencements en milieux liquides ne donne qu'un minimum, et ne peut renseigner que par la simultanéité d'un très grand nombre d'expériences.

Koch a eu la pensée d'appliquer à l'étude des moisissures et des bactéries la méthode, déjà employée par les micologues, des cultures sur milieux solides ou demi-solides, tels que les tranches de pommes de terre, de carottes ou les substances gélatineuses. Chaque bactérie déposée sur une gelée semi-solide de culture y fait naître une colonie, et celles-ci permettent de compter, et même de séparer, les espèces qu'on veut étudier. Mais les gélatines de culture de Koch, outre qu'elles constituent

(1) J'ai fait faire à Sévres, en 1881, les premiers filtres en biscuit de porcelaine, et à Creil les premiers filtres en faïence non vernissée. Les uns et les autres laissent passer assez rapidement certaines bactéries si les liqueurs sont alcalines ou neutres: mais ces bactéries ne sont pas celles de la putréfaction. (*Mémoire* présenté à la Société chimique de Paris, le 27 juin 1884 (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLVII, p. 146). On remarquera que le filtre en biscuit dit *filtre Chamberland* n'a été présenté à l'Académie des sciences que le 4 août 1884.

un terrain défavorable au développement de beaucoup de microbes, même lorsqu'on les peptonise, ne peuvent être stérilisées sans perdre, du moins en partie, leur faculté de gélatiser de nouveau lorsqu'on les refroidit.

M. Miquel a remplacé fort heureusement la gélatine par la substance gélatinisante végétale du *Lichen caraghuen*, qu'on filtre et étend à chaud sur du papier bristol verni à la gomme laque, et qu'on peut stériliser ensuite à 110 degrés avant de s'en servir

Lorsqu'on veut cultiver ou dénombrer les microbes de l'air ou des eaux, le papier à culture sec de M. Miquel, gélatinisé sur ses deux surfaces, est mis à gonfler un instant dans de l'eau stérilisée; on le place alors dans une augette de verre flambée à bords très bas, et l'on verse sur ce papier avec la burette graduée (fig. 96) l'eauensemencée de microbes; on recouvre d'une lame de verre et on place à l'étuve à 35 degrés. Les spores et bactéries ne tardent pas à germer et apparaître sur la matière nutritive qui revêt ces papiers; au bout de quatre à cinq jours, chaque microbe a formé autour de lui une colonie. Si l'on doit simplement les compter, voici comment on opère : le papier, couvert de ses taches de bactéries ou de moisissures plus ou moins développées et souvent indistinctes, est d'abord plongé dans une solution d'alun qui insolubilise légèrement la gelée de lichen et mordance les surfaces. Il est alors lavé à l'eau bouillie et immergé trente secondes dans une dissolution d'acide sulfo indigotique titrant 2 grammes d'indigotine par litre. La feuille de papier est ensuite lavée à l'eau et trempée dans un bain à 1 pour 1000 de permanganate de potasse jusqu'à ce que le fond de la feuille, qu'avait bleui l'acide sulfo-indigotique, soit redevenu blanc. Il ne reste plus qu'à laver définitivement le papier et à le sécher. Les bactéries et les moisissures retiennent la couleur bleue avec une grande intensité; après ces diverses préparations elles sont *fixées* et apparaissent en beau bleu verdâtre, sur fond blanc. Leur numération est donc très commode (*Miquel*).

Veut-on, séparer chaque espèce? On examine à la loupe les colonies qui semblent différer les unes des autres, on en charge l'extrémité d'une aiguille de platine flambée, et onensemence séparément chaque prise dans un nouveau milieu stérilisé, un tube à gélatine ou un bouillon de culture, par exemple. Chaque espèce se développe alors à l'abri des autres et peut, s'il est nécessaire, être une fois encore cultivée dans de nouveaux milieux liquides ou gélatinisés, puis soumise encore à une seconde et à une troisième sélection. On parvient ainsi à séparer à peu près complètement chaque variété de ses voisines.

Corpuscules et microbes observés dans l'air. — Les corpuscules de l'air se composent :

1° De corps minéraux ou organiques inertes, non vivants ;

2° De spores et moisissures ;

3° De bactéries.

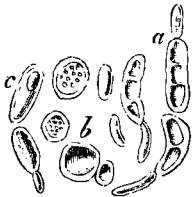
Les corps minéraux ou organiques non vivants sont (fig. 98 à 100) : des grains d'amidon, des pollens gorgés de sucs et de granulations, des zoospores d'algues ; des poils, plumes, cellules épidermiques.



Fig. 98. — Amidon de maïs.



Fig. 99. — Amidon de millet.



G. 1000

Fig. 101. — Tornelles ou levures de l'air.



G. 1000

Fig. 102. — Diplococcus.

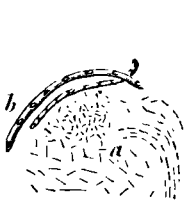


G. 1000

Fig. 103. — Bactéries.

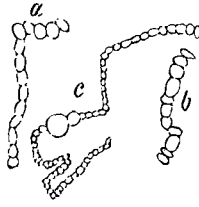


Fig. 100. — Diatomées (*Anomæneis sphærophora*).



G. 1000

Fig. 104. — Bacilles.



G. 1000

Fig. 105. — Streptococcus.



G. 1000

Fig. 106. — Bactéries.

bractées végétales, débris de diatomées ; d'innombrables poussières minérales, des globules de fer météorique, etc.

Parmi les corps capables de se reproduire, appartenant à la classe des moisissures ou analogues, citons : les *zygospores*, aptes à germer en donnant des moisissures ; les algues, les lichens ; des *végétaux complets*, généralement unicellulaires, tels que les algues vertes, les conidies, les levures ; des débris de confervoïdes, des diatomées, etc. (fig. 100 et 101).

Parmi les êtres anaérobies appartenant à la classe des schyzomy-

cèles, on rencontre un grand nombre d'espèces que nous avons déjà essayé de classer (p. 100) à propos des *Eaux potables*.

A ce sujet nous empruntons à l'ouvrage de MM. Cornil et Babès (LES BACTÉRIES) les renseignements suivants :

On a signalé dans l'air une bactérie formée de grains allongés de 0 μ ,5 de diamètre, quelquefois en chaînettes se développant en colonies brun jaunâtres, saillantes et grenues, ne liquéfiant pas la gélatine.

Des *diplocoques*, légèrement pointus à leurs extrémités, formant des colonies en rayons divergeant d'un centre et comme spiralés, ne liquéfiant pas la gélatine ;

L'ascobacterium luteum, dont les colonies forment des saillies jaunâtres, transparentes, sur la gélatine qu'elles liquéfient lentement. Ce sont des capsules ovalaires remplies de bacilles droits de 0 μ ,4 de large sur 2 à 3 μ de long.

Le *bacterium lincola*, dont les cellules ont 3 μ ,8 à 5 μ de longueur sur 1 μ ,5 de large, isolées, ou deux par deux, souvent contenues dans leurs zooglées ;

Le *vibrio liquefaciens albus*, dont les colonies ressemblent par leur forme à celles du bacille en virgule du choléra et liquéfient la gélatine, mais qui sont blanches et non jaunes. Ce bacille en virgule est inoffensif ;

Le *bacillus granulatus roseus*, dont les cultures rosées, chagrinées, à bords frangés ne liquéfient pas la gélatine. Elles sont composées de bâtonnets droits assez longs de 0 μ ,3 à 0 μ ,4 de diamètre ;

Le *bacillus gyratus albus*, formant des colonies blanches à circonvolutions rappelant celles du cerveau, ne liquéfiant pas la gélatine. Elles sont constituées par des bacilles épais, de 0 μ ,7 de diamètre, de 6 à 7 fois plus longs que larges, montrant des spores à l'intérieur ;

Le *bacillus arcadiformis liquefaciens*, grands bacilles dont les extrémités coupées brusquement le font ressembler aux bacilles du charbon ;

Un autre *bacille de l'air* rappelant aussi celui du charbon, immobile, à colonies non liquéfiantes, blanches, étendues, réticulées ;

Le *bacillus ulna* de 1 μ ,5 à 2 μ de large et de 5 à 12 μ de long ressemblant au *bacillus subtilis*. Il ne se développe que sur l'albumine ;

Le *bacillus dysodes*, constitué par des bacilles et filaments courts à spores, il occasionne la décomposition, avec ramollissement, du pain et développe une odeur désagréable ;

Le *bacillus tremulus*, plus fin que le *subtilis*, à deux cils, à deux ou trois spores faisant saillie dans le bâtonnet ;

Le *bacillus mesentericus fuscus*, court, petit, à spores brillantes, à colonies blanchâtres, plissées et ridées. Il liquéfie la gélatine ;

Le *bacillus mesentericus vulgatus* épais, à mouvements lentement oscillants, à colonies blanc bleuâtre, liquéfiant la gélatine, coagulant le lait, etc. ;

Enfin on a trouvé dans l'air le *streptocoque de l'érysipèle*, formé de microcoques de 0 μ ,3 réunis en chapelets sinueux de 2 à 7 individus et plus.

Statistique des microbes aériens.

(A). **Moisissures.** — A l'observatoire de Montsouris on a observé, par litre d'air moyen, les nombres suivants de spores de moisissures, algues, cryptogames monocellulaires, etc.

En 1879.	14,9	} Moyenne générale pour une année.
1880.	15,6	
1881.	12,3	
1882.	14,0	

Si l'on cherche comment les germes végétaux aériens appartenant à cette classe varient avec les saisons, on trouve, par litre d'air, pour les mêmes années 1879-1882 :

	Moyenne par litre.
Hiver.	6,6
Printemps.	16,7
Été.	2,8
Automne	10,8

Ainsi les températures élevées favorisent l'éclosion des spores.

Il en est de même des pluies. Elles sont nécessaires au développement des moisissures; elles les rajeunissent et les font fructifier. Ces petits organismes augmentent beaucoup à la suite des temps humides.

Dans nos habitations le nombre de spores, en l'absence de toute agitation, est variable. Il est de 2,7 par litre d'air à Montsouris et de 4,8 à l'Hôtel-Dieu de Paris. Il a été trouvé de 17 dans l'air des égouts. Ces spores suspendues dans l'atmosphère tombent et se fixent plus tard sur tous les objets qui nous entourent. Elles constituent une partie notable de ces poussières banales, qui sont sans cesse en contact avec nous.

(B). **Bactéries.** — Au parc de Montsouris (1) la moyenne annuelle des bactéries recueillies par *mètre cube* d'air a été de 738 bactéries par mètre cube d'air, ou 2 bactéries environ par 3 litres (moyenne de 4 années). Les nombres ont varié du simple au double d'une année à l'autre.

(1) Voir l'*Annuaire de Montsouris*, 1886, p. 472.

Les moyennes par saison pour les quatre années 1880-1883 ont été de :

	Bactéries par mètre cube d'air.
Automne	631
Hiver.	433
Printemps.	825
Été.	1083

Durant les périodes pluvieuses le chiffre des bactéries devient très faible; il repasse par des maxima pendant les sécheresses.

Si l'on se rapproche des rues centrales, le nombre des bactéries augmente beaucoup. Il est à Paris, dans l'intérieur de la ville, dix fois au moins aussi élevé qu'au parc de Montsouris.

Au sommet des édifices, au haut du Panthéon par exemple, le chiffre des bactéries est près de deux fois moindre que sur la lisière de la Cité.

Dans les maisons, l'air est très riche en microbes. Ils sont dix et vingt fois plus nombreux qu'en pleine campagne :

	Bactéries par mètre cube d'air.
Hiver 1882. Chambre rue Monge, à Paris.	6500
Printemps — Id.	3830

Dans les hôpitaux les mieux tenus, le nombre des bactéries est aussi fort élevé. En 1880 on a compté à l'Hôtel-Dieu de Paris, dans les mois chauds, 6300 bactéries, en moyenne, par mètre cube d'air. Il était, en septembre 1880, six fois plus chargé de bactéries que celui des égouts et soixante-dix fois plus que celui de Montsouris.

Voici quelques chiffres qui fixeront les idées sur la pureté ou l'impureté relative de l'air que nous respirons :

	Bactéries par mètre cube d'air.
A 1500 mètres d'altitude (air pris en ballon).	0
Air de la mer Atlantique pris à plus de 100 kilomètres des côtes (<i>Miquel et Moreau</i>).	0,6
Air de la mer pris à moins de 100 kilomètres des côtes.	1,8
Air des hautes montagnes (<i>de Freudenreich; A. Gautier</i>).	1 à 3
Air à 1100 mètres en ballon (<i>Cristiani</i>).	100
Air de Paris au sommet du Panthéon (<i>Miquel</i>).	200
Air du parc de Montsouris, moyenne de 5 années (<i>Id.</i>).	480
Air de la rue de Rivoli, moyenne de 4 années (<i>Id.</i>).	3480
Air des maisons neuves à Paris (1883) (<i>Id.</i>).	4500
Air des égouts de Paris (1880) (<i>Id.</i>).	6000
Air des vieilles maisons à Paris (<i>Id.</i>).	36000
Air du nouvel Hôtel-Dieu de Paris (1880) (<i>Id.</i>).	40000
Air de l'hôpital de la Pitié (intérieur) (<i>Id.</i>).	79000

De ces nombres, que nous empruntons surtout à l'*Annuaire de*

Montsouris pour 1885, p. 503, on tirerait bien des conclusions sur l'hygiène et le choix de nos habitations : je me bornerai à en signaler trois. La première, c'est que la mer est le grand désinfectant du Globe : elle absorbe les microbes et ne les rend plus. La seconde, c'est qu'au point de vue du moins de la santé, de la lumière et de la pureté de l'air, habiter les étages élevés de nos maisons revient un peu à habiter la campagne. La troisième, c'est qu'il faudrait, dans une certaine mesure, ainsi que le faisaient avec raison les Anciens, renoncer à nos tentures fixes, à nos tapisseries de papier, et laver de temps en temps à grand eau l'intérieur de nos maisons, en ne les ornant, comme autrefois, que de tapisseries mobiles ou de fresques murales lisses et pouvant être lavées à l'eau. Inutile d'ajouter que ces règles seraient bien plus utiles encore pour nos hôpitaux et nos écoles.

Les poussières de l'air déposées et recueillies en divers lieux présentent de grandes variations dans leur richesse en bactéries. Voici, d'après M. Miquel, leur nombre par gramme de dépôt :

A l'observatoire de Montsouris.	750 000	bactéries.
Rue de Rennes.	1 300 000	—
Rue Monge.	2 100 000	—

Ces organismes étaient formés pour 100 individus :

	Micrococcus.	Bacilles.	Bactéries.
A Montsouris.	75	70	5
Rue de Rennes.	60	34	6
Rue Monge.	75	18	7

Relation des bactéries avec les épidémies. — Jusqu'ici la plupart des organismes bactériens cultivés dans le bouillon, le lait, l'urine, l'albumine de sang, le jus de viande, etc., injectés à divers animaux, ont toujours été trouvés inoffensifs. Toutefois Emmerich et Babès ont rencontré dans l'air (on l'a vu p. 240) le streptococque de l'érysipèle⁽¹⁾.

Il est certain que l'érysipèle, les fièvres éruptives, la diphtérie peut-être se transmettent à distance. Le choléra, la fièvre typhoïde, nous le savons aujourd'hui, se propagent par les déjections des malades, entraînées par l'air et surtout par l'eau. Le charbon se reproduit par la bactériémie charbonneuse de Davainne apportée par les poussières infectées. Il semble enfin que la fièvre paludéenne doive être attribuée à un spirille, et qu'à la fièvre jaune réponde un microbe spécifique, etc. Quoique l'on n'ait pas en général transmis ces maladies par les cultures directes des

(1) Suivant le Dr Freire, l'eau météorique de Rio-de-Janeiro recueillie en été, durant une épidémie de fièvre jaune, était si vénéneuse que 0^{cc},6 tuaient un oiseau en un quart d'heure. Ces eaux avaient perdu leur grande activité au printemps quand l'épidémie eut disparu.

microbes de l'air, M. Miquel n'en a pas moins fait cette importante remarque, que la courbe des décès par maladies épidémiques suit, à Paris, la même marche et présente des maximum et minimum corres-

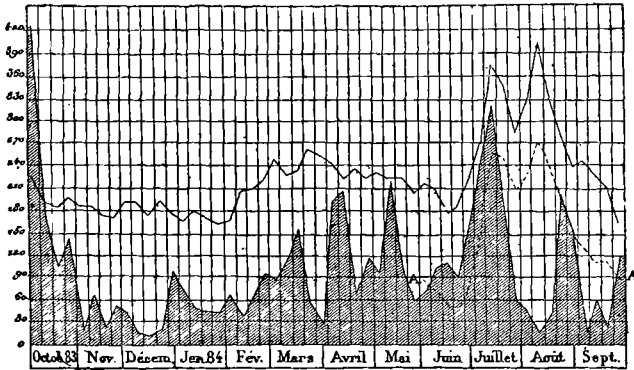


Fig. 107. — Courbes indiquant les relations entre le nombre des décès par maladies épidémiques (courbe ombrée) et le nombre des bactéries (trait noir au-dessus) observés à Paris, 1883-1884. D^r Miquel.

pondants à peu près à ceux de la courbe des bactéries atmosphériques, comme l'indique la figure 107.

Origine et sort des moisissures et des bactéries. — Les moisissures pullulent à la surface du sol ; leurs spores sont emportées par les vents qui les disséminent. Les bactéries se reproduisent avec une incroyable rapidité dans les infusions neutres ou alcalines. Les déjections animales, les urines, les milieux putrescibles sont les conditions favorables à leur rapide développement. Dans les temps secs, elles sont transportées par les vents à l'état de poussières ; elles semblent disparaître avec les pluies et retourner au sol. Mais MM. Miquel et Schützenberger ont établi que les terres mouillées ou humides les plus riches en bactéries, telles que celles des cimetières, fournissent toujours, lorsque la pression barométrique baisse, des gaz et émanations qui sont absolument privés de germes.

A ces bactéries du sol est dévolue une perpétuelle activité. Elles putréfient, disséminent, oxydent, nitrifient, dissolvent, détruisent, et transforment en matières minérales et en gaz inertes les substances organiques qui sans elles finiraient par encombrer la Terre où nous vivons.

L'action absorbante de la mer qui engloutit tous les microbes, et des vents des hautes régions qui nous apportent un air purifié et riche en ozone, sont les deux grands mécanismes qui purifient incessamment l'atmosphère terrestre.

DIX-NEUVIÈME LEÇON

PHOSPHORE. — ARSENIC. — ANTIMOINE

Pour terminer l'histoire des métalloïdes de la famille de l'azote, il nous reste à étudier le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

PHOSPHORE

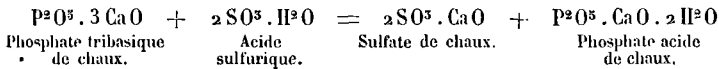
Historique. — Vers 1668 Brand ⁽¹⁾, négociant véreux et alchimiste de Hambourg, en cherchant la *Pierre philosophale* qui devait rétablir sa fortune, entrevit le premier le phosphore au fond de sa cornue. Il cacha soigneusement son secret; mais Kunckel en Allemagne, et Boyle en Angleterre, ayant appris que Brand avait retiré de l'urine un corps « qui attirait la lumière », se mirent à l'œuvre et parvinrent à préparer, chacun séparément, le phosphore en distillant avec du sable le résidu sec de l'urine putréfiée. C'est à Scheele que nous sommes redevables du procédé industriel qui permet de l'extraire aujourd'hui des os où Gahn avait déjà signalé avant lui l'acide phosphorique.

Sources naturelles du phosphore. — Les phosphates existent, quoique très disséminés, dans presque toutes les roches ignées, en particulier dans les granits, les laves, les ophites. Des amas de phosphates de chaux amorphes ou cristallisés se rencontrent surtout dans les terrains du lias et de la craie : ils proviennent de remaniements des terrains granitiques par les eaux, et de la dissolution par l'acide carbonique du calcaire qui, se dissolvant plus rapidement que les phosphates qu'il contient en petites proportions, s'enrichit ainsi en ces derniers composés. Une partie du phosphore vient aussi des restes des mammifères, des oiseaux, des reptiles et des végétaux eux-mêmes des anciennes époques géologiques. Les animaux du lias et de la craie empruntaient leur phosphore aux plantes qui l'extrayaient elles-mêmes du sol produit par la désagrégation des roches primitives généralement phosphatées. Les *apatites*, ou fluophosphates et chlorophosphates de chaux cristallisés, se rencontrent en filons dans les terrains primitifs. Ils y ont été déposés par d'anciennes eaux minérales. On connaît des phosphates de magnésic, de fer, de cuivre, d'alumine, etc., naturels.

Préparation du phosphore. — Les phosphates naturels et les os sont surtout utilisés pour la préparation du phosphore.

(1) *Brand et non Brandt.* Georges Brandt fut un célèbre ingénieur des mines de la Suède. Il nous a fait connaître l'arsenic et le cobalt.

La poudre d'os calcinés contient 80 à 81 pour 100 de phosphate de chaux, avec un peu de phosphate de magnésie et de carbonate de chaux. Pour préparer avec elle le phosphore, on mélange petit à petit cette poudre, dans un cuvier de plomb, avec son poids environ d'acide sulfurique à 50 degrés Baumé et cinq fois autant d'eau. Le phosphate des os se transforme ainsi tout entier en sulfate et phosphate acide de chaux :



Dès que l'effervescence due à la décomposition du carbonate calcaire s'est calmée, on filtre dans des cuiviers à fond de sable, ou formé de tresses de paille, et l'on évapore la liqueur dans des chaudières en plomb, en séparant le sulfate de chaux tant qu'il se précipite. La solution acide sirupeuse est mélangée de 25 pour 100 de son poids de charbon et évaporée à sec dans des chaudières de fonte. Ce mélange est introduit dans des cornues CC' en terre réfractaire (fig. 108) dont le col peut s'emmancher dans des récipients *a b*, contenant de l'eau et refroidis. Ces cornues sont accouplées sur deux rangs dans un fourneau en maçonnerie et chauffées au rouge vif. Le phosphore distille au rouge vif, en même temps qu'il se dégage par *a* de l'hydrogène phosphoré provenant d'une réaction secondaire due à l'eau qui reste toujours en petite quantité dans le mélange qu'on distille; cette eau est nécessaire à la bonne marche de l'opération.

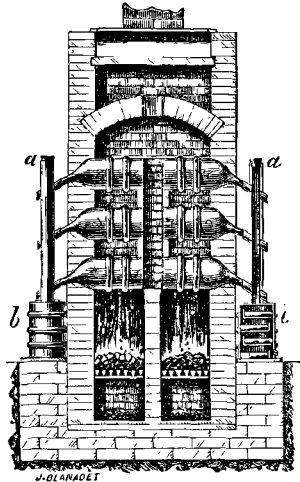
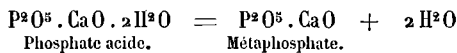
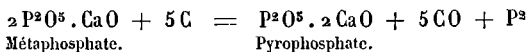


Fig. 108. — Four pour la préparation industrielle du phosphore.

Voici la théorie de cette préparation. La calcination du phosphate acide de chaux le transforme d'abord en métaphosphate de chaux :



et la moitié de l'acide phosphorique de ce métaphosphate est réduite ensuite au rouge par le charbon qui met le phosphore en liberté, tandis que l'autre moitié passe à l'état de pyrophosphate :



Le rendement est de 9 de phosphore distillé pour 100 de cendres d'os.

Quelquefois l'on ajoute de la silice au mélange. Dans ce cas, si l'on chauffe au rouge vif, une grande partie du pyrophosphate est réduite à son tour et peut donner encore du phosphore.

Aujourd'hui, on produit aussi le phosphore industriellement en soumettant à un puissant courant électrique, qui le fond, un mélange formé de : *Phosphate de chaux naturel* 200 parties. — *Sable siliceux* 50 p. — *Coke* 20 p. — Le phosphore distille et le laitier presque dénué de cet élément s'écoule à l'état fondu.

Le phosphore brut ainsi produit industriellement par l'une ou l'autre méthode est purifié par distillation ou par filtration sur du noir animal, ou bien en le faisant passer sous pression à travers une pierre poreuse. On le fait fondre ensuite sous l'eau dans une chaudière dont le fond est muni d'un tube horizontal à robinet qui traverse un cuvier d'eau froide. En ouvrant ce robinet le phosphore fondu s'écoule et se fige dans le tube dont on le retire aisément, grâce à la propriété du phosphore de se contracter en refroidissant. On le divise en bâtons de 10 à 15 centimètres de long que l'on conserve dans des flacons pleins d'eau.

La France est le principal producteur du phosphore. On en fabrique par an dans notre pays plus de 1 200 000 kilogrammes.

Propriétés physiques. — Le phosphore ordinaire est une substance blanc jaunâtre, translucide, cassante vers 7 à 8 degrés, mais se laissant tordre, couper et rayer à l'ongle à 20 degrés. Son goût est horrible, repoussant. Sa densité à 10 degrés est de 1,83. Il fond à 44°,3 en se dilatant des 3 centièmes de son volume. Il subit facilement la surfusion. Il bout à 290 degrés. Sa tension de vapeur à 100 degrés est de 3^{mm},4.

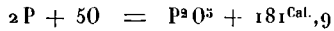
La densité de vapeur du phosphore est de 4,35. Elle est la même à la température de 1000 degrés; or, d'après la loi, $P = 28,88 D$ (P poids moléculaire; D densité), on trouve, en tenant compte de sa densité de vapeur, que le poids moléculaire $P = 125$. Le poids atomique du phosphore étant 31, on voit que sa molécule de vapeur contient 4 atomes. Au rouge blanc cette molécule n'est plus composée que de 2 atomes environ (*Mensching* et *V. Meyer*).

Le phosphore peut cristalliser par volatilisation dans un tube vide d'air, ou par fusion, en dodécaèdres réguliers. Il se dissout dans le sulfure de carbone, l'éther, le chlorure de soufre, la benzine, le pétrole, les huiles fixes et volatiles. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Propriétés chimiques. — A l'air et dans l'obscurité le phosphore est lumineux; mais en l'absence *complète* d'oxygène il perd cette propriété. Sous la pression d'une atmosphère et au-dessous de 20 degrés, l'oxygène ne se combine plus au phosphore qui est alors privé de toute phosphorescence. Elle reparaît durant quelques instants si l'on fait

arriver des traces d'ozone. En même temps qu'il luit à l'air, le phosphore s'oxyde et émet cette odeur spéciale qui le caractérise et qui s'accompagne toujours de la formation d'ozone et d'un peu d'azotite d'ammoniaque. Le phosphore passe lui-même à l'état d'acides phosphoreux et hypophosphorique $P^2O^4, 2H^2O$.

Fondu à l'air il prend feu, et se transforme, avec flamme, en acide phosphorique anhydre, P^2O^5 , mêlé d'acide phosphoreux P^2O^3 . L'on a :

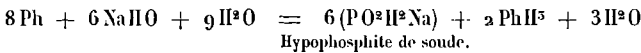


Il est dangereux de manier le phosphore. Il s'enflamme aisément entre les doigts; ses brûlures sont fort douloureuses et difficiles à cicatriser (1).

Le soufre s'unit au phosphore, avec explosion si l'on mélange les deux corps sans précaution. Le chlore, le brome, l'iode se combinent à lui, même à froid, avec chaleur et lumière. Seuls l'azote, le carbone et l'hydrogène ne s'unissent pas directement à cet élément.

La plupart des métaux forment avec le phosphore des phosphures cristallisés et fusibles. Le platine lui-même est aisément attaqué.

Dans l'eau, le phosphore se recouvre à la lumière d'une pellicule blanche opaque, qui provient d'un commencement de cristallisation, et qui par fusion régénère le phosphore sans perdre sensiblement de poids. Le phosphore décompose l'eau au-dessus de 250 degrés, et à 100 degrés en présence des alcalis. Il se produit ainsi de l'hydrogène phosphoré et des hypophosphites :



Il réagit violemment sur les corps riches en oxygène, tels que l'acide azotique ou le chlorate de potasse; il s'oxyde à leur contact, et donne de l'acide phosphorique. Son mélange avec le chlorate produit par le choc ou la simple friction des explosions très dangereuses. Il précipite de leurs sels beaucoup de métaux lourds.

Usages du phosphore. — L'emploi principal du phosphore consiste dans la fabrication des allumettes; mais dans cette industrie le phosphore ordinaire tend à être remplacé de plus en plus par le phosphore rouge dont nous allons parler. La pâte de ces allumettes est faite d'un mélange de : *phosphore*, 3 parties — *gomme*, 3 parties — *bioxyde de plomb*, 2 parties — *sable*, 2 parties. On ajoute quelquefois un peu de nitre; l'allumette s'enflamme alors plus aisément.

(1) Il faut les traiter aussitôt avec le liniment oléocalcaire (huile 2 parties, eaux de chaux, 20 p.; bien agiter); on place ce liniment en bonne quantité sur la brûlure, puis on enveloppe d'ouate et on laisse cicatriser sans toucher au pansement.

La pâte phosphorée, ou *mort aux rats*, est un mélange de phosphore émulsionné, de farine et de corps gras; elle est très vénéneuse.

Allotropie du phosphore. — Phosphore rouge.

Le phosphore peut se présenter sous deux états allotropiques : blanc ou ordinaire et rouge. Lorsqu'on refroidit brusquement dans de l'eau ayant séjourné sur du cuivre ou du mercure le phosphore préalablement chauffé à 70 degrés, il devient noir, et repasse à l'état de phosphore ordinaire lorsqu'on le chauffe. On ignore si c'est là une vraie modification allotropique du phosphore.

Préparation du phosphore rouge. — Le phosphore rouge est au contraire une modification très stable du phosphore découverte en 1845 par Schrotter. Elle se produit chaque fois que le phosphore atteint la température de 250 degrés; elle naît aussi sous l'influence de la lumière, d'une trace d'iode ou de sélénium, etc.

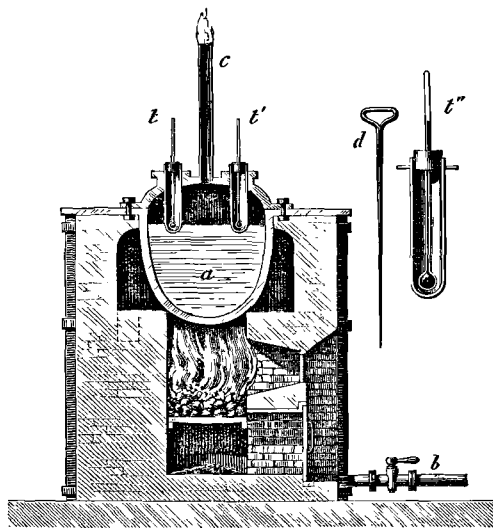


Fig. 109. — Appareil pour préparer le phosphore amorphe. *t*, *t'*, thermomètres. — *c*, tube laissant dégager les gaz formés.

Pour obtenir le phosphore rouge on chauffe le phosphore ordinaire (fig. 109) d'abord à 240 degrés durant trois jours, puis à 270 degrés, dans une forte chaudière de fonte, munie d'une soupape, d'un tube à gaz étroit et de thermomètres. On laisse refroidir, on broie la masse sous l'eau, et on expose la poudre humide à l'air pour en attirer l'oxygène et oxyder ainsi le phosphore ordinaire qui peut rester encore sans avoir été transformé; on lave de nouveau à l'eau, et l'on sèche enfin la substance.

Une minime quantité d'iode change très rapidement à 100 degrés le phosphore ordinaire en phosphore rouge (*Brodie*).

Le phosphore rouge, qu'on nomme quelquefois, à tort, phosphore amorphe, peut être obtenu cristallisé; il suffit de le chauffer à 550 degrés dans un tube purgé d'air. Il dépose ainsi, dans les parties relativement

froides, des cristaux noirs violacés, rhomboédriques, voisins du cube.

Propriétés du phosphore rouge. — Si l'on chauffe le phosphore rouge au-dessus de 250 degrés sous la pression d'une atmosphère, il repasse lentement à l'état de phosphore ordinaire. Cette transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée et que par un moyen quelconque, la distillation par exemple, on soustrait plus complètement le phosphore blanc qui se forme sans cesse.

Ce retour du phosphore rouge à la modification ordinaire s'accompagne d'une absorption de 19^{cal.}, 2 pour 31 grammes de phosphore blanc produit.

La densité du phosphore rouge varie de 1,93 à 2,34 (ce dernier nombre se rapporte au phosphore cristallisé). Elle est d'autant plus forte qu'il a été obtenu à une température plus élevée. Le phosphore rouge est infusible, à cassure conchoïdale couleur chocolat, quelquefois cristallisé, insoluble dans le sulfure de carbone et la benzine.

Il n'est pas phosphorescent à l'obscurité et ne s'enflamme pas à l'air avant 260 degrés. L'air humide détermine lentement son oxydation mais sans produire de lueurs. Il n'attaque pas les solutions alcalines faibles.

Le soufre, même en fusion, reste sans action sur lui. L'union des deux corps n'a lieu que vers 230 degrés. Il se combine directement au chlore et au brome, mais sans incandescence.

Le phosphore amorphe est inoffensif lorsqu'on l'ingère à l'état de pureté.

Usages du phosphore rouge. — On fabrique aujourd'hui des allumettes dites *suédoises*, qui ne contiennent pas de phosphore, mais dont l'extrémité a été trempée dans un mélange de : *chlorate de potasse*, 100 parties; *sulfure d'antimoine*, 40 parties; *colle forte*, 20 parties. On les frotte sur une surface enduite de : *phosphore rouge*, 100 parties; *sulfure d'antimoine*, 80 parties; *colle forte*, 50 parties. On emploie, en France seulement, près de 2000 kilogrammes de phosphore amorphe pour cette fabrication. Seules ces allumettes à phosphore amorphe devraient être autorisées.

ARSENIC (1)

L'*arsenic blanc* (l'acide arsénieux moderne) et ses principaux sulfures, l'*orpiment* et le *réalgar* (*Sandaracon* et *Arsenicon* des Grecs), sont connus depuis fort longtemps. Ces sulfures existent, en effet, à l'état natif, et il suffit de les calciner à l'air pour obtenir l'acide arsénieux. Geber et Albert le Grand semblent avoir obtenu l'arsenic lui-même, mais ce métalloïde n'a été bien étudié qu'en 1735 par Brandt, ingénieur des mines de Suède. Il observa que l'*arsenic blanc*

(1) Des mots grecs ἀρσένιον et ἄρσεν, *mêl. fort, vigoureux*.

est une chaux, c'est-à-dire un oxyde, et qu'en le chauffant avec de l'huile et du charbon on obtient son *régule*, nous dirions aujourd'hui l'*arsenic* métalloïdique. Berzelius étudia ses combinaisons et ses aptitudes chimiques générales.

Origine. — L'arsenic se rencontre assez rarement à l'état natif. Il forme, dans ce cas, de petites masses mamelonnées, fibreuses, qu'accompagnent souvent des sulfures d'argent et d'étain comme à *Sainte-Marie-aux-Mines* ou à Freiberg. On le trouve moins rarement à l'état de sulfures (*réalgar*, *orpiment*); plus souvent encore à l'état d'arséniures ou d'arséniosulfures de fer (*mispickel*), de cobalt ou de nickel. Des combinaisons arsénicales ont été signalées dans beaucoup d'eaux minérales, surtout ferrugineuses; elles l'empruntent au mispickel et autres arséniures métalliques des terrains qu'elles traversent.

Préparation. — **Propriétés.** — On prépare l'arsenic métalloïdique en calcinant le mispickel FeSAs après l'avoir généralement mélangé d'un peu de limaille de fer. On chauffe ce minerais dans des cylindres de terre horizontaux placés dans des fours, et qui s'abouchent dans des tubes de tôle refroidis où l'arsenic vient se sublimer; il reste du sulfure de fer dans l'appareil distillatoire.

C'est un corps solide, d'aspect métallique, de couleur blanc grisâtre, cristallisé confusément en rhomboèdres aigus. Sa densité est de 5,73 à 14 degrés. Il se volatilise sans fondre à 180 degrés; mais sous pression, il se transforme en un liquide transparent. Sa vapeur est jaune citron; elle émet une forte odeur d'ail. La densité de vapeur de l'arsenic est de 10,6. Sa molécule contient donc 4 atomes, comme celle du phosphore. Cette densité tend vers 2,5 au rouge blanc (*V. Meyer*).

On a distingué un état allotropique de l'arsenic qu'on obtient en traitant à 50 degrés par l'acide hypophoreux une solution chlorhydrique d'acide arsénieux (*Engel*). C'est une poudre amorphe, couleur chocolat, de densité = 4,6.

Lorsqu'on sublime l'arsenic dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène on obtient de l'arsenic métallique en partie amorphe, en partie vitreux.

L'arsenic se conserve dans l'air sec; mais à l'air humide il s'oxyde superficiellement ($\text{As}^2\text{O}^?$). Au-dessous du rouge sombre il s'enflamme dans l'air ou dans l'oxygène et brûle avec une lueur livide, couleur fleur de lin, en donnant de l'acide arsénieux As^2O^3 et dégageant une forte odeur alliécée. Chauffé doucement dans l'oxygène raréfié, il donne des fumées phosphorescentes.

L'arsenic s'unit directement au soufre, au sélénium, au chlore, au brome et à l'iode. Il ne se combine qu'indirectement à l'hydrogène.

Il forme aisément des arséniures avec la plupart des métaux.

L'acide nitrique l'oxyde vivement et le transforme en acide arsénique $As^2O^3, 3H^2O$.

Usages. — L'arsenic métallique et les arséniures pulvérisés et humectés d'eau, servent à fabriquer les poudres et papiers *tue-mouches*; leur lente transformation en acide arsénieux à l'air humide explique leurs effets vénéneux.

ANTIMOINE

L'antimoine est à la limite des métalloïdes et des métaux. Le métal qui lui ressemble le plus est le bismuth. Toutefois les propriétés acides des oxydes d'antimoine, l'analogie et l'isomorphisme de ses combinaisons et de celles de l'arsenic, enfin la ressemblance de ses propriétés physiologiques et de celles des composés correspondants de l'arsenic nous feront étudier l'antimoine à côté de ce dernier métalloïde.

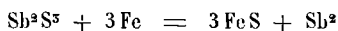
Le sulfure d'antimoine était connu des anciens Asiatiques. Ils s'en servaient pour panser leurs plaies et se teindre les sourcils et les cils. Dioscorides et Pline lui donnent le nom de *stibi* ou *stibium*, nom d'origine grecque qui est passé au métalloïde (1), Basile Valentin isola l'antimoine à la fin du xv^e siècle. Les préparations antimoniales ont été de tout temps utilisées en médecine.

Ce métalloïde est très répandu, dans les filons des terrains anciens, à l'état de *stibine* ou sulfure naturel Sb^2S^3 (*Puy-de-Dôme; Ariège; Gard; Harz; Suède; Bornéo*). On trouve aussi quelquefois l'antimoine sous forme d'oxyde Sb^2O^3 , comme en Algérie; très rarement à l'état natif.

Extraction. — Pour extraire l'antimoine de son minerai principal on grille d'abord exactement la stibine dans des fours à réverbère; elle passe ainsi en grande partie à l'état d'oxyde, ne contenant plus que fort peu de sulfure, et perd son arsenic. On mélange le produit du grillage avec du charbon et un peu de carbonate de soude et l'on calcine le tout dans un creuset. L'antimoine réduit fond et cristallise par refroidissement. Il s'est produit d'après la réaction :



On peut aussi réduire au rouge la stibine par du fer :



(1) Les mots grecs $\sigma\tau\acute{\iota}\beta\mu\iota$ ou $\sigma\tau\acute{\iota}\beta\iota$ viennent eux-mêmes d'une racine asiatique qui veut dire *marque* ou *piète*, parce que le minerai naturel, le sulfure d'antimoine, servait, chez les anciens, à se teindre les sourcils et les paupières; les Grecs appliquèrent en particulier le mot $\sigma\tau\acute{\iota}\beta\iota$ au sulfure noir d'antimoine dont ils avaient aussi fait un cosmétique. Le nom français d'antimoine vient de l'arabe *ithmid* ou *athmoud*, qui avait le même sens que *stibium* et la même origine linguistique; par altération on a fait du mot *athmoud* le terme latinisé *antimonium*.

Cette seconde méthode qui s'applique souvent aux scories donne un antimoine ferrugineux.

On purifie l'antimoine métallique en le fondant avec un mélange d'azotate et de carbonate de soude pour oxyder et enlever les métaux étrangers qui l'accompagnent, entre autres l'arsenic et les sulfures.

Propriétés. — L'antimoine est un métalloïde blanc brillant, légèrement bleuâtre, très cassant, cristallisant en rhomboèdres voisins du cube. La surface de l'antimoine fondu offre l'aspect de feuilles de fougères; sa cassure est formée de beaux cristaux. La densité de ce métalloïde est de 6,724; il fond à 425 degrés et se volatilise au rouge vif.

Il paraît exister un état allotropique et amorphe de l'antimoine. On l'obtient en électrolysant les solutions acides de son chlorure (*Gore*).

L'antimoine est inoxydable à l'air à la température ambiante, mais au rouge il donne lentement un oxyde volatil et cristallisable Sb^2O^3 ; ce sont les *fleurs argentines* d'antimoine. Chauffé au rouge vif et versé de haut sur le sol, l'antimoine rejailit en gouttelettes qui forment une gerbe d'étincelles d'un blanc éclatant dues à l'oxydation du métalloïde.

Le chlore, le brome, l'iode, le soufre se combinent à l'antimoine directement; l'hydrogène indirectement. Le carbone, le bore et le silicium restent inattaqués.

Il s'unit à chaud aux métaux. On connaît des antimoniures naturels.

L'eau est décomposée par l'antimoine au rouge. Les solutions alcalines ou salines froides sont sans action sur lui.

L'acide azotique l'oxyde énergiquement en donnant de l'acide antimonique Sb^3O^5 et de l'oxyde hypoantimonique Sb^2O^4 . A froid ou à chaud l'acide chlorhydrique n'est attaqué par l'antimoine qu'en présence de l'oxygène.

Usages. — L'antimoine métallique entre dans la préparation de quelques alliages, l'*alliage d'imprimerie*, le *métal d'Alger*, etc., auxquels il confère de la dureté. Le premier est formé de 80 parties de plomb et de 20 p. d'antimoine. On connaît un bel alliage cristallisé Sb^2Zn^5 . L'*alliage de Réaumur* ($Sb = 70$; $Fe = 30$) est aussi dur que l'acier.

VINGTIÈME LEÇON

AMMONIAQUE. — HYDROGÈNES PHOSPHORÉS, ARSÉNIÉS, ANTIMONIÉS

Les métalloïdes de la famille de l'azote s'unissent indirectement à l'hydrogène pour donner des combinaisons gazeuses, bien définies, répondant au type commun RH^5 . Ce sont :

<i>L'ammoniaque</i>	AzH^5
<i>L'hydrogène phosphoré</i>	PH^5
<i>L'hydrogène arsénié</i>	AsH^5
<i>L'hydrogène antimonié</i>	SbH^5

Ces combinaisons jouissent toutes, à un degré décroissant de l'ammoniaque à l'hydrogène antimonié, de l'aptitude à s'unir à un volume égal des divers hydracides pour former des combinaisons que l'on peut comparer à de véritables sels. L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, PH^5,HI , et le chlorhydrate correspondant PH^5,HCl , qui n'existe que sous pression, sont les analogues de l'iodhydrate d'ammoniaque AzH^5,HI et de son chlorhydrate AzH^5,HCl , quoique les combinaisons PH^5,HI et PH^5,HCl soient beaucoup plus dissociables et qu'il suffise de les dissoudre dans l'eau pour les décomposer.

Tous les corps du type RH^5 se détruisent aussi plus ou moins facilement par la chaleur.

AMMONIAQUE

Le sel ammoniac était connu des anciens. Il leur venait des sables de la Cyrénaïque. Au vii^e siècle Geber le produisit artificiellement en distillant les résidus de l'urine avec du sel marin. J. Mayow, vers le milieu du $xvii^e$ siècle, parle comme d'une matière déjà connue de son temps, du *sel volatil* que l'on obtient en mélangeant de l'urine putréfiée avec des cendres; il observe que ce corps est le même que celui obtenu par Basile Valentin au xv^e siècle, en distillant un mélange de sel ammoniac et de *sel fixe* (alcalis carbonatés). Mais le premier, Kunckel distingua clairement la base AzH^5 de ses sels volatils, de son carbonate en particulier; vers la même époque il décrivit la préparation de l'ammoniaque par la chaux caustique et le sel ammoniac⁽¹⁾. C'est Priestley

(1) Le nom d'*ammoniaque*, *gaz ammoniac*, vient de ce qu'on le préparait autrefois avec le sel ammoniac qui provenait des suies de la calcination des fientes de chameaux recueillies dans les sables de l'Égypte. Le mot $\alpha\mu\mu\omicron\varsigma$ signifie *sable*; le sel ammoniac est le *sel des sables*.

qui le recueillit à l'état de gaz sur la cuve à mercure, et Bertholet qui en fit l'analyse et donna sa composition en 1785.

Préparation. — La mer et l'air atmosphérique contiennent une petite quantité d'ammoniaque (*Schlesing*). Mais les sources principales de l'ammoniaque sont aujourd'hui les eaux vannes de vidanges des villes, et les eaux de condensation des gaz de la houille.

L'ammoniaque des eaux de vidanges provient surtout de l'urée des urines transformée par un ferment spécial en carbonate d'ammoniaque. Ces eaux sont distillées dans des appareils analogues à ceux qui servent à la distillation des liqueurs fermentées. On les fait arriver au haut de colonnes tubulaires munies de plateaux d'où elles tombent en cascade jusqu'à la partie inférieure qui reçoit elle-même une prise de vapeur surchauffée. Chassée par la chaleur, l'ammoniaque se volatilise de plateau en plateau; elle est reçue finalement dans de l'eau refroidie et la solution se rend dans des bacs de plomb contenant de l'acide sulfurique. Le sulfate d'ammoniaque cristallise peu à peu par concentration. Les eaux de condensation de la houille sont de même distillées, et les gaz saturés par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Dans les deux cas il ne reste plus qu'à évaporer les liqueurs pour obtenir le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque.

On prépare le gaz ammoniac pur avec l'un de ces deux sels, le chlorhydrate en particulier. On le mélange avec une fois et demie son poids de chaux éteinte presque sèche. Ce mélange pulvérulent occupe les deux

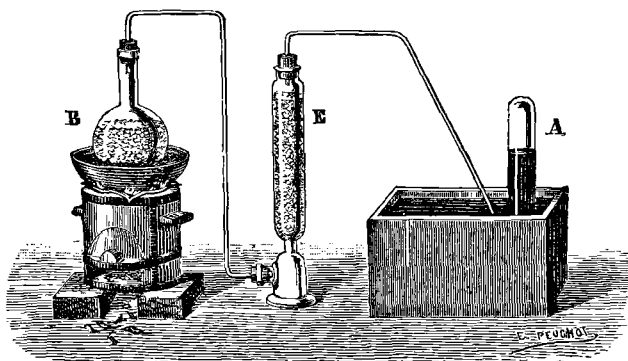
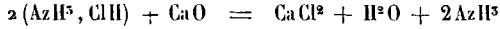


Fig. 110. — Préparation du gaz ammoniac qu'on recueille en A sur la cuve à mercure.

tiers d'un ballon B (fig. 110) qu'on remplit ensuite avec des fragments de chaux vive. Il suffit de chauffer un peu pour que le gaz ammoniac se dégage; on le sèche sur de la chaux calcinée et on le reçoit sur le mercure.

La réaction qui donne naissance à l'ammoniaque est la suivante :



Si l'on veut préparer la solution d'ammoniaque, on fait barboter le gaz dans une série de flacons de Wouff L F G (fig. 111) à moitié pleins

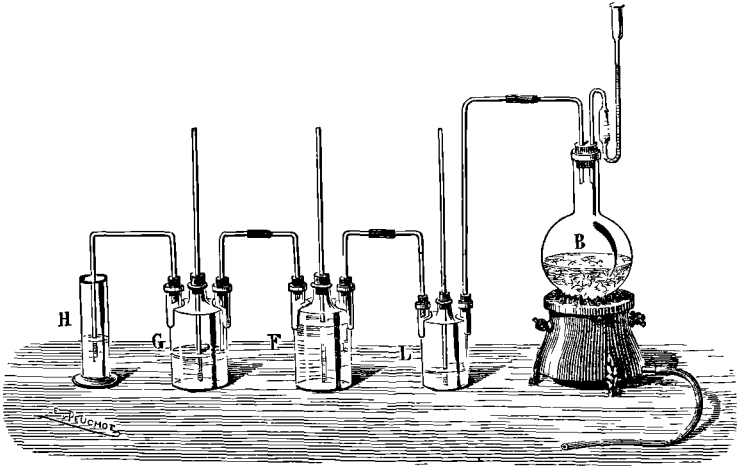


Fig. 111. — Préparation de la solution d'ammoniaque ou *ammoniaque liquide*.

d'eau. Les tubes qui amènent le gaz ammoniac doivent plonger jusqu'au fond. Le premier de ces flacons L sert de laveur.

Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore ; son odeur est vive, sa saveur caustique. Sa densité est de 0,588. Le poids du litre est de 0^{gr},7619 à 0 degré.

Ce gaz est liquéfiable à — 40° sous la pression ordinaire, et à — 10° sous la pression de 6,5 atmosphères. Il forme alors un liquide incolore très mobile, d'une densité de 0,633 à 0 degré.

On peut obtenir facilement l'ammoniaque liquéfiée par un procédé très simple dû à Faraday : dans un tube de verre fort, courbé en V et fermé aux deux bouts, on introduit du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac ⁽¹⁾ ; on en remplit presque entièrement l'une des branches, l'autre restant vide. On chauffe la branche pleine dans de l'eau tiède et l'on refroidit dans la glace la branche vide. L'ammoniaque abandonne le chlorure d'argent et se liquéfie. Le gaz ammoniac liquéfié bout à — 34°, et se solidifie à — 75° en une masse cristalline incolore, peu odorante.

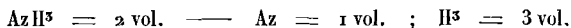
On utilise industriellement le froid produit par la volatilisation de l'ammoniaque liquide. (Voir plus loin.)

(1) A 0 degré ce corps répond à la formule $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$.

Propriétés chimiques. — Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau qui, à 0 degré, en dissout 1147 volumes (soit 16 grammes AzH^3 pour 18 grammes d'eau, c'est-à-dire presque molécule pour molécule), et à 15 degrés 785 volumes. 17 grammes d'ammoniaque gazeuse, répondant au poids moléculaire AzH^3 , dégagent ainsi en se dissolvant dans l'eau 8^{cal} , 8. Cette solution refroidie à — 38 degrés se prend en aiguilles flexibles et brillantes qui constituent l'hydrate $AzH^3 \cdot H^2O$.

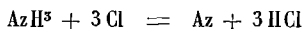
On peut démontrer l'extrême solubilité du gaz ammoniac en faisant passer quelques gouttes d'eau, ou un morceau de glace, dans une cloche qui en est remplie; le vide s'y fait presque aussitôt. Le gaz ammoniac est également absorbé par le charbon de bois qui, à 0 degré, en condense environ 90 fois son volume.

Ce gaz est décomposé par la chaleur vers 1000 degrés ou par l'étincelle électrique: il disparaît 12^{cal} , 2 lors de la transformation: $AzH^3 = Az + H^3$. La décomposition se produit lentement et le volume du gaz ammoniac double:



On peut se servir de cette propriété pour l'analyser. Dans ce but, on fait éclater l'étincelle à travers un volume connu de gaz ammoniac tant que le volume varie. On enlève par l'eau la partie qui n'a pas été décomposée, on ajoute au résidu son demi-volume d'oxygène et l'on fait passer l'étincelle: tout l'hydrogène disparaît à l'état d'eau. Supposons que nous ayons introduit dans l'eudiomètre 4 volumes du mélange azote et hydrogène provenant de la décomposition de l'ammoniaque et que nous ayons ajouté, comme on vient de dire, 2 vol. d'oxygène; après l'explosion nous observerons que ces 6 volumes se réduisent à 1^{vol} , 5. Il a donc disparu 4^{vol} , 5, et comme il s'est fait de l'eau, les deux tiers du volume disparu, soit 3 volumes d'hydrogène, existaient dans 4 volumes du mélange (*azote + hydrogène*) analysé. Ces 4 volumes contenaient donc $4 - 3 = 1$ volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène.

Le chlore, le brome, décomposent le gaz ammoniac et ses solutions. Avec le chlore il se fait principalement de l'azote et de l'acide chlorhydrique. Si les solutions sont étendues, il se produit en même temps une petite quantité d'hypochlorite d'ammonium. La décomposition par le chlore a lieu suivant l'équation:

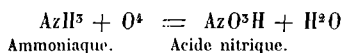


L'iode donne avec AzH^3 un iodure AzI^3 et des iodhydrures d'azote.

Le gaz ammoniac éteint les corps en ignition, mais il brûle dans l'oxygène; il suffit de présenter une flamme à l'extrémité d'un tube

effilé par où ce gaz se dégage et de plonger en même temps ce tube dans un ballon d'oxygène, pour que la combustion de l'ammoniaque se continue avec une flamme pâle. Un mélange de gaz AzH^3 (2 vol.) et d'oxygène (1^{vol},5) détone violemment lorsqu'on l'enflamme.

En s'oxydant ainsi, surtout aux températures peu élevées, et sous l'influence de la mousse de patine, l'ammoniaque donne des vapeurs contenant des acides nitreux et nitrique et du peroxyde d'azote :

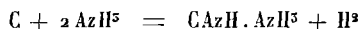


En présence de l'ozone, le gaz ammoniac donne un brouillard d'azotate d'ammoniaque (*Houzeau*).

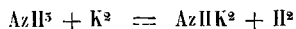
Lorsqu'on verse à l'air une solution d'ammoniaque sur des copeaux de cuivre, elle s'oxyde et le métal lui-même entre en combinaison pour donner l'hydrate d'un oxyde de cuprammonium.

La fleur de soufre absorbe lentement le gaz ammoniac en formant un sulfhydrate et dégageant de l'azote. En vase clos, le soufre se dissout à 100 degrés dans l'ammoniaque concentré et forme des polysulfures et de l'hyposulfite d'ammonium.

Le charbon transforme au rouge le gaz ammoniac en cyanhydrate d'ammonium et hydrogène :



Les métaux alcalins chassent à chaud tout ou partie de l'hydrogène du gaz ammoniac :



A froid et sous pression ces métaux forment avec l'ammoniaque des combinaisons de couleur métallique très instable. (*Weyl*.)

Le gaz ammoniac s'unit faiblement à différents sels (*chlorure de calcium, chlorure d'argent, etc.*). En s'unissant aux acides oxygénés et aux hydracides, il donne de véritables sels, *les sels ammoniacaux*.

Les solutions aqueuses d'ammoniaque ressemblent entièrement, par leur causticité et leurs caractères basiques, aux solutions de potasse.

Dans une liqueur on peut retrouver des traces d'ammoniaque en la distillant en présence d'un excès de magnésie calcinée, recueillant le premier cinquième et ajoutant le réactif *de Nessler* (mélange de chlorure, de mercure, d'iodure de potassium et de soude caustique en excès). Il se fait un précipité rouge brique même avec des traces d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux.

Usages de l'ammoniaque. — Sous forme de sulfate, chlorhydrate, phosphates, l'ammoniaque entre dans la composition des engrais.

Elle sert dans les arts à dissoudre le carmin, à produire l'indigo, le

tourne-soleil, à donner de la solubilité à certains principes colorants, à modifier la nuance de quelques couleurs (*cramoisi, bleu de Prusse...*).

Les dégraisseurs emploient l'ammoniaque pour enlever les taches de graisse et laver les laines.

Une de ses applications modernes est la fabrication du froid, qu'on obtient grâce à l'abaissement de température produit par l'ébullition du gaz ammoniac liquéfié. La vapeur détendue, après avoir circulé à travers un système de tuyaux fermés, qu'elle refroidit fortement, est de nouveau condensée par pression, au moyen de pompes puissantes; sa détente nouvelle reproduit encore le froid, et cela indéfiniment. On fait pour les laboratoires et l'industrie de petits appareils à production intermittente de glace (fig. 112).

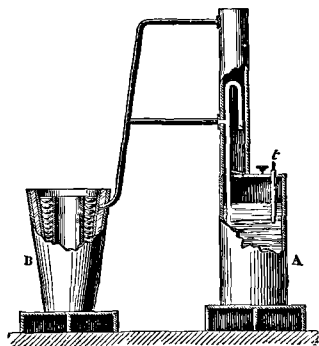


Fig. 112.
Appareil Carré pour la production intermittente de la glace.

Le cylindre A contient de l'ammoniaque en solution saturée; il communique par C avec le manchon tronç-conique vide B. Pour obtenir la glace, on place A sur un fourneau et B dans l'eau froide jusqu'à ce que le thermomètre t marque 125 degrés. Le gaz ammoniac est alors condensé en B. On retire A du feu et on le place à son tour dans l'eau froide. Le gaz AzH^3 condensé en B se détend alors et passe en A où il se redissout, et la glace se produit dans le vase d'eau froide qui entoure B.

veux respiratoires. Très étendue, elle calme aussitôt la douleur des brûlures. Elle a été préconisée aussi contre les morsures et les piqûres venimeuses. L'expérience m'a démontré qu'elle n'atténue pas sensiblement les effets de la piqûre de vipère. Elle est absolument inefficace contre les morsures d'animaux enragés.

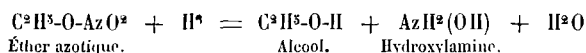
OXYAMMONIAQUE OU HYDROXYLAMINE : AzH^3O

Ce corps, découvert par Lossen en 1865, doit être étudié à côté de l'ammoniaque dont il dérive peut-être par substitution de OH à H.

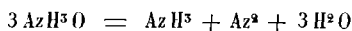
L'hydroxylamine s'obtient en réduisant le bioxyde d'azote ou l'acide azotique par l'hydrogène naissant : $2AzO + 3H^2 = 2AzH^3O$. Généralement, on fait agir 500 grammes d'acide chlorhydrique, de densité 1,12.

sur 120 grammes d'étain et 50 grammes d'éther azotique (AzO².O.C²H⁵); il ne se dégage que peu ou pas d'hydrogène. Quand l'étain est à peu près dissous, on porte à l'ébullition, on filtre, et de la solution on enlève l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré. En évaporant, il se précipite peu à peu du sel ammoniac, puis il cristallise du chlorhydrate d'hydroxylamine qu'on purifie en dissolvant ce sel dans l'alcool absolu bouillant.

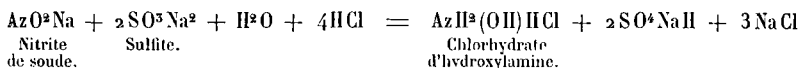
Cette base s'est formée suivant l'équation :



On transforme le chlorhydrate d'hydroxylamine en sulfate par l'acide sulfurique très étendu, et ce sel, précipité de ses solutions par l'alcool concentré, est traité par l'hydrate de baryte, qui fournit en solution la base elle-même. Lorsqu'on veut employer la potasse pour la séparer de ses sels, l'hydroxylamine se dédouble aussitôt en ammoniac, azote et eau :



On peut aussi l'obtenir en faisant agir l'acide sulfureux ou les bisulfites sur les nitrites alcalins :



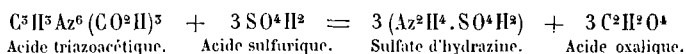
Il suffit de reprendre par l'alcool et d'évaporer pour que le chlorhydrate d'hydroxylamine cristallise.

L'oxammoniaque est alcaline. Elle fond à 33 degrés. Elle est incolore, inodore, plus lourde que l'eau, très hygroscopique. Chauffée, elle déflagre. Elle précipite les sels de plomb, de fer, de nickel, de zinc, d'alumine, sans redissoudre ces oxydes. Elle précipite le sublimé corrosif en jaune, mais il se produit bientôt du calomel. Un excès de base met le mercure en liberté avec dégagement de gaz. Les sels d'argent sont aussi rapidement réduits.

Si dans une dissolution d'un sel d'hydroxylamine on verse d'abord un sel cuprique, puis de la soude, il se forme un précipité de sous-oxyde de cuivre jaune orange. Cette réaction est très sensible.

HYDRAZINE OU DIAMIDOGÈNE : Az²H⁴ ou H²Az = AzH³

Ce curieux corps a été obtenu par Curtius, en 1888, en traitant un composé organique artificiel, l'acide triazoacétique C³H⁵Az⁶(CO²H)⁵ par l'acide sulfurique. On a :



Le sulfate d'hydrazine se dépose. En le distillant avec de l'eau et de la potasse, l'hydrazine se dégage à l'état d'hydrate Az^2H^4, H^2O qui bout à 119 degrés.

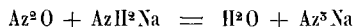
C'est un liquide réfringent d'odeur faible, de saveur brûlante, très corrosif, très hygroscopique, attirant l'acide carbonique de l'air; miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'eau. Sa densité est de 1,03.

L'hydrazine libre, qu'on peut obtenir en chauffant l'hydrate Az^2H^4, H^2O avec le baryte à 170 degrés, est gazeuse; elle fume fortement à l'air et corrode le verre. Elle jouit de propriétés réductrices très énergiques; elle précipite l'alumine de ses sels.

Les sels d'hydrazine sont très toxiques. A 0^{gr},1 ou 0^{gr},5 au litre ils arrêtent le développement des algues, moisissures, bactéries. Un décigramme injecté sous la peau d'un cobaye, ou 0^{gr},5 sous celle d'un lapin, les tuent rapidement avec convulsions et parésie.

ACIDE AZOTHYDRIQUE : Az^2H ou $HAz = (Az = Az)''$

C'est un acide des plus remarquables découvert aussi par Curtius en 1890. On peut obtenir son sel de soude en faisant agir le protoxyde d'azote sur l'amidure de sodium. On a :



Il faut agir sur un demi-gramme environ de sodium, et avec précaution, pour éviter les explosions. En distillant l'azoture Az^2Na avec de l'acide chlorhydrique et recueillant les premières portions, on a l'acide azothydrique, qu'on dessèche sur le chlorure de calcium.

C'est un liquide bouillant à 37 degrés, miscible à l'eau et à l'alcool. Son odeur est insupportable. Au contact d'un corps chaud, ou par décomposition, quelquefois spontanément, il détone avec une violence inouïe et production d'une lumière bleue.

Cet acide s'unit aux bases avec une énergie un peu inférieure à celle de l'acide acétique.

Beaucoup de ses sels : celui d'argent, celui de mercure, sont fulminants. L'azoture de sodium Az^2Na est très soluble dans l'eau salée et légèrement alcalin. Il ne s'altère pas en solution. Chauffé assez fort, il se détruit avec une faible détonation. L'azothydrate d'ammonium Az^2AzH^4 ou Az^4H^4 est très explosif.

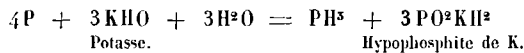
HYDROGÈNES PHOSPHORÉS

Le phosphore forme avec l'hydrogène trois composés définis : le *phosphure gazeux* PH^3 ; le *phosphure liquide* PH^2 ou mieux P^2H^4 et le *phosphure solide* P^4H^2 .

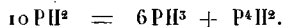
On peut obtenir simultanément les trois phosphures d'hydrogène en décomposant par l'eau le phosphure de calcium CaP. Ce corps s'obtient lui-même en faisant passer des vapeurs de phosphore sur des bâtons de craie portés au rouge vif.

Hydrogène phosphoré gazeux PH^3 . — Il fut découvert par Gingembre en 1783 en faisant agir les lessives alcalines sur le phosphore. P. Thenard montra que le gaz spontanément inflammable ainsi obtenu est un mélange d'hydrogène phosphoré PH^3 non spontanément inflammable, avec un peu de phosphure liquide PH^2 qui lui communique son inflammabilité.

On prépare l'hydrogène phosphoré gazeux PH^3 à l'état impur et spontanément inflammable, en faisant bouillir du phosphore avec une solution concentrée de potasse ou un lait épais de chaux ou de baryte. Le gaz PH^3 se dégage tandis qu'il se fait un hypophosphite :

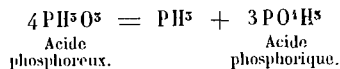


L'hydrogène phosphoré qui se produit ainsi contient un peu d'hydrogène phosphoré liquide auquel il doit son inflammabilité; peu à peu, et surtout à la lumière, le phosphure liquide se dédouble en PH^3 gazeux et P^4H^2 solide qui se dépose dans l'éprouvette sous forme d'une légère couche jaune. Le gaz hydrogène phosphoré qui reste a perdu dès lors son inflammabilité spontanée. L'équation suivante montre comment se détruit le phosphure liquide.



On peut obtenir aussi l'hydrogène phosphoré PH^3 en décomposant par l'eau ou l'acide chlorhydrique le phosphure de calcium qu'on prépare en faisant passer au rouge les vapeurs de phosphore sur de la craie.

La décomposition des acides phosphoreux et hypophosphoreux hydratés donne aussi naissance à l'hydrogène phosphoré gazeux :



Dans ce cas, il ne se fait pas d'hydrogènes phosphorés liquides ou solides, mais de l'hydrogène qui souille le produit formé.

Pour obtenir l'hydrogène phosphoré PH^3 à l'état pur, M. Riban fait passer le gaz obtenu par l'une de ces méthodes d'abord dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique qui détruit les phosphures solides ou liquides, ensuite dans du protochlorure de cuivre en solution chlorhydrique qui absorbe 70 à 80 fois son volume du gaz PH^3 et forme avec

lui une combinaison cristalline. Il est facile de dégager ensuite le gaz PH^3 en chauffant modérément cette combinaison dissociable.

L'hydrogène phosphoré est un gaz incolore; son odeur très désagréable rappelle à la fois l'ail et le poisson pourri. Sa densité est de 1,18. Un litre pèse 1^{gr},54. L'eau en dissout un huitième de son volume; il est plus soluble dans l'alcool, l'éther et les essences. Il se liquéfie à — 90 degrés.

La chaleur et l'étincelle d'induction le décomposent aisément en ses éléments.

Pur, il ne s'enflamme pas spontanément à l'air; mélangé d'une trace d'hydrogène phosphoré liquide PH^3 , chacune de ses bulles en arrivant dans l'atmosphère prend feu et forme des couronnes blanches d'acide phosphorique qui s'élèvent et s'élargissent jusqu'à disparaître (fig. 113).

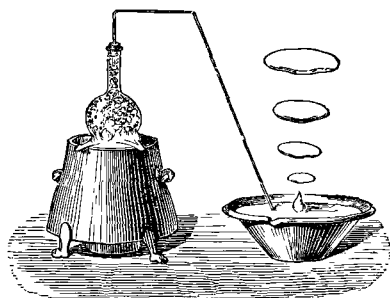


Fig. 115. — Combustion à l'air du gaz hydrogène phosphoré gazeux.

Le gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable s'enflamme déjà vers 70 degrés, ou même au contact d'une goutte d'acide nitrique fumant, du chlorure de chaux, du chlore, ou sous l'action d'une diminution de pression.

Le chlore, le brome et l'iode l'attaquent énergiquement en s'emparant de son hydrogène et s'unissant au phosphore. Lorsqu'on fait réagir le chlore, il faut diluer le gaz PH^3 dans un gaz inerte, si l'on

ne veut s'exposer à des explosions dangereuses.

La plupart des métaux décomposent ce gaz en donnant de l'hydrogène et un phosphure. Il est rapidement absorbé par le sulfate de cuivre.

L'hydrure gazeux de phosphore s'unit aisément à son volume d'acide bromhydrique ou iodhydrique pour former des bromhydrate et iodhydrate cristallisés en cubes comme les bromhydrates et iodhydrates correspondants d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique ne se combine à lui que sous la pression de 20 atmosphères, à 14 degrés, pour former un chlorhydrate cristallisé (*Ogier*). Toutes ces combinaisons sont décomposées par l'eau. Exemple :



Le phosphure PH^3 est un corps vénéneux que le sang artériel absorbe aisément. Il s'unit aux divers chlorures (Cu^2 , Sb^2 , Al^2 , Hg^2 ...).

Hydrogène phosphoré liquide P^2H^4 . — On le prépare en décomposant le phosphure de calcium à l'obscurité par un excès d'eau.

Les gaz qui se dégagent sont refroidis en les faisant passer dans un tube en U à deux boules communiquant placées dans un mélange de glace et de sel. L'eau se condense et cristallise dans la première boule; le phosphure passe dans la seconde; on sépare d'un trait la première boule et l'on ferme les extrémités du tube récipient à la cire rouge.

L'hydrogène phosphoré P^2H^4 est un liquide, incolore, insoluble dans l'eau, facilement décomposable à $+ 30$ degrés, même à l'abri de la lumière, dédoublable au soleil en hydrogènes phosphorés solide et liquide. On a donné plus haut l'équation de cette décomposition. L'acide chlorhydrique, l'essence de térébenthine, produisent aussi ce dédoublement. Liquide, ou en vapeur même diluée, il s'enflamme spontanément à l'air. Il ne se solidifie pas à $- 20$ degrés et ne se mélange pas à l'eau.

Hydrogène phosphoré solide P^4H^2 . — On a vu comment il se forme aux dépens du corps précédent. C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, inflammable seulement à 160 degrés, décomposable vers 180 degrés. Au contact des alcalis, l'hydrure P^4H^2 donne de l'hydrogène phosphoré gazeux PH^3 et des hypophosphites.

HYDROGÈNES ARSÉNIÉS

Hydrogène arsénié gazeux AsH^3 . — On prépare ce gaz en décomposant par l'acide sulfurique étendu un alliage de zinc qu'on obtient en fondant 100 parties de ce métal avec 75 parties d'arsenic. L'on a :

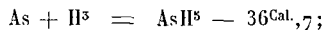


L'hydrogène arsénié se produit aussi, mais mélangé d'hydrogène, lorsqu'on verse un peu d'acide arsénieux ou d'acide arsénique dans un appareil où se dégage de l'hydrogène naissant.

C'est un gaz incolore, doué d'une forte odeur d'ail. Sa densité est de 2,695. Il se condense à $- 55$ degrés en un liquide limpide et mobile. A l'abri de l'air et de l'humidité, il se conserve sans altération.

Il brûle avec une flamme bleue livide en déposant de l'arsenic sur les corps froids.

Il est formé avec absorption de chaleur :



il est donc très instable et se détruit, lorsqu'on le chauffe, en déposant de l'arsenic et dégageant de l'hydrogène. La lumière le détruit lentement.

La détonation d'une trace de fulminate produit dans l'hydrogène arsénié un ébranlement qui le décompose subitement avec dégagement de la quantité de chaleur ci-dessus indiquée (*Berthelot*).

Le chlore s'empare de son hydrogène en produisant une légère explosion et mettant son arsenic en liberté.

Chauffés à son contact, les métaux donnent des arséniures et de l'hydrogène. Les sels d'argent et de cuivre l'absorbent et forment avec lui des composés noirs insolubles. Il est extrêmement vénéneux.

Hydrogène arsénié solide As^4H^2 . — Lorsqu'on décompose l'eau en employant pour électrode un barreau d'arsenic, l'arséniure As^2H se dépose au pôle négatif. On peut l'obtenir aussi par l'action de l'eau sur l'arséniure de potassium. C'est un corps brun, inflammable à l'air, qui, lorsqu'on le chauffe, se décompose en arsenic et hydrogène.

Nous reviendrons plus loin sur ces arséniures en parlant de la recherche toxicologique de l'arsenic.

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ

On le prépare soit en réduisant les composés antimoniques (oxychlorures, chlorures, etc.) par l'hydrogène naissant; soit en attaquant à froid l'antimoniure de potassium ou mieux l'alliage Sb^2Zn^5 par l'acide chlorhydrique. Le gaz SbH^5 se dissocie très facilement en Sb et H^5 est toujours mélangé de beaucoup d'hydrogène : ce n'est que par analogie, qu'on a pu établir la formule hypothétique SbH^5 .

On connaît très mal les propriétés physiques de l'hydrogène antimonié. Il a une odeur nauséuse. Il est incolore. La chaleur le décompose en antimoine et hydrogène. Il brûle avec une flamme bleue livide en donnant de l'eau et de l'acide antimonieux. La plupart des métalloïdes et des métaux se conduisent avec lui comme avec l'hydrogène arsénié. Dans une solution d'azotate d'argent il forme l'antimoniure $SbAg^5$.

Il paraît exister un *hydrogène antimonié solide* qu'on obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur un antimoniure de zinc.

VINGT ET UNIÈME LEÇON

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE. — OXYCHLORURES, CHLORURE ET IODURES D'AZOTE

Lorsque le gaz azote est porté à une haute température en présence de l'oxygène, sa molécule se dissocie partiellement dans les deux atomes qui la composent et ceux-ci tendent à s'unir aussitôt à l'oxygène ambiant pour donner de la vapeur nitreuse. L'expérience de Cavendish le démontre (p. 226).

Nous vous avons dit aussi que si, dans un ballon, on fait brûler un

jet d'hydrogène et que l'on remplace peu à peu l'air de l'enceinte par de l'oxygène, le peroxyde d'azote AzO^2 ne tarde pas à paraître.

Une seconde condition permet à l'azote de s'unir à l'oxygène, c'est l'*entraînement*, c'est-à-dire la transmission à sa molécule de l'onde vibratoire qui règne autour d'un corps qui s'oxyde. La combustion lente du phosphore à l'air excite par ce mécanisme la formation de l'acide nitreux Az^2O^5 . D'autres combustions lentes, par exemple celles de l'éther en présence du platine, produisent le même résultat.

Il est une troisième voie qui permet d'arriver aux composés oxygénés de l'azote, c'est l'oxydation des corps qui contiennent cet élément déjà combiné et en particulier l'oxydation des composés ammoniacaux. On a déjà vu que, sous l'influence de l'ozone ou de l'oxygène, surtout avec le concours du platine spongieux, l'ammoniaque s'oxyde pour donner des acides nitrique ou nitreux et de la vapeur nitreuse (fig. 114).

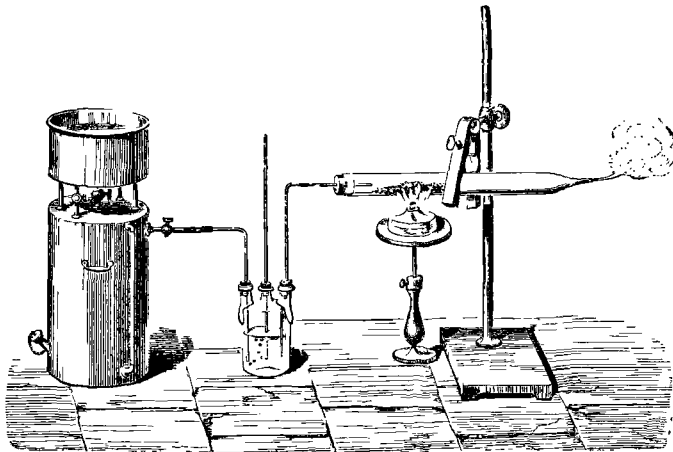


Fig. 114. — Formation d'azotite et d'azotate d'ammoniaque par oxydation du gaz ammoniac (entraîné du flacon B) au contact de la mousse de platine.

Enfin, il est une dernière condition qui provoque l'oxydation de l'azote; c'est le fonctionnement de certains organismes vivants (*Schlœsing et Müntz; Berthelot, Heillriegel et Wilfarth*). Il existe des sols doués de la remarquable propriété d'oxyder l'azote ammoniacal, ou l'azote de l'urée, et de le transformer en acide azotique. Ce n'est pas la porosité du sol qui intervient ici, comme on le pensait autrefois, c'est un organisme spécial. En effet, il suffit de chauffer à 100 degrés ces terres nitrifiantes, ou même de les faire traverser par de la vapeur de chloroforme, pour que leur propriété de nitrifier l'azote disparaisse. Le ferment nitrique a pu être isolé. Bien mieux, M. Berthelot d'abord,

MM. Gautier et Drouin, Th. Schlœsing et Laurent ensuite, ont démontré qu'il existe, sur et dans le sol arable, des algues et des microbes aptes à s'emparer de l'azote élémentaire et à le transformer en azote ammoniacal ou nitrique. Le plus singulier de ces microbes est celui que Heillriegel et Wilfarth ont découvert sur les racines des légumineuses, plantes auxquelles il fournit de l'azote assimilable.

Les composés oxygénés de l'azote ont ces deux caractères communs : 1° d'être tous plus ou moins instables ; 2° d'être formés indirectement avec absorption de chaleur. Le protoxyde d'azote Az^2O se détruit lentement au rouge sombre ; le bioxyde d'azote AzO se décompose rapidement à 520 degrés. La vapeur nitreuse AzO^2 , ne se détruit qu'au rouge vif ; c'est le plus stable de tous ces composés.

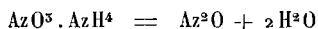
Le tableau suivant donne la liste des composés oxygénés de l'azote, les quantités de chaleur *absorbée* lors de leur formation, et leur composition en volumes :

Noms des combinaisons.	Formules.	Composition en volumes.	Chaleur absorbée par la combinaison des éléments.
<i>Protoxyde d'azote</i> . . .	Az^2O	2 vol. Az + 1 vol. O	— 18 ^{Cal} 32
<i>Deutoxyde d'azote</i> . . .	AzO	1 vol. Az + 1 vol. O	— 43 , 40
<i>Acide azoteux anhydre</i> .	Az^2O^3	2 vol. Az + 3 vol. O	— 66 , 06
<i>Hypoazotide</i>	AzO^2	1 vol. Az + 2 vol. O	— 24 , 30
<i>Acide azotique anhydre</i> .	Az^2O^5	2 vol. Az + 5 vol. O	— 45 , 20
<i>Anhydride perazotique</i> .	AzO^5	1 vol. Az + 3 vol. O	»
<i>Acide nitrique</i>	AzO^5H	1 vol. Az $\left\{ \begin{array}{l} + 3 \text{ vol. O} \\ + 1 \text{ vol. H} \end{array} \right.$	+ 12 , 3 (1)

A l'inspection de ce tableau, on comprend l'instabilité de la plupart des combinaisons oxygénées de l'azote toutes endothermiques.

PROTOXYDE D'AZOTE : Az^2O

Préparation. — Ce gaz, découvert en 1776 par Priestley en faisant agir le bioxyde d'azote sur la limaille de fer humide, fut ensuite étudié par H. Davy. Il s'obtient facilement en décomposant par la chaleur le nitrate d'ammoniaque. L'expérience se fait dans une petite cornue munie d'un tube de sûreté dit de Welter. Le gaz peut être recueilli sur la cuve à mercure ou sur la cuve à eau (fig. 115) ; mais dans ce dernier cas, l'eau doit être chauffée vers 35 degrés pour diminuer la solubilité du protoxyde. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



(1) A l'état gazeux, et + 19.9 à l'état liquide.

En même temps, si certains points de l'appareil sont surchauffés, il se produit de l'azote, de l'oxygène, du peroxyde d'azote AzO^2 et souvent un peu de chlore dû à des impuretés. Il faut donc, pour obtenir le gaz à l'état pur, le laver successivement dans une solution de soude et de sulfate ferreux. Il convient de faire usage de nitrate d'ammoniaque exempt de chlorures qui fournirait du chlore.

Durant la décomposition du nitrate d'ammoniaque il se dégage 26 calories ; au-dessus de 300 degrés, la décomposition de ce sel peut être explosive.

Propriétés. — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,527 ; un litre pèse 1^{gr},975. L'eau à 0 degré en dissout 1^{vol},3 et à 15 degrés 0,38 volume.

Il se liquéfie à 0 degré, sous la pression de 30 atmosphères : la densité du protoxyde d'azote liquéfié est de 0,937. Il forme alors une liqueur incolore, mobile, bouillant à — 88 degrés sous la pression de l'atmosphère ; il se refroidit encore par son ébullition et se solidifie à — 100 degrés. Mélangé de sulfure de carbone, puis évaporé dans le vide, sa température s'abaisse à — 140 degrés. Dans ce liquide, les corps les plus oxydables, le potassium, le phosphore, etc., restent inaltérés ; mais le charbon incandescent brûle vivement à sa surface sans le faire bouillir, grâce au phénomène dit de l'état sphéroïdal.

Voici du protoxyde d'azote liquide dans cette éprouvette (fig. 116) placée elle-même dans un flacon dont l'air est desséché par un peu d'acide sulfurique. J'y laisse tomber un charbon allumé ; il y brûle avec un vif éclat, en même temps j'y verse du mercure qui se solidifie presque aussitôt : expérience curieuse où l'on obtient

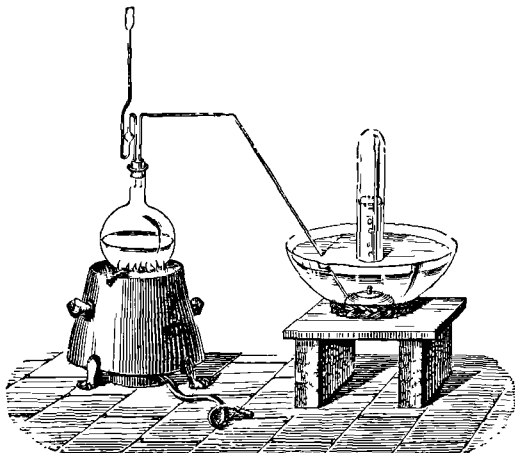


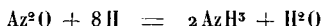
Fig. 115. — Préparation du protoxyde d'azote.



Fig. 116. — Charbon incandescent nageant sur le protoxyde d'azote liquéfié au-dessous duquel est du mercure solidifié par le froid produit par volatilisation de Az^2O .

superposées et côte à côte une température suffisamment basse pour solidifier le mercure, et assez haute pour produire l'éclat éblouissant que développe la combustion du carbone dans le gaz Az^2O .

Le protoxyde d'azote se décompose très lentement au rouge sombre, rapidement au rouge vif, en azote et en oxygène. Aussi le charbon encore incandescent d'une alumette s'y rallume-t-il aussitôt; le soufre, le phosphore y brûlent comme dans l'oxygène. Il détone avec l'hydrogène sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée. Il se forme dans ce cas de l'ammoniaque si l'on modère la réaction :



Chauffé avec les métaux alcalins, le protoxyde d'azote les oxyde en laissant un résidu d'azote égal au volume du gaz primitif :



Cette réaction permet d'établir sa composition.

Applications. — Le protoxyde d'azote, loin d'entretenir la respiration, comme il entretient les *combustions vives* des corps aptes à brûler, plonge les animaux dans une sorte d'ivresse gaie ou triste (*gaz hilariant*), propriété constatée d'abord par H. Davy⁽¹⁾, il produit ensuite l'insensibilité et le sommeil anesthésique et finirait par amener la mort. Mais, fort différent du sommeil du chloroforme, cet assoupissement léger disparaît aussitôt qu'on cesse d'inhaler ce gaz. Aussi a-t-on préconisé cet agent dans les petites opérations, et spécialement dans celles qui ont lieu sur la face, cas dans lesquels les accidents par le chloroforme semblent être le plus à craindre. Les dentistes l'utilisent pour l'arrachement des dents.

P. Bert a montré que le protoxyde d'azote n'influence que les centres nerveux généraux, sans agir sur le cœur et les centres respiratoires. Il a rendu cet anesthésique inoffensif en prescrivant de l'employer mélangé d'oxygène, de façon à laisser à ce dernier gaz la pression qu'il possède dans l'air. On obtient ce résultat en faisant respirer un mélange formé de 84 volumes de protoxyde d'azote et 16 volumes d'oxygène.

Il est presque inutile de rappeler que le protoxyde d'azote employé comme anesthésique doit être absolument exempt d'autres composés oxygénés de l'azote, ainsi que de chlore ou d'aucun de ses dérivés, tous

(1) Il en pressentit presque les applications. Lorsqu'après l'avoir respiré pour la première fois, il reprit l'usage de ses sens, il s'écria : « Rien n'existe que la pensée; l'univers n'est composé que d'idées, d'impressions, de plaisirs et de souffrances! »

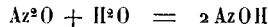
ces corps étant fort dangereux. Nous avons vu plus haut comment on purifie le protoxyde d'azote chirurgical.

Le protoxyde d'azote très pur se prépare aujourd'hui industriellement. Il est livré dans des vases métalliques en fer forgé, doublés de cuivre, munis de robinets spéciaux pour le débit régulier du gaz.

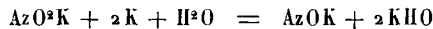
On fabrique des eaux gazeuses au protoxyde d'azote qu'on expédie en siphons. Elles ont été préconisées dans les affections goutteuses et rhumatismales.

ACIDE HYPOAZOTEUX : $AzOH$ ou $Az^2O^2H^2$

Cet acide, découvert par Divers, paraît être l'acide hydraté correspondant à l'anhydride Az^2O précédent :



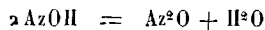
Il s'obtient en réduisant à froid par l'amalgame de sodium ou le zinc les azotates ou azotites alcalins :



Après réaction, on neutralise la liqueur par l'acide acétique et l'on précipite par le nitrate d'argent l'hypoazotite alcalin formé.

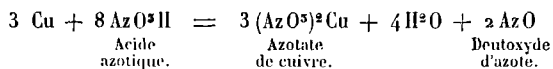
M. Maquenne a montré que les hypoazotites de chaux $Az^2O^2Ca, 4H^2O$ et de baryte $Az^2O^2Ba, 5H^2O$, bien cristallisés, conduisent à donner à l'acide hypoazoteux la formule $Az^2O^2H^2$.

L'hypoazotite d'argent constitue une poudre jaune pâle, amorphe, détonant à 150 degrés. Mise en suspension dans l'eau, puis traitée par l'acide chlorhydrique, elle fournit l'acide hypoazoteux hydraté. Cette solution, qui bleuit l'empois d'amidon ioduré, se décompose peu à peu suivant l'équation :



DEUTOXYDE D'AZOTE OU NITROSYLE : AzO

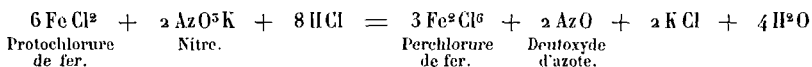
Ce corps fut observé d'abord par Halls en 1727. Il fut étudié par Priestley et H. Davy. Il prend naissance lorsqu'on réduit partiellement à froid l'acide nitrique par certains métaux, le cuivre, l'argent, le mercure :



Par cette méthode il se fait toujours un peu de protoxyde d'azote si la liqueur s'échauffe.

Pour obtenir le nitrosyle pur on réduit l'acide azotique par les sels

ferreux. On prend un volume d'acide chlorhydrique qu'on traite par du fer en limaille. Lorsque le métal ne se dissout plus, on décante dans un ballon la solution de protochlorure, on ajoute un volume d'acide chlorhydrique égal à celui qu'on a transformé en chlorure de fer et une dose de salpêtre qui doit s'élever aux deux tiers du poids du fer dissous; en chauffant un peu, le deutoxyde d'azote se dégage régulièrement. On a :



Il est plus pratique, pour préparer ce gaz, de faire arriver dans une solution de chlorure ferreux contenue dans un ballon A (fig. 117) et maintenue bouillante, de l'acide azotique qui tombe goutte à goutte par le tube à entonnoir B.

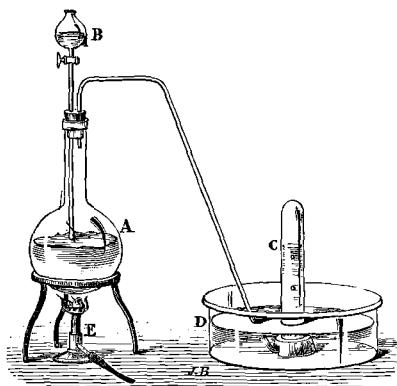


Fig. 117. — Préparation du deutoxyde d'azote.

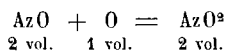
Propriétés. — Le deutoxyde d'azote ou nitrosyle est un gaz incolore; sa densité de 1,039 répond à la molécule AzO . Un litre pèse 1^{er},343.

Il a été liquéfié à -100° sous la pression de 50 atmosphères.

Il est soluble dans 20 fois son volume d'eau.

La chaleur rouge le décompose en azote et en oxygène. Il est endothermique (Voir p. 266); il se détruit, avec explosion, sous l'influence de la détonation d'un peu de fulminate de mercure. Par l'étincelle électrique, il donne des acides azoteux et azotique et de l'hypoazotide AzO^2 .

Si l'on fait passer dans du deutoxyde d'azote son demi-volume d'oxygène sec, celui-ci est entièrement absorbé, et le gaz résultant, coloré en rouge brun, est égal au volume du deutoxyde employé. Il s'est transformé en hypoazotide suivant l'équation :

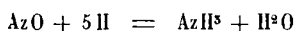


Si le deutoxyde est en excès, il se fait un mélange gazeux, rouge brun, d'acide azoteux, d'hypoazotide et de deutoxyde d'azote, en proportions qui varient avec celles du deutoxyde et de l'oxygène et avec la température. Ce mélange porte le nom de *vapeurs rutilantes*.

Les corps combustibles *bien enflammés* continuent à brûler dans le deutoxyde d'azote. Le phosphore, le charbon, incandescents, s'y con-

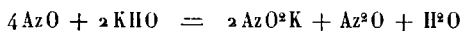
sument avec un vif éclat. Le soufre s'y éteint. Les mélanges d'hydrogène ou d'oxyde de carbone et de deutoxyde d'azote ne s'enflamment pas. Au contraire le cyanogène, le sulfure de carbone, mêlés à ce gaz, brûlent en dégageant une lumière éblouissante.

En présence de la mousse de platine légèrement chauffée et de l'hydrogène, le deutoxyde d'azote donne de l'ammoniaque et de l'eau :



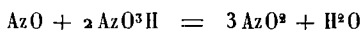
Les métaux alcalins que l'on chauffe dans ce gaz le réduisent avec incandescence en laissant un volume d'azote pour deux volumes de deutoxyde : cette observation suffit pour établir sa composition.

La potasse caustique décompose le deutoxyde d'azote en protoxyde et azotite de potassium :



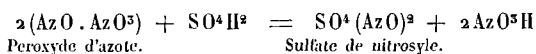
Le deutoxyde d'azote s'unit au sulfate ferreux qu'il colore en brun noir. Cette combinaison, dissociable par la chaleur et l'eau, répond à la formule $(\text{SO}^4\text{Fe})^2\text{AzO}$.

Le gaz AzO s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique qu'il réduit :



Dans cette réaction les vapeurs nitreuses en se dissolvant dans l'acide nitrique en excès, lui communiquent diverses colorations, brunes, jaunes, vertes, suivant la dilution de l'acide.

Le nitrosyle s'unit directement au chlore pour donner le chlorure de nitrosyle AzOCl . On connaît aussi son sulfate qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde d'azote Az^2O^4 qu'on peut considérer comme l'azotate de nitrosyle. On a :



On a dit ailleurs le rôle que joue le deutoxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique.

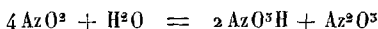
ACIDE AZOTEUX

Anhydride Az^2O^3 — *Acide hydraté* $\text{AzO} \cdot 0\text{H}$

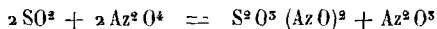
La facilité avec laquelle l'acide azoteux se dédouble en deutoxyde d'azote et vapeur nitreuse, même à basse température, explique que ce corps n'ait pas été encore obtenu à l'état de pureté complète.

L'acide azoteux le plus pur (95 pour 100) se prépare en versant peu à peu par un tube semi-capillaire un volume d'un mélange glacé de un

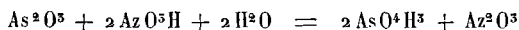
tiers d'eau et deux tiers d'acide nitrique ordinaire, dans une éprouvette contenant un volume d'hypoazotide refroidi dans la glace et le sel (*A. Gautier*). L'hypoazotide se décompose aussitôt en acides azotique et azoteux. Il se fait deux couches : la supérieure, vert-pré, est une solution de vapeurs nitreuses dans l'acide azotique; l'inférieure, bleu verdâtre foncé, est formée surtout d'acide azoteux. On la sépare, et on la distille à 0 degré. Il se condense dans le réfrigérant bien refroidi un liquide bleu qui est de l'acide azoteux impur. Voici quelle est la réaction :



On peut préparer aussi l'acide azoteux en faisant passer dans un matras bien refroidi 4 volumes de nitrosyle AzO et un volume d'oxygène sec. On peut encore l'obtenir par l'action de l'acide sulfureux sur l'hypoazotide :



Si l'on veut faire une solution d'acide azoteux, telle que celle qui est souvent utilisée en chimie organique, on dissout dans l'eau le liquide bleu précédent; ou mieux l'on réduit de l'acide azotique d'une densité de 1,33 par l'acide arsénieux en poudre. On a :



L'acide azoteux est un liquide bleu, bouillant à — 2 degrés, soluble dans l'eau froide. Cette solution, lorsqu'elle est concentrée, se décompose dès qu'elle s'échauffe en donnant de l'acide azotique et du bioxyde d'azote; très étendue. Elle est assez stable. Elle réduit en s'oxydant les sels d'or, de mercure, le permanganate de potasse, et met en liberté l'iode des iodures solubles.

Un papier à la métaphénylène-diamine trempé dans une solution où l'on recherche les nitrites, solution qui a été au préalable additionnée d'acétate d'ammoniaque, se colore très vivement en violet.

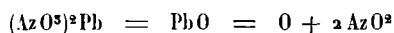
HYPHAZOTIDE : AzO^3 et Az^2O^4

L'hypoazotide, appelée aussi *vapeur nitreuse*, *gaz rutilant*, a été observée depuis qu'on manie l'acide nitrique. Sa composition et ses propriétés ont été établies par Gay-Lussac, Dulong et Péligot.

Préparation. — On a dit que l'on peut obtenir l'hypoazotide par l'union directe du deutoxyde d'azote à la moitié de son volume d'oxygène. Plus généralement on recourt à la décomposition d'un azotate.

Ceux de plomb ou de cuivre sont les plus commodes. On pulvérise l'azotate de plomb et on le sèche exactement dans une capsule de fer

jusqu'à ce qu'il ne décrépité plus et qu'il commence à émettre des vapeurs rouges. On introduit alors ce sel dans une cornue de grès C (fig. 118) et l'on chauffe vers 450 degrés. L'azotate se décompose en hypoazotide, oxygène et oxyde de plomb :



On reçoit le produit qui distille dans un matras R entouré de glace et de sel; l'hypoazotide se condense, tandis que se dégage l'oxygène. On distille la liqueur condensée sur de l'acide phosphorique anhydre pour lui enlever les dernières traces d'eau.

C'est un liquide rouge brun à la température ordinaire, d'une teinte de moins en moins foncée à mesure que sa température s'abaisse; sa densité est de 1,451 vers 0°. Il bout à + 22 degrés et se solidifie à — 9° en cristaux incolores.

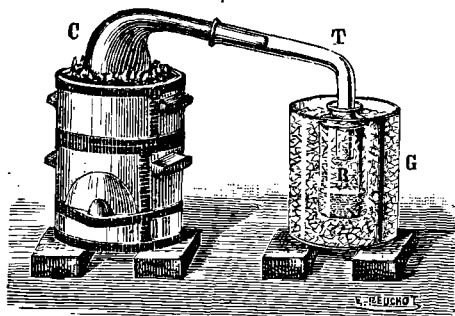


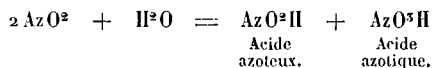
Fig. 118. — Préparation de l'hypoazotide par calcination du nitrate de plomb sec.

Sa densité de vapeur prise par la méthode cryoscopique est de 2,5 à 35 degrés; de 1,92 à 70 degrés, et de 1,60 à 135 degrés. Son poids moléculaire répond à 15 degrés à Az^2O^4 , il n'est plus que moitié, soit Az^2O , à 135 degrés. La coloration du gaz augmente aussi avec la température. La lumière en traversant ses vapeurs donne un spectre formé de nombreuses raies et bandes d'absorption.

Le gaz rutilant se décompose au rouge naissant en deux volumes de protoxyde AzO et un volume d'oxygène.

Il s'unit à l'oxygène sous l'influence de l'effluve et forme de l'acide perazotique AzO^7 (Berthelot). Le chlore, le brome se combinent à lui à température élevée pour donner les chlorure AzO^2Cl , ou bromure d'azotyle.

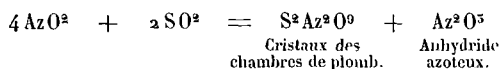
Nous avons dit que l'eau décompose la vapeur nitreuse et produit ainsi de l'acide azoteux et de l'acide azotique :



Les bases alcalines donnent semblablement des azotates et des azotites.

Le potassium, le mercure décomposent vivement l'hypoazotide. Le fer, l'étain, le platine, l'or se conservent inaltérés à son contact. Elle s'unit à certains métaux (cuivre, cobalt, nickel, fer). On connaît Cu^2AzO^2 .

L'acide sulfureux anhydre forme avec l'hypoazotide les cristaux dits des *chambres de plomb* en même temps que de l'anhydride azoteux :



L'acide chlorhydrique sec dirigé dans l'hypoazotide refroidie à -22 degrés produit de l'acide chlorazoteux AzOCl bouillant à -5 degrés et de l'acide chlorazotique ou chlorure de nitrosyle AzO^2Cl . L'hypoazotide peut être considérée elle-même comme l'azotate de nitrosyle AzO.O.AzO^2 .

Mélangée de sulfure de carbone, la vapeur nitreuse forme une liqueur explosible par le choc, extrêmement dangereuse. On en modère les effets en ajoutant au sulfure de carbone divers hydrocarbures. Cette poudre fulminante liquide porte le nom de *panclastite*.

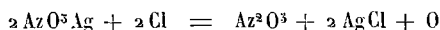
Les vapeurs nitreuses sont un puissant antiseptique.

ACIDE AZOTIQUE

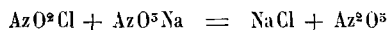
Anhydride Az^2O^3 — *Acide hydraté* $\text{AzO}^2.\text{O.H}$

Anhydride azotique.

Il fut découvert en 1849 par H. Sainte-Claire Deville, qui l'obtint en faisant passer un lent courant de chlore sur de l'azotate d'argent :



Depuis, on l'a préparé en déshydratant l'acide azotique fumant, refroidi dans la glace et le sel, par l'acide phosphorique anhydre. En distillant lentement la masse gélatineuse qui se forme, l'anhydride azotique se condense en cristaux dans des récipients convenables bouchés à l'émeri (*Weber, Berthelot*). MM. Odet et Vignon l'ont aussi obtenu en faisant réagir le chlorure d'azotyle sur les azotates :



C'est un corps fusible à 30° , bouillant à 47° , rapidement décomposable à $+80$ degrés. Il se détruit spontanément en donnant de l'hypoazotide et de l'oxygène.

Acide azotique.

La découverte de ce corps important est attribuée à Geber ⁽¹⁾ : Albert

(1) Geber, de son nom *Djaber al Koufi* ou *Geber de Koufa*, vivait en Perse ou en Arabie vers le milieu du huitième siècle de notre ère. Il semble avoir entrevu les gaz et leur rôle

le Grand et Raymond Lulle au ^{xiii}^e siècle en décrivent presque identiquement la préparation. Ils l'obtenaient en distillant du nitre avec de l'alun et de l'argile ou bien avec du sulfate de cuivre et de l'argile, selon la méthode arabe. On lui donnait le nom d'*esprit de nitre*, d'*eau philosophique*, d'*eau forte*, et l'on n'ignorait pas qu'il permet de séparer l'or de l'argent qu'il dissout. On savait aussi que si l'on additionne cet acide de sel ammoniac, il attaque et dissout l'or et le soufre (*Eau régale*). Mais c'est Cavendish qui entrevit sa composition et Gay-Lussac qui l'établit définitivement.

Préparation. — Dans l'industrie, on prépare l'acide azotique ou nitrique en chauffant dans des chaudières de fonte A (fig. 419) 100 kilo-

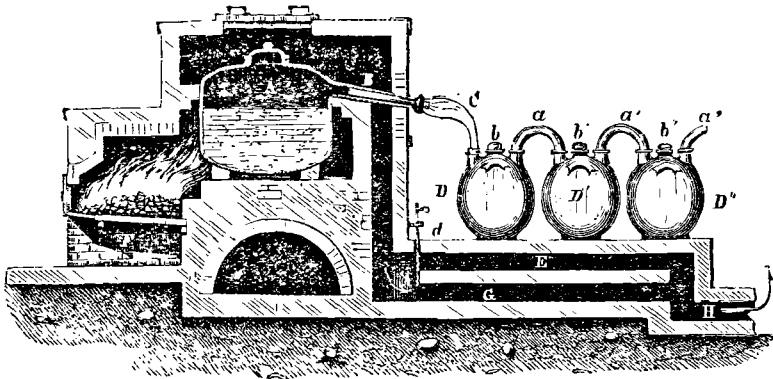


Fig. 419. — Fabrication industrielle de l'acide azotique.

grammes d'azotate de soude du Chili, AzO^5Na , avec 115 kilogrammes d'acide sulfurique à 62 degrés Baumé. Le couvercle luté, on chauffe modérément : les vapeurs s'échappent par une tubulure de grès latérale B; elles vont se condenser dans une série de touries successives DD'D'' où l'on a eu le soin de laisser un peu d'eau qui facilite la condensation des vapeurs. On obtient avec les quantités ci-dessus indiquées 135 kilogrammes d'acide nitrique à 36 degrés Baumé.

On purifie l'acide commercial en le redistillant après addition de un ou deux centièmes d'azotate de plomb qui lui enlève, sous forme de chlorure fixe, l'acide chlorhydrique provenant d'un peu de sel marin contenu dans le nitre du Chili qui a servi à le préparer. Le sel de plomb précipite en même temps à l'état de sulfate insoluble un peu d'acide sulfurique entraîné hors de la fabrication industrielle.

dans les transformations des corps. Il obtenait l'acide nitrique en distillant un mélange de sulfate de cuivre, de salpêtre et d'alun. Il a décrit le sublimé corrosif, le carbonate d'ammoniaque, la pierre infernale, le foie de soufre, etc.

Dans les laboratoires, pour préparer l'acide nitrique pur, on place dans une cornue de verre (fig. 120) poids égaux de nitrate de potasse et

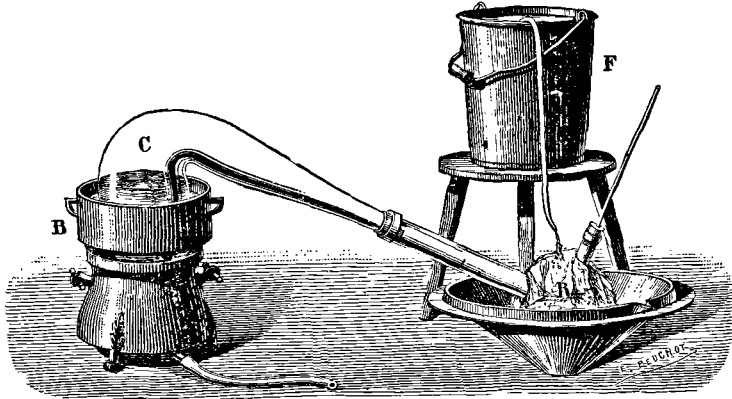
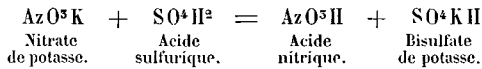


Fig. 120. — Préparation de l'acide nitrique monohydraté dans les laboratoires.

d'acide sulfurique concentré ; celui-ci forme du bisulfate de potasse, et l'acide nitrique mis en liberté distille dès que l'on chauffe. Il reste dans la cornue du bisulfate de potasse. On a :



Au commencement et à la fin de l'opération on voit apparaître quelques vapeurs rutilantes dues à la décomposition d'un peu d'acide nitrique provenant, au début, de l'excès d'acide sulfurique, et à la fin, de l'action trop vive de la chaleur sur les vapeurs nitreuses. L'acide azotique monohydraté ainsi préparé répond à la formule $\text{AzO}^{\text{s}}\text{H}$. C'est l'acide azotique dit *fumant*.

Propriétés physiques. — L'acide azotique monohydraté est un liquide incolore lorsqu'il est pur. L'acide *fumant* du commerce ou des laboratoires est légèrement coloré en jaune par un peu d'hypoazotide. Sa densité est de 1,52. Il émet des vapeurs blanchâtres à froid. Il bout à + 86 degrés et se congèle à — 47 degrés.

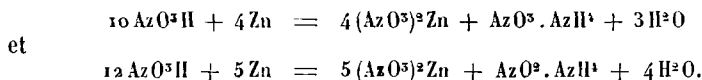
Propriétés chimiques. — L'acide fumant se décompose peu à peu, lorsqu'on le distille plusieurs fois, jusqu'à correspondre à l'hydrate $\text{Az}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}, 4\text{H}^{\text{s}}\text{O}$. Telle est aussi à peu près la composition de l'acide commercial. Réciproquement, si l'on étend d'eau l'acide qui répond à cette composition, il perd d'abord l'eau en excès et revient à la formule $\text{Az}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}, 4\text{H}^{\text{s}}\text{O}$, qui paraît répondre à l'hydrate défini $(\text{AzO}^{\text{s}}\text{H})^{\text{s}}, 3\text{H}^{\text{s}}\text{O}$. Il bout à 123 degrés et possède une densité de 1,42 ou 36 degrés Baumé.

C'est un acide énergique, mais instable. La lumière le décompose, s'il est monohydraté, en hypoazotide qui le colore en jaune et en oxygène. La chaleur agit comme la lumière. A 250 degrés, il se transforme en hypoazotide, oxygène et eau.

L'acide azotique est un oxydant puissant. La plupart des métalloïdes (l'oxygène, le chlore, le brome et l'azote exceptés) ainsi que presque tous les métaux sont attaqués par lui. Le soufre et ses produits inférieurs d'oxydation, le phosphore, l'arsenic, les acides phosphoreux et arsénieux, sont transformés en acides sulfurique, phosphorique, arsénique, etc. Il se détruit en même temps en donnant tantôt des vapeurs nitreuses, tantôt du bioxyde d'azote, tantôt du protoxyde d'azote et même de l'azote libre, suivant la nature des corps oxydables et leurs proportions.

L'hydrogène transforme l'acide nitrique en ammoniacque sous l'influence de la mousse de platine ou lorsqu'il se produit à l'état naissant au contact de cet acide.

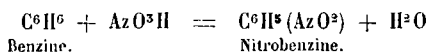
La plupart des métaux réduisent l'acide nitrique, mais avec des résultats fort divers. Le zinc, l'étain s'y dissolvent sans dégager de gaz; il se fait ainsi de l'azotate, de l'azotite et de l'hypoazotide d'ammoniacque :



D'autres métaux, tels que le cuivre, le mercure, l'argent, dégagent du bioxyde d'azote mêlé d'un peu de protoxyde et passent à l'état de nitrates. Ces trois métaux ne sont attaqués que si l'acide contient un peu de vapeurs nitreuses. L'or, le platine, le palladium sont sans action sur lui. L'acide nitrique le plus concentré n'est détruit à froid que par les métaux alcalins et le zinc. Les autres métaux deviennent *passifs* à son contact. Ainsi le fer trempé dans l'acide fumant non seulement ne décompose plus cet acide, mais n'agit même pas sur l'acide ordinaire qu'il détruisait auparavant. Le simple contact d'un peu de cuivre détermine alors l'attaque de l'acier par le fer et fait disparaître l'état passif.

L'acide chlorhydrique forme avec l'acide nitrique de l'eau régale qu'on étudiera plus loin.

L'acide azotique oxyde et détruit beaucoup de matières organiques : l'indigo est transformé en isatine; la laine, le phénol, etc., donnent de l'acide picrique; le sucre, de l'acide saccharique et oxalique. Il sert souvent à substituer dans les corps organiques l'hypoazotide à l'hydrogène et à produire ainsi des corps nitrés :



L'acide nitrique est monobasique. Tous les azotates sont solubles dans l'eau, à l'exception de l'azotate de cinchonamine.

Caractères de l'acide nitrique. — Il suffit d'évaporer une goutte ou deux de sulfaté d'indigo avec la liqueur qu'on soupçonne contenir un peu de cet acide, pour voir la teinte bleue de la solution disparaître peu à peu ;

Il donne avec le sulfate ferreux une coloration brune qui passe au rose ou au rouge en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré ;

Si l'on immerge quelques brins de laine dans de l'acide azotique étendu, puis qu'on sèche à 100 degrés, il se produit une coloration jaune (*acide picrique*) que l'ammoniaque fait passer à l'orangé ;

Si l'on évapore, après l'avoir neutralisée par la potasse, une solution contenant de l'acide nitrique, et si l'on ajoute alors un peu d'acide sulfurique et un cristal de brucine, il se produit une coloration rouge avec les plus petites traces d'acide nitrique ;

Une base organique extraite des *Remigia*, la *cinchonamine*, précipite l'acide nitrique, ou les nitrates acidulés, à l'état de nitrate de cinchonamine presque insoluble (*Arnaud*) ;

Si l'on évapore dans une capsule 25 centimètres cubes d'une eau où l'on soupçonne la présence d'un nitrate et si l'on ajoute une ou deux gouttes d'une solution de sulfate de diphénylamine dans l'acide sulfurique pur et bouilli, on obtient une coloration bleue, qui permet de reconnaître moins de $\frac{1}{1000}$ de milligramme de nitre ou d'acide nitrique.

Applications de l'acide nitrique. — On consomme de grandes quantités d'acide nitrique pour produire la dynamite, le fulmicoton, la panclastite, la mélinite, l'acide picrique ; pour fabriquer l'acide sulfurique ; préparer les azotates d'argent, de cuivre, de mercure, de plomb, la nitrobenzine, l'aniline. Le dérochage des métaux, l'affinage de l'or, la gravure sur cuivre en dépensent aussi beaucoup. La gravure dite à l'eau-forte s'obtient en couvrant des plaques de cuivre avec un vernis à la cire sur lequel on grave au burin les parties qui doivent rester en creux sur le métal qu'on attaque ensuite à l'acide nitrique ; la gravure obtenue, on enlève le vernis avec de l'alcool ou de l'essence. Il ne reste plus qu'à passer l'encre sur le dessin gravé en creux et à tirer à la presse d'imprimerie.

ANHYDRIDE PERAZOTIQUE : AzO^2

Ce corps, entrevu par MM. Berthelot, Hautefeuille et Chappuis, résulte de l'action de l'effluve sur l'oxygène sec mêlé d'azote. Il est incolore. Son spectre présente des raies fines très noires dans le rouge, l'orangé et le vert.

Il se décompose lentement en donnant de l'acide nitrique anhydre, du peroxyde AzO^2 et de l'oxygène. A 23 degrés au-dessous de zéro il se condense en une poudre cristalline très volatile.

CHLOROXYDES D'AZOTE. — EAU RÉGALE

Les chloroxydes d'azote se rattachent aux anhydrides oxygénés précédents. Ils peuvent être considérés comme en dérivant, grâce au remplacement d'une partie de leur oxygène par une quantité équivalente de chlore. On connaît :

<i>L'acide chlorazoteux</i>	$AzOCl$.
<i>L'acide hypochlorazotique</i>	$AzOCl^2$.
<i>L'acide chlorazotique ou chlorure d'azote</i>	AzO^2Cl .

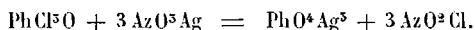
Les deux premiers s'obtiennent en chauffant un mélange de un volume d'acide nitrique et de quatre volumes d'acide chlorhydrique ; ce mélange constitue l'eau régale.

L'acide chlorazoteux ou *chlorure de nitrosyle* $AzOCl$ est un gaz jaune orange, condensable à -8 degrés en un liquide rougeâtre. Il se forme facilement par l'action du sel marin sur le sulfate de nitrosyle (voir p. 271).

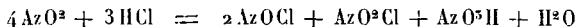
Il se produit aussi par l'action directe du chlore sur le bioxyde d'azote. L'eau froide ne paraît pas le décomposer. Il bout à $+2$ degrés.

L'acide hypochlorazotique $AzOCl^2$ est aussi un gaz jaune, condensable à -7 degrés en un liquide rouge et fumant. Les alcalis le décomposent en formant des chlorures, nitrates et nitrites.

L'acide chlorazotique AzO^2Cl s'obtient par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les azotates d'argent ou de plomb :



Ce corps se forme encore, en même temps que les acides chlorazoteux et azotique, lorsque le gaz chlorhydrique sec agit sur l'hypoazotide :



C'est un liquide qui bout à $+5$ degrés.

L'eau régale, qui contient les deux premiers chloroxydes, sert dans les arts à dissoudre l'or, le platine, et quelques autres métaux précieux.

CHLORURE D'AZOTE : $AzCl^3$

Dulong, qui découvrit ce corps redoutable en 1812, fut deux fois victime de ses dangereuses explosions.

On l'obtient en faisant réagir le chlore vers 30 degrés sur une solution concentrée de sel ammoniac. On peut le préparer en petit, sans danger, en renversant une cloche Cl remplie de chlore sur une assiette de

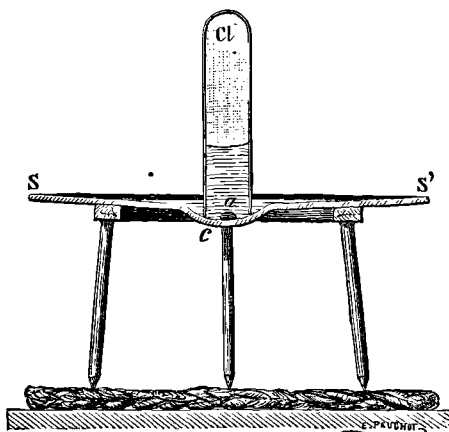
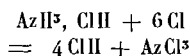


Fig. 121.

Préparation extemporanée du chlorure d'azote.
Coupe de l'appareil. L'assiette de plomb sur laquelle repose l'éprouvette est posée sur une couronne de bois évidée portée sur trois pieds.

plomb SS' pleine d'une solution concentrée de sel ammoniac (fig. 121). Le chlore est rapidement absorbé, et il se forme des gouttelettes *a* de chlorure d'azote qui gagnent le fond de la capsule de plomb. On décante sous l'eau et on lave ces gouttes huileuses avec précaution. Ce corps se produit suivant l'équation :



On peut le produire aussi par électrolyse d'une solution de sel ammoniac.

C'est une huile jaune, d'une densité de 1,65, distillable à 71 degrés, mais détonant à 96 degrés avec une extrême violence et une force brisante considérable. Le contact du phosphore, du caoutchouc, de l'huile de térébenthine, de l'arsenic, de l'ammoniaque, de la potasse concentrée, du bioxyde d'azote, etc., la fait explosionner. On peut faire détoner ce corps sans danger en en chauffant un peu sur une feuille de papier qu'on en imprègne.

Le chlorure d'azote est formé avec *absorption* de près de 50 calories par molécule. On conçoit donc son explosibilité.

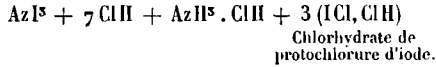
IODURES ET IODHYDRURES D'AZOTE

Il paraît en exister trois : AzII^{I} , AzIII^{I} et AzI^{I} .

On prépare presque toujours l'iodure d'azote en versant de l'ammoniaque en excès sur de l'iode en poudre. Au bout de 30 minutes on ajoute de l'eau, on lave *exactement* à l'eau froide et on laisse sécher à l'ombre sur des doubles de papier Joseph. Dès que l'iodure est sec, le moindre frottement le fait détoner, surtout s'il est mal lavé.

L'iodure d'azote se décompose peu à peu au contact de l'eau et à la lumière en dégageant de l'azote et donnant de l'iode libre. Les alcalis le détruisent rapidement.

L'acide chlorhydrique le dédouble suivant l'équation :



L'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le chlorhydrate de protochlorure d'iode, etc., le réduisent en donnant de l'ammoniaque et de l'acide iodhydrique.

SULFURE D'AZOTE : AzS

C'est un corps cristallisable en prismes transparents jaunes, qu'on obtient en faisant passer un courant d'ammoniaque dans une solution de chlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone. Il se sublime vers 135 degrés et fait explosion à 160 degrés ou par le choc. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le sulfure de carbone.

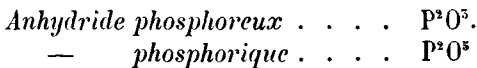
VINGT-DEUXIÈME LEÇON

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE,
CHLORURES, BROMURES ET OXYCHLORURES DE PHOSPHORE

En s'unissant à l'oxygène, le phosphore donne naissance aux deux *anhydrides* $\text{P}^2\text{O}^{\text{s}}$ et $\text{P}^2\text{O}^{\text{t}}$, dont les hydrates sont l'*acide phosphoreux* $\frac{\text{P}^2\text{O}^{\text{s}}, 3\text{H}^2\text{O}}{2}$ ou $\text{PO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ et l'*acide phosphorique* $\frac{\text{P}^2\text{O}^{\text{s}}, 3\text{H}^2\text{O}}{2}$ ou $\text{PO}^{\text{t}}\text{H}^{\text{s}}$.

On connaît un acide intermédiaire, appelé par Dulong *acide phosphatique*, resté longtemps méconnu et nié, mais qui a été retrouvé, et nommé depuis *acide hypophosphorique*. Il répond à l'union de l'*anhydride* inconnu $\text{P}^2\text{O}^{\text{t}}$ à 2 molécules d'eau, soit $\text{P}^2\text{O}^{\text{t}}, 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{P}^2\text{O}^{\text{t}}\text{H}^{\text{t}}$. Il existe encore un autre acide, qui se forme indirectement, l'acide hypophosphoreux $\text{PO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$, moins oxygéné que l'acide phosphoreux. Enfin il convient de signaler, pour être complet, deux *anhydrides partiels* de l'acide phosphorique : l'*acide pyrophosphorique* $\text{P}^2\text{O}^{\text{s}}, 3\text{H}^2\text{O} - \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{P}^2\text{O}^{\text{t}}\text{H}^{\text{t}}$ et l'*acide métaphosphorique* $\text{P}^2\text{O}^{\text{s}}, 3\text{H}^2\text{O} - 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{P}^2\text{O}^{\text{t}}\text{H}^{\text{s}}$, qu'on peut écrire plus simplement $\text{PO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$.

Voici donc le nom et la constitution des divers composés oxygénés du phosphore :



<i>Acide hypophosphoreux</i>	PO^2H^3 ou $(\text{PH}^2\text{O})\text{OH}$.
— <i>phosphoreux</i>	PO^3H^3 ou $(\text{PHO})''(\text{OH})^2$.
— <i>hypophosphorique</i>	$\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$.
— <i>phosphorique</i>	PO^4H^5 ou $(\text{PO})'''(\text{OH})^5$.

L'acide hypophosphorique est un acide phosphoreux-phosphorique $(\text{PHO})\text{OH} \cdot \text{O} \cdot (\text{PO})(\text{OH})^2$.

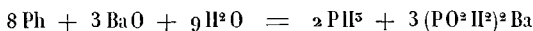
OXYDE DE PHOSPHORE

On a décrit un oxyde de phosphore P^4O qu'on obtient en chauffant à 100 degrés l'oxychlorure de phosphore avec du zinc ou de l'aluminium, ou en exposant à l'air humide une solution de phosphore dans le trichlorure PCl^3 . Il se forme ainsi des croûtes cristallines jaunes qui, traitées par l'eau, laissent l'hydrate $\text{P}^4\text{O}, 2\text{H}^2\text{O}$. Il devient anhydre et rouge dans le vide à 25 degrés.

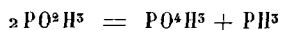
On a obtenu l'oxyde P^2O^4 correspondant à l'hypoazotide Az^2O^4 en sublimant dans le vide le produit de la combustion sans flamme du phosphore dans l'air sec. Il est en cristaux transparents, très déliquescents, donnant par l'eau un mélange d'acides phosphoreux et orthophosphorique.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX : PO^2H^3

On a dit (p. 261) qu'en faisant bouillir du phosphore avec de la potasse, de la chaux ou de la baryte, il se dégage de l'hydrogène phosphoré et il se fait des hypophosphites. Celui de baryte se produit par la réaction :

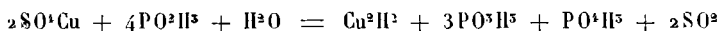


Il permet d'obtenir aisément l'acide hypophosphoreux. Ce sel $(\text{PO}^2\text{H}^2)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ est soluble, cristallise et se purifie facilement. On le dissout dans l'eau et on le décompose par l'acide sulfurique monohydraté étendu ; on sépare le sulfate de baryte qui se forme, on évapore la liqueur au 10^e, avec précaution, dans le platine, et l'on concentre jusqu'à ce que le thermomètre marque 134 degrés : l'acide sirupeux se prend bientôt, vers 0 degré, en une masse cristalline de feuillettes fusibles à + 17^o,4, facilement surfusibles. Dans ce dernier cas, il forme un liquide sirupeux, fortement acide, que la chaleur décompose facilement en acide phosphorique et hydrogène phosphoré :



Cet acide est très avide d'oxygène. Il s'oxyde à l'air, réduit les sels d'or, d'argent et de mercure et décolore le permanganate de potasse,

caractères qui sont communs à l'acide phosphoreux. Mais, plus réducteur que ce dernier, l'acide hypophosphoreux détruit à chaud l'acide sulfurique dont il précipite le soufre, et donne avec le sulfate de cuivre, à 60 degrés, de l'hydrure brun de cuivre Cu^2H^2 (*Wurtz*) :



La chaleur modérée décompose l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique et hydrogène phosphoré pur.

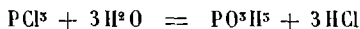
L'acide hypophosphoreux est *monobasique*. Un seul de ses trois atomes d'hydrogène est remplaçable par un métal monatomique. L'hypophosphite de potassium s'écrira donc $(\text{PO}^3\text{H}^2)\text{K}$.

ACIDE PHOSPHOREUX

Anhydride P^2O^3 ou P^4O^6 . — *Acide phosphoreux* PO^3H^3

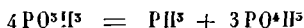
L'*anhydride phosphoreux* P^4O^6 s'obtient en faisant lentement passer de l'air bien sec sur du phosphore très légèrement chauffé contenu dans une nacelle placée dans un tube de verre refroidi lui-même par un courant d'eau à 50 degrés. On peut l'obtenir à l'état cristallin en brûlant le phosphore dans des conditions où il ne puisse s'échauffer au delà de 80 à 100 degrés, ou comme le fait M. Thorpe, dans un rapide courant d'air qui entraîne l'oxyde sans lui laisser le temps, en s'échauffant, de s'oxyder davantage. Il se forme ainsi des flocons combustibles, répondant à la formule P^4O^6 . C'est une neige blanche qui fond à 22°,5 et bout à 173 degrés; elle possède l'odeur du phosphore. Ce corps s'altère vers 210 degrés et donne l'oxyde P^2O^4 et du phosphore. La lumière le décompose sensiblement. Il se dissout lentement dans l'eau. Il s'unit au chlore et au soufre (*Thorpe*).

Acide phosphoreux. — On peut obtenir l'acide phosphoreux proprement dit, ou *hydraté*, en décomposant par l'eau à froid le trichlorure de phosphore : on place du phosphore au fond d'une éprouvette remplie d'eau, et l'on fait à sa surface arriver un courant continu de chlore. Il se produit du trichlorure PCl^3 que l'eau décompose à mesure en donnant des acides phosphoreux et chlorhydrique qui se dissolvent :



Quand tout le phosphore a disparu, on chasse l'acide chlorhydrique par ébullition et l'acide phosphoreux cristallise par évaporation lente. Il fond à 70 degrés.

Lorsqu'on chauffe l'acide phosphoreux, il fond d'abord, puis se détruit en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique :



C'est un corps essentiellement oxydable. Il réduit les sels d'argent, d'or et de mercure, *mais non ceux de cuivre*. Avec l'acide sulfurique, il dégage de l'acide sulfureux et un peu d'hydrogène sulfuré. En présence de l'hydrogène naissant (zinc et acide sulfurique) il donne de l'hydrogène phosphoré. On utilise cette réaction pour la recherche toxicologique du phosphore.

L'acide phosphoreux est *bibasique*. Il n'échange que deux de ses trois atomes d'hydrogène contre deux atomes de métaux monatomiques. Les formules des phosphites sont donc :



Ces sels sont précipités par l'eau de chaux. Ils réduisent, lorsqu'on chauffe, les sels d'argent.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE : $\text{P}^{\text{O}^{\text{I}}}\text{H}^4$

L'oxydation lente du phosphore à l'air humide donne naissance à un acide auquel Dulong donna le nom d'*acide phosphatique*. Il fut depuis longtemps confondu avec un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique qui se forment en effet en même temps que lui, mais son existence a été mise hors de doute par Salzer, qui l'a nommé *acide hypophosphorique*. Voici comment cet auteur le prépare.

Le produit de l'oxydation lente du phosphore à l'air humide est saturé à chaud par de l'acétate de soude. L'hypophosphate acide de soude, peu soluble, cristallise par refroidissement. On sépare ce sel, on le purifie, et on le précipite par l'acétate de plomb. On décompose enfin par l'hydrogène sulfuré l'hypophosphate de plomb mis en suspension dans l'eau. En concentrant cette solution dans le vide, l'acide ne tarde pas à former un hydrate cristallisé.

L'acide hypophosphorique est inodore et d'un goût franc non alliacé. Ses solutions ne s'oxydent pas à l'air. Elles précipitent le nitrate d'argent en blanc, mais ne le réduisent pas à chaud. Elles ne réduisent ni les sels d'or, ni ceux du mercure. Le molybdate d'ammoniaque ne les précipite pas.

Les cristaux d'acide hypophosphorique dont on vient de parler correspondent exactement à la formule $\text{P}^{\text{O}^{\text{I}}}\text{H}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, ils fondent à $62^{\circ}, 5$. Dans le vide ils perdent de l'eau, se liquéfient et se transforment en une poudre cristalline répondant exactement à l'hydrate normal $\text{P}^{\text{O}^{\text{I}}}\text{H}^4$. Vers 70 degrés ce corps se dédouble en un mélange d'acide phosphoreux et métaphosphorique. Dans d'autres conditions l'hydrate $\text{P}^{\text{O}^{\text{I}}}\text{H}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ se dissocie en acide phosphorique et acide phosphoreux (*Joly*).

On connaît divers hypophosphates de soude : les plus faciles à prépa-

rer sont l'hypophosphate disodique $P^2O^6H^2Na^2, 4H^2O$ et l'hypophosphate trisodique $P^2O^6HNa^3, 9H^2O$.

ACIDES PHOSPHORIQUES

Anhydride P^2O^5 . — *Acides hydratés* P^2O^5, nH^2O

Anhydride phosphorique P^2O^5

L'anhydride phosphorique se produit chaque fois que le phosphore brûle avec incandescence dans l'air ou dans l'oxygène sec.

On peut le préparer dans une cloche à large douille (fig. 122) rodée sur une plaque de cristal. A

travers la tubulure supérieure passe un tube de porcelaine T à l'extrémité inférieure duquel est suspendue une petite capsule C. Par les tubes latéraux e et e, l'air sec vient d'un côté, les gaz excédants sortent de l'autre. En débouchant le tube T on fait tomber dans la capsule un morceau de phosphore que l'on enflamme avec une tige de fer chaude, on ferme T et l'on fait circuler l'air sec dans la cloche. L'acide phosphorique anhydre se produit,

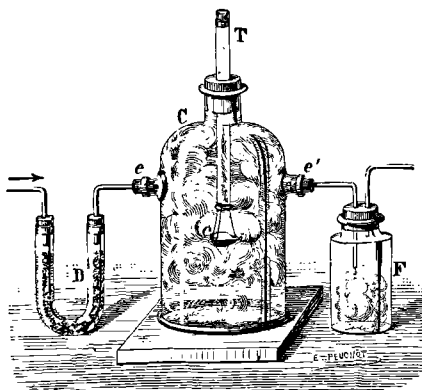


Fig. 122. — Préparation, au laboratoire, de l'anhydride phosphorique.

tapisse les parois et tombe sur la plaque de cristal. On continue l'opération en ouvrant de temps à autre avec précaution le tube T et laissant tomber par le haut un fragment de phosphore sec. Quand on veut recueillir l'anhydride phosphorique qui s'est produit, on ferme les tubulures ee, on enlève le tube T et son bouchon, et l'on met à sa place le goulot d'un flacon, rodé à l'émeri, à large ouverture. On n'a plus alors qu'à renverser tout l'appareil sans enlever la plaque de cristal : l'anhydride tombe dans le flacon, que l'on bouche soigneusement.

L'anhydride phosphorique paraît exister sous divers états, cristallisé, ou vitreux et amorphe. Ce dernier est le plus commun.

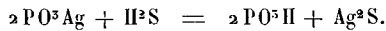
C'est un corps blanc neigeux, fusible au rouge, se volatilissant lentement au blanc. Il est très avide d'eau et attire l'humidité de l'air et des autres gaz. C'est le corps *desséchant* par excellence.

En s'unissant à un excès d'eau, la molécule P^2O^5 produit $57^{cal},4$. On s'explique donc le sifflement qu'on entend lorsqu'on le jette dans l'eau,

sifflement qui rappelle celui du fer rouge qu'on éteint. Chauffé à haute température avec du charbon, l'anhydride phosphorique donne du phosphore et de l'oxyde de carbone.

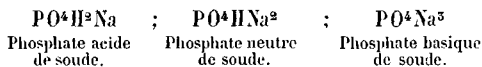
Acides phosphoriques.

Dissous dans l'eau, l'anhydride phosphorique P^2O^5 s'unit d'abord à froid à une molécule H^2O et forme l'acide $\frac{P^2O^5, H^2O}{2}$ ou PO^3H (*acide métaphosphorique*), acide qui donne naissance à des sels spéciaux, les *métaphosphates* : tels sont PO^3Na ou PO^3Ag . Le métaphosphate d'argent, traité par l'acide sulfhydrique, laisse l'acide métaphosphorique PO^3H en liberté :

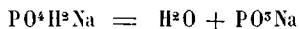


Conservée longtemps ou portée à l'ébullition durant quelques heures, la solution de cet acide, que caractérisent ses propriétés de coaguler l'albumine, et de précipiter en blanc le nitrate d'argent après saturation par les alcalis, perd ces deux propriétés et se transforme en absorbant encore de l'eau en un acide nouveau, l'*acide phosphorique normal* répondant à la formule $\frac{P^2O^5, 3H^2O}{2}$ ou PO^4H^5 . Cet acide ne précipite plus l'albumine, et donne, après saturation, un précipité jaune et non plus blanc, par l'azotate d'argent. De ce sel on peut, par l'hydrogène sulfuré ou l'acide chlorhydrique, enlever l'argent à l'état de sulfure ou de chlorure, et mettre l'acide en liberté.

Cet *acide phosphorique normal* est remarquable par sa propriété de former avec les bases trois séries de sels. En effet, dans la plus petite quantité moléculaire d'acide phosphorique, celle qui contient 31 de phosphore ou le poids atomique de ce métalloïde, existent trois atomes d'hydrogène pouvant être *successivement* remplacés par trois atomes d'un métal monovalent. On peut, en effet, obtenir avec cet acide PO^4H^5 les trois phosphates de soude suivants :



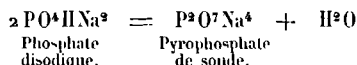
Si l'on calcine à une température suffisamment élevée le premier de ces phosphates PO^4H^3Na , il perd une molécule d'eau et il reste un sel correspondant à la formule PO^3Na . L'on a en effet :



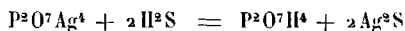
Le sel PO^3Na ainsi produit n'est autre que le *métaphosphate de soude*.

Il répond à l'acide monobasique PO^3H dont il a été question plus haut (p. 286) et que nous avons vu directement dériver de l'anhydride phosphorique dont il constitue le premier hydrate.

Si l'on calcine le second phosphate de soude $\text{PO}^2\text{Na}^2\text{H}$, ou phosphate disodique, une molécule d'eau se produira cette fois aux dépens de deux molécules de ce sel et il restera le sel de soude d'un nouvel acide, l'*acide pyrophosphorique* :



Les solutions de ce *pyrophosphate de soude* précipitent en blanc le nitrate d'argent. Délayé dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, le pyrophosphate d'argent donne l'acide pyrophosphorique correspondant :



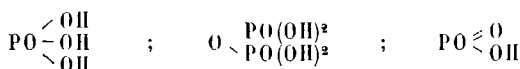
D'après ce qui vient d'être dit, on voit donc qu'il existe trois acides phosphoriques distincts :

a. L'*acide métaphosphorique* PO^3H , acide monobasique. Il précipite l'albumine à froid. Les métaphosphates précipitent en blanc les sels d'argent.

b. L'*acide pyrophosphorique* $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$, acide tétrabasique. Il ne précipite pas l'albumine; ses sels précipitent en blanc ceux d'argent.

c. L'*acide phosphorique normal* PO^4H^5 , acide tribasique. Il ne précipite pas l'albumine, et ses sels précipitent en jaune ceux d'argent.

On donne à ces trois acides la constitution suivante :



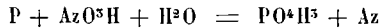
Acide orthophosphorique. Acide pyrophosphorique. Acide métaphosphorique.

Acide phosphorique ordinaire ou normal. — PO^4H^5 ou $\text{P}^{\text{O}}(\text{OH})^5$.

Préparation. — Dans les laboratoires on l'obtient en oxydant le phosphore par dix à douze parties d'acide nitrique d'une densité de 1,2, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est placé dans une cornue de verre non tubulée à col rodé continué par un tube de verre incliné vers la cornue, tube qui sert à condenser sans cesse l'acide qu'entraîne la réaction et à le renvoyer au phosphore qu'il s'agit d'oxyder. Dès que la réaction est établie, il se dégage de l'azote et divers composés oxygénés de ce métalloïde, et il se fait un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique qui tend à se transformer peu à peu totalement en acide phosphorique; on ajoute à la fin de l'acide nitrique

concentré pour terminer l'oxydation. Lorsque tout le phosphore a disparu, et qu'il ne se fait plus sensiblement de bioxyde d'azote, on chasse l'excès d'acide azotique par distillation, puis en chauffant le résidu dans une capsule de platine sans dépasser jamais 160 degrés, sinon on produirait par déshydratation un peu d'acide pyrophosphorique.

La réaction principale qui donne ainsi naissance à l'acide phosphorique normal est la suivante :



L'acide phosphorique se forme aussi en décomposant le perchlorure de phosphore par l'eau ; il suffit d'évaporer pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est produit en même temps.

Dans l'industrie, on retire l'acide phosphorique du phosphate de chaux des os. Pour cela, la poudre d'os calcinés est arrosée d'acide chlorhydrique étendu jusqu'à dissolution : la liqueur décantée est traitée par du sulfate de soude anhydre. Il se fait par double décomposition du sulfate de chaux insoluble et du phosphate de soude ; on filtre, et l'on précipite par le chlorure de baryum. Le phosphate barytique insoluble qui se produit est lavé, et décomposé par la quantité théorique correspondante d'acide sulfurique. Il ne reste plus qu'à filtrer et évaporer pour obtenir l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique ordinaire demeure longtemps sirupeux après concentration de ses solutions ; mais peu à peu il cristallise en prismes droits à base rhombe, fusibles à 41°,7 et correspondant à la formule PO^*H^5 ou $P^2O^5, 3H^2O$. Ces cristaux sont fortement acides, déliquescents, très solubles dans l'eau. Vers 180 ou 200 degrés, ils perdent lentement de l'eau ; ils se déshydratent complètement à 215 degrés et se transforment alors en acide pyrophosphorique :



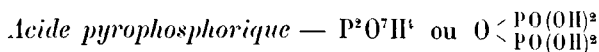
L'acide pyrophosphorique formé donne à son tour naissance à l'acide métaphosphorique si l'on continue à chauffer jusqu'au rouge. Le produit devient alors vitreux en se refroidissant.

Les trois phosphates mono, di et trimétalliques, que forme successivement l'acide phosphorique normal en s'unissant aux alcalis, ont fait avec raison considérer cet acide, depuis Graham, comme tribasique, c'est-à-dire comme équivalent à 3 molécules d'un acide monobasique, chlorhydrique ou azotique par exemple, condensées en une seule molécule.

Toutefois M. Berthelot a fait voir que les substitutions successives du même métal aux 3 atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique ordinaire ne produisent pas chacune les mêmes quantités de chaleur. Le premier atome d'hydrogène remplacé dégage autant de chaleur que le

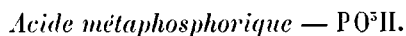
ferait l'union de la même base aux acides minéraux les plus énergiques; le second dégage une quantité de chaleur comparable à celle qui apparaît dans la combinaison de la soude aux acides faibles, borique ou acétique par exemple; le troisième ne produit pas plus de chaleur que lorsqu'on unit une molécule de soude aux phénols ou aux alcools monovalents.

Les phosphates alcalins à un atome de métal sont faiblement acides; les bimétalliques légèrement alcalins; les trimétalliques fortement alcalins au tournesol. La neutralisation de l'acide phosphorique en solution prise au moyen du tournesol est atteinte par 1^{mol},5 de soude. Avec l'hélianthine que colorent en rose les acides, une seule molécule suffit; il en faut deux avec la phénol-phtaléine colorable en violet par un excès de base.

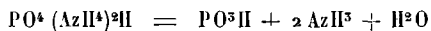


Nous avons indiqué déjà (p. 286) deux procédés pour obtenir cet acide. Le plus pratique consiste à calciner au rouge le phosphate de soude ordinaire $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, à reprendre par l'eau le pyrophosphate formé $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, à le précipiter par l'acétate de plomb, à décomposer par l'hydrogène sulfuré ce pyrophosphate en suspension dans l'eau et à concentrer enfin sa solution dans le vide. On peut obtenir ainsi l'acide $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ cristallisé. On a déjà donné (p. 287) les caractères distinctifs de cet acide.

Les pyrophosphates sont vénéneux. Ils agissent comme poisons musculaires: 5 grammes de pyrophosphate de soude suffisent pour tuer un chien. Toutefois, à petite dose, on emploie en médecine le pyrophosphate de fer et de soude.



On a vu qu'il suffit de calciner au rouge l'acide phosphorique ordinaire pour obtenir l'acide métaphosphorique. On peut aussi le préparer en détruisant par la chaleur le phosphate neutre d'ammoniaque:

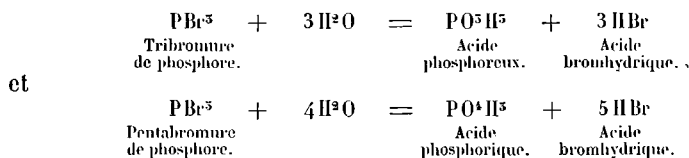


L'acide métaphosphorique, dont on a donné (p. 287) les caractères différentiels principaux, est soluble dans l'eau, hygroscopique, vitreux, indécomposable au rouge qui le volatilise lentement. Il est monobasique et répond par sa constitution à l'acide azotique AzO^3H . Il paraît apte à se polymériser et à former ainsi divers polymétaphosphates. L'acide lui-même répondrait après calcination au polymère $(\text{PO}^3\text{H})^6$.

En présence de l'eau, surtout à chaud, cet acide se transforme lentement en acide pyrophosphorique et acide phosphorique ordinaire.

CHLORURES ET OXYCHLORURES DE PHOSPHORE

Le phosphore s'unit directement au chlore et donne le trichlorure PCl^3 et le pentachlorure PCl^5 . Il existe des bromures correspondants PBr^3 et PBr^5 . On connaît enfin un biiodure de phosphore PI^3 et un triiodure PI^5 . Tous ces corps se forment directement; tous ont des propriétés analogues; tous se décomposent par un excès d'eau d'après des réactions analogues à celles que j'inscris ici :



On connaît aussi les oxychlorures et oxybromures de phosphore PCl^3O et PBr^3O .

Trichlorure de phosphore — PCl^3 .

Il a été découvert par Gay-Lussac. On l'obtient en faisant arriver un courant de chlore sec sur du phosphore fondu placé dans une cornue

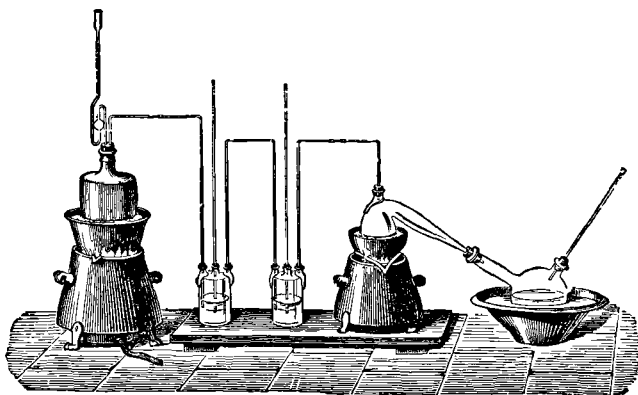
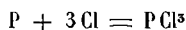


Fig. 123. — Préparation du chlorure de phosphore.

munie d'un récipient refroidi (fig. 123). Le protochlorure distille à mesure. Il se forme d'après l'équation :



On le purifie ensuite par rectification sur un peu de phosphore en excès. C'est un liquide incolore, d'odeur pénétrante, d'une densité de 1,61,

bouillant à 73 degrés. Sa densité de vapeur est de 4,74. Il est soluble dans le sulfure de carbone et la benzine. Il dissout un peu le phosphore.

Il se décompose au contact de l'eau froide en formant des acides phosphoreux et chlorhydrique suivant l'équation donnée à propos de l'acide phosphoreux. Aussi, exposé à l'air humide il fume et se détruit.

Il peut s'unir directement à l'oxygène et au soufre à 130 degrés pour produire les oxy- et sulfochlorures, PCl^5O et PCl^5S , au chlore pour former PCl^5 . Il décompose l'hydrogène phosphoré avec dépôt de phosphore.

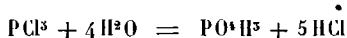
Le trichlorure de phosphore tend à enlever le groupe OH et à le remplacer par Cl dans tous les corps qui contiennent de l'eau en puissance.

Perchlorure de phosphore — PCl^5 .

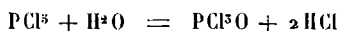
On obtient ce perchlorure en soumettant le phosphore, ou le protochlorure qui en provient, à l'action d'un excès de chlore. Il suffit de faire arriver ce dernier gaz dans un ballon refroidi contenant le protochlorure, dont on renouvelle les surfaces par agitation. Quand le chlore n'est plus absorbé, on en chasse l'excès par de l'acide carbonique sec.

Le perchlorure PCl^5 est un corps cristallisé, blanc ou blanc jaunâtre, d'odeur suffocante; ses vapeurs irritent les yeux et les bronches. Il se volatilise en partie vers 100 degrés et distille à 148°, mais en se dissociant partiellement en chlore et protochlorure. Il est soluble dans le trichlorure de phosphore et dans le sulfure de carbone.

Sous l'influence de l'eau en excès il donne de l'acide phosphorique :

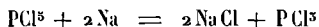


Exposé à l'humidité de l'air ce corps se transforme en oxychlorure de phosphore (*Wurtz*) :



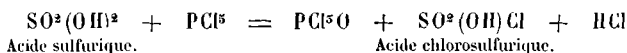
L'hydrogène sulfuré le transforme d'abord en chlorosulfure PSCl^5 , puis en sulfure P^2S^5 .

Beaucoup de métaux éliminent d'abord du pentachlorure de phosphore les deux atomes de chlore surnuméraires :

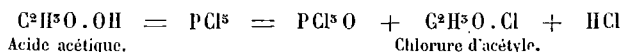


ils se transforment ensuite en phosphures. L'aluminium donne même avec lui du phosphore libre.

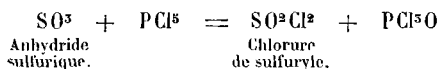
En agissant sur les acides hydratés, minéraux ou organiques, le perchlorure de phosphore donne naissance à des chlorures acides :



ou :



Il peut transformer aussi les acides anhydres en chlorures acides :

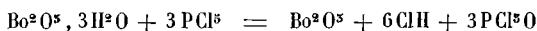


Chauffé avec le sel ammoniac il donne du chlorazoture de phosphore $\text{AzP}=\text{Cl}^2$ et du *phospham* ($\text{AzP}=\text{AzII}$)³.

Oxychlorures de phosphore.

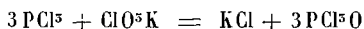
Oxychlorure PCl^5O . — On vient de voir que cet oxychlorure se forme en diverses circonstances grâce à l'action du perchlore de phosphore sur l'eau ou sur les corps qui la contiennent virtuellement.

On peut l'obtenir aisément en distillant le perchlore de phosphore avec les acides oxalique ou borique cristallisés :



M. Riban a obtenu cet oxychlorure en faisant passer sur du noir d'os bien sec et légèrement chauffé, un mélange de chlore et d'oxyde de carbone.

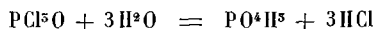
Une expérience brillante permet de démontrer la constitution et la composition de ce corps : elle consiste à verser goutte à goutte du protochlorure de phosphore sur du chlorate de potasse en poudre fine. Il s'oxyde activement, souvent avec production de lumière, et se change en oxychlorure :



On peut, avec quelques précautions, arriver à préparer ainsi l'oxychlorure de phosphore.

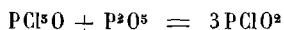
L'oxychlorure PCl^5O est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur suffocante. A 12 degrés sa densité est de 4,7. Il bout à 110 degrés et cristallise à — 10 degrés en aiguilles fusibles à — 1°,5.

L'eau le décompose en acides phosphorique et chlorhydrique :



L'ammoniaque le transforme en un amide PO (AzH^3)⁵.

On connaît d'autres oxychlorures de phosphore. L'*oxychlorure* PClO^3 s'obtient en faisant réagir à 200 degrés l'oxychlorure précédent sur l'acide phosphorique anhydre :



L'*oxychlorure* $P^3Cl^1O^2$ est un liquide incolore, fumant, bouillant à 210 degrés. Il prend naissance lorsque l'acide hypoazotique réagit sur le trichlorure de phosphore.

Chlorobromures, bromures et oxybromures de phosphore.

Le brome fournit des composés analogues à ceux que forme le chlore. Ces corps bromés s'obtiennent dans les mêmes conditions que les précédents. Nous nous bornerons à signaler ici leurs formules et leurs points d'ébullition :

le <i>tribromure</i>	PBr^5	corps liquide, bouillant à 175°.
le <i>perbromure</i>	PBr^5	composé cristallisé, volatil, dissociable à chaud sans fondre.
l' <i>oxybromure</i>	PBr^5O	corps cristallisé, fusible à 55°.
le <i>chlorobromure</i>	PCl^5Br^2	composé instable obtenu par addition de brome au trichlorure.
le <i>sulfobromure</i>	$PSBr^5$	et le <i>sulfochlorure</i> $PSCl^5$ qui bout à 123°.
l' <i>oxychlorobromure</i>	PCl^5BrO .	

IODURES DE PHOSPHORE

On en connaît deux : l'un, le triiodure PI^3 , répond au trichlorure de phosphore PCl^3 ; l'autre, PI^2 ou plutôt P^2I^2 , ne correspond à aucun des composés chlorés ou bromés de ce métalloïde.

On obtient ces deux iodures en dissolvant dans du sulfure de carbone les quantités théoriques correspondantes de phosphore et d'iode, puis évaporant les liqueurs et faisant cristalliser.

Le *triiodure* PI^3 cristallise difficilement en lames hexagonales rouges foncées, fusibles à 55 degrés. Il se décompose par l'eau en acides phosphoreux et iodhydrique.

Le *biiodure* P^2I^2 cristallise en aiguilles rouges orangées, fusibles à 110 degrés. Sa vapeur est rutilante. L'eau le décompose d'une façon complexe en précipitant des hydroxydes de phosphore. Il est très employé comme réducteur en *chimie organique*.

VINGT-TROISIÈME LEÇON

COMPOSÉS OXYGÉNÉS, SULFURÉS, CHLORÉS DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE

Les composés oxygénés, sulfurés, chlorés de l'arsenic et de l'antimoine sont construits suivant les types que nous venons de rencontrer pour les combinaisons du phosphore avec ces mêmes éléments. Ils jouissent de propriétés semblables et subissent des réactions analogues à celles des corps phosphorés auxquels correspondent leur constitution et leurs formules.

Le tableau suivant indique la correspondance de ces combinaisons :

	Composés du phosphore.	Composés de l'arsenic.	Composés de l'antimoine.
<i>Combinaisons oxygénées.</i> . . {	P^2O^5	As^2O^5	Sb^2O^5
	P^2O^3	As^2O^3	Sb^2O^3
<i>Combinaisons sulfurées.</i> . . {	P^4S ; P^2S ; P^4S^5	As^2S^2	—
	P^2S^5	As^2S^5	Sb^2S^5
	P^2S^5	As^2S^5	Sb^2S^5
<i>Combinaisons chlorées.</i> . . {	$P Cl^5$	$As^2 Cl^5$	$Sb^2 Cl^5$
	$P Cl^3$	—	$Sb^2 Cl^5$

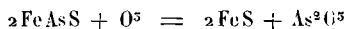
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC

On connaît avec certitude les deux *anhydrides* As^2O^5 et As^2O^3 ainsi que des hydrates acides qui correspondent à l'anhydride arsénique.

La poudre grise dont se recouvre à l'air l'arsenic métalloïdique est peut-être un sous-oxyde As^2O .

ACIDE ARSÉNIEUX : As^2O^3 ou As^4O^6

On obtient l'anhydride arsénieux (vulgairement, l'*arsenic*) en grillant dans des moules ou dans des fours les sulfoarséniures naturels de fer, de nickel ou de cobalt (fig. 124) :



L'acide arsénieux qui se produit ainsi par oxydation se condense dans des chambres froides en une poudre cristalline anhydre et granuleuse qu'on enlève par raclages (opération très insalubre) et qui, soumise ensuite à une distillation ménagée dans des

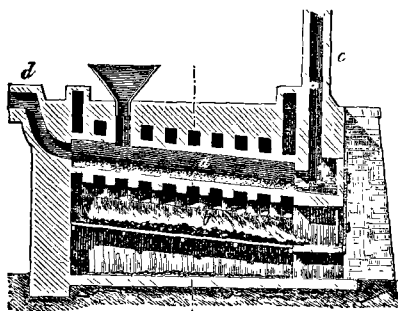


Fig. 124. — Grillage des minerais arsenifères.
Production de l'acide arsénieux.

sentir sur les dernières portions du tube digestif. Ces observations doivent être prises en considération lorsqu'il s'agit d'employer comme moyens thérapeutiques un agent aussi redoutable que l'arsenic.

CHLORURE, BROMURE, IODURE, FLUORURE D'ARSENIC

Chlorure. — On ne connaît que le chlorure AsCl^3 . Il prend naissance par l'action directe du chlore sur l'arsenic ou par celle de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide arsénieux.

C'est un liquide incolore, bouillant à 134 degrés, répandant à l'air humide d'épaisses fumées dues à la formation des acides arsénieux et chlorhydrique.

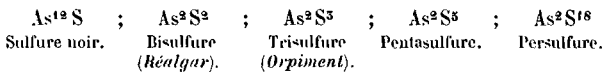
Bromure AsBr^3 . — Il bout à 220 degrés et cristallise par sublimation.

Iodure AsI^3 . — Il se prépare directement. Il est de couleur rouge brique, fusible et volatil sans décomposition.

Fluorure AsF^3 . — On peut le préparer, d'après Mac Ivor, en distillant un mélange d'acide arsénieux, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique. Il bout à 65 degrés et n'attaque pas le verre.

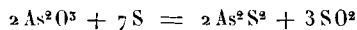
SULFURES D'ARSENIC

Suivant Berzélius, il existerait de nombreux sulfures d'arsenic. Voici leurs formules :



Nous dirons un mot seulement des *bisulfure* et *trisulfure*.

Bisulfure d'arsenic ou réalgar As^2S^2 . — Ce composé correspond au bisulfure d'azote AzS ou Az^2S^2 . On le rencontre dans la nature en prismes obliques rouges orangés. On l'obtient artificiellement en chauffant dans des matras 75 parties d'arsenic et 32 parties de soufre, ou en distillant un mélange de soufre et d'acide arsénieux :



Le réalgar forme une masse dure, cassante, opaque, rouge brun, d'une densité de 3,5. Chauffé à l'air, il brûle et donne des acides sulfureux et arsénieux.

On l'emploie en peinture et dans la préparation du *feu blanc indien* (24 parties de nitre; 7 de fleur de soufre; 2 de réalgar).

Trisulfure d'arsenic ou orpiment As^2S^3 . — L'orpiment existe à l'état natif en cristaux d'un jaune vif, brillants, appartenant au

prisme rhomboïdal oblique. Il peut être préparé en sublimant un mélange de soufre et d'arsenic (fig. 126). On l'obtient par voie humide en décomposant par l'hydrogène sulfuré les solutions d'acide arsénieux

acidulées d'acide chlorhydrique. Sublimé, il forme des masses nacrées, cristallines, jaunes orangées, d'une densité de 3,46.

Il brûle à l'air et se transforme en acides sulfureux et arsénieux.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide apte à se combiner aux sulfobases, mais dans les proportions les plus variées.

Il est aisément soluble dans l'ammoniaque ainsi que dans les hydrates, carbonates et sulfures alcalins. L'eau le décompose lentement à chaud.

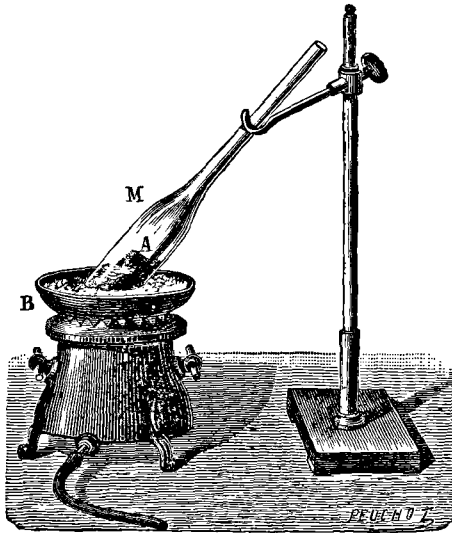


Fig. 126. — Préparation du sulfure d'arsenic.

Le *rusma*, ou pâte épilatoire usitée dans tout l'Orient, est composé d'orpiment, de chaux vive et de blanc d'œuf.

On se sert de l'orpiment pour introduire de l'arsenic dans le plomb de chasse qu'il durcit.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE

Les composés oxygénés de l'antimoine sont analogues à ceux de l'arsenic. A l'acide arsénieux As^3O^5 correspond l'acide antimonieux Sb^3O^5 ; à l'acide arsénique As^5O^5 répond l'acide antimonique Sb^5O^5 .

Mais on connaît aussi une combinaison de l'antimoine répondant à la formule Sb^3O^4 , qu'on peut considérer comme un antimoniate d'oxyde antimonieux : $\frac{\text{Sb}^3\text{O}^5, \text{Sb}^3\text{O}^5}{2}$ ou Sb^3O^4 correspondant à l'hypoazotide Az^2O^4 .

ACIDE OU OXYDE ANTIMONIEUX : Sb^3O^5

Ce corps est à la fois *acide*, car il s'unit aux bases, et *basique*, puisqu'il peut donner des sels avec les acides forts : toutefois l'eau décompose ces sels très instables.

On rencontre l'oxyde d'antimoine à l'état natif, sous deux états : en prismes orthorhombiques et en octaèdres (*province de Constantine, Bornéo*).

Il est isodimorphe avec l'acide arsénieux. Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'antimoine métallique ou le sulfure d'antimoine dans un creuset mal fermé. L'acide antimonieux vient se sublimer dans les parties les moins chaudes du creuset sous forme de longues aiguilles brillantes. Elles portaient autrefois le nom de *fleurs argentines d'antimoine*.

On peut aussi chauffer à une température élevée la *poudre d'algaroth* (oxychlorure d'antimoine $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^2$). Elle se dédouble en oxyde et chlorure d'antimoine qui distille et cristallise.

L'oxyde d'antimoine blanc à froid, jaune à chaud, est aisément fusible, il cristallise en prismes au-dessus de 100° ; au-dessous, en octaèdres (*Debray*).

À chaud, il attaque le carbonate de soude et en chasse l'acide carbonique; mais la masse reprise par l'eau cède à ce dissolvant tout son alcali.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'oxyde antimonieux, avec production de trichlorure SbCl^3 . On connaît des sulfates répondant à cet oxyde tels que $\text{Sb}^2(\text{SO}^4)^5$ qu'on peut obtenir directement avec le trisulfure d'antimoine et l'acide sulfurique concentré.

Calciné à l'air l'oxyde antimonieux brûle comme de l'amadou et donne l'oxyde Sb^2O^4 .

ACIDE ANTIMONIQUE : Sb^2O^5

Il existe l'*anhydride antimonique* et l'*acide antimonique hydraté*.

L'antimoine se dissout dans un excès d'acide nitrique concentré, surtout si cet acide est mêlé d'acide chlorhydrique. Si l'on chasse par la chaleur toutes les parties volatilisables, on obtient, avant d'arriver au rouge sombre, une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau et dans les acides, sauf dans l'acide chlorhydrique. Elle répond à la formule Sb^2O^5 .

Surchauffé, l'acide antimonique perd une partie de son oxygène et se transforme en un *oxyde intermédiaire* Sb^2O^4 , véritable *antimoniante d'oxyde d'antimoine* Sb^2O^5 , Sb^2O^5 .

L'acide chlorhydrique dissout à chaud l'acide antimonique Sb^2O^5 . Fondu avec les carbonates alcalins, ce dernier acide en chasse l'acide carbonique et donne des antimoniates.

Selon Geuther, l'acide antimonique que l'on obtient en précipitant l'antimoniante de potasse par un acide, répond à la formule $\frac{\text{Sb}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}}{2}$ ou SbO^4H^2 . À 175° degrés il se transforme en $\text{Sb}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$ ou SbO^4H qui

serait le véritable acide méta-antimonique; enfin à 275 degrés l'acide antimonique se déshydrate entièrement avec perte d'oxygène, pour se transformer dans l'oxyde salin Sb^2O^4 .

L'acide antimonique hydraté se présente sous la forme d'une poudre très fine, légèrement soluble, rougissant le papier de tournesol humide. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, mais cette solution additionnée d'eau laisse précipiter peu à peu l'acide Sb^2O^5 . Il se dissout en faible proportion dans les alcalis et leurs carbonates. Calciné, il se déshydrate et se change en anhydride Sb^2O^5 qui vers 300 degrés perd un atome d'oxygène et redonne Sb^2O^4 .

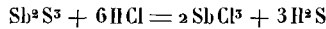
L'acide antimonique forme une série d'antimoniates complexes qui ont été étudiés par Fremy, Geuther, etc. Parmi ces sels, nous signalerons le biméta-antimoniate de potasse de Fremy ou pyroantimoniate, répondant à la formule $Sb^2O^5, K^2O + 7H^2O$. Ses solutions faites extemporanément précipitent les sels de soude que ne précipitent aucun autre réactif. Ce pyroantimoniate de potasse s'obtient en fondant l'acide antimonique avec un petit excès de potasse, reprenant par l'eau et filtrant. Il ne doit pas être employé à précipiter la soude en présence d'un trop grand excès de sels de potasse.

CHLORURES, BROMURES, ETC., D'ANTIMOINE

L'antimoine, comme le phosphore et l'arsenic, donne avec le chlore un trichlorure et un perchlorure, $SbCl^3$ et $SbCl^5$. Ce dernier tend à perdre deux atomes de chlore par la chaleur ou sous l'influence de divers réactifs et à repasser à l'état de protochlorure.

Protochlorure d'antimoine — $SbCl^3$.

On le prépare en traitant par l'acide chlorhydrique en excès le trisulfure d'antimoine naturel Sb^2S^3 :



On évapore dans une capsule la solution ainsi obtenue tant qu'elle dégage des vapeurs acides et l'on distille ensuite dans une cornue de verre au bain de sable; on recueille le chlorure d'antimoine cristallisé, et l'on rejette le liquide acide qui surnage.

Le chlorure d'antimoine $SbCl^3$ forme une masse butyreuse, cristalline, incolore, translucide, fusible à 73°,2; bouillant à 230°. Sa densité à l'état liquide est de 2,666.

Il absorbe rapidement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence en donnant un oxychlorure $SbOCl$ et de l'acide chlorhydrique. La *poudre*

d'algaroth qui prend ainsi naissance répond à la composition $Sb_2O_3Cl_2$. L'eau bouillante la décompose complètement en oxyde d'antimoine et acide chlorhydrique. Elle a été longtemps donnée comme vomitif. On s'en sert aussi pour fabriquer l'émétique.

Le chlorure d'antimoine est employé en médecine, comme escharotique, sous le nom de *beurre d'antimoine* : il désorganise profondément et douloureusement les tissus en formant des eschares sèches. On l'emploie aussi dans l'industrie à brunir le fer qu'il recouvre d'un enduit protecteur d'antimoine.

Perchlorure d'antimoine — $SbCl_5$.

Le perchlorure d'antimoine s'obtient en faisant passer un rapide courant de chlore sur de l'antimoine légèrement chauffé ou même dans du protochlorure d'antimoine. C'est un liquide jaune, cristallisable à -20 degrés, se dissociant facilement par distillation en chlore et protochlorure, attirant l'humidité de l'air qui le transforme en oxychlorure hydraté. L'eau ne le décompose qu'en partie et donne l'oxychlorure $SbOCl_2$. Il constitue un chlorurant énergique.

On connaît un *tribromure* $SbBr_3$, fusible à 90° , bouillant à 275 degrés ; un *triiodure* SbI_3 , de couleur rouge, cristallin, volatil ; enfin un *trifluorure* SbF_3 , en octaèdres appartenant au système rhombique.

SULFURES ET OXYSULFURES D'ANTIMOINE

Trisulfure d'antimoine — Sb_2S_3 .

Le trisulfure d'antimoine naturel, ou *stibine*, se rencontre dans les filons des terrains granitiques et dans les schistes cristalliniens anciens (*Cantal, Haute-Loire, Ardèche, Cap Corse, Cornouailles, Saxe, Bohême...*) ; il forme des aiguilles orthorhombiques couleur gris de plomb. Pour le séparer de sa gangue on le fond dans des cylindres de poterie ou directement dans des fours spéciaux (fig. 127). Le sulfure s'écoule dans des creusets où il se solidifie en pains à cassure cristalline radiée. On peut aussi obtenir artificiellement ce sulfure en fondant le soufre et l'antimoine.

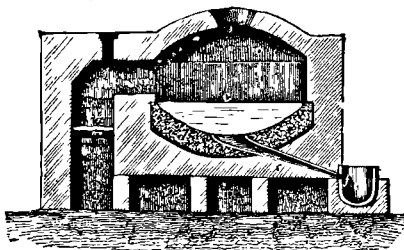


Fig. 127. — Fours à liquation pour l'extraction du sulfure d'antimoine.

C'est une substance couleur de graphite, assez tendre, pulvérisable, fusible, d'une densité de 4,62. Elle peut être volatilisée au rouge blanc.

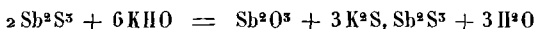
On prépare par la voie humide un trisulfure hydraté de couleur brun rouge ou rouge orange, en précipitant une solution acide d'émétique, ou de trichlorure d'antimoine, par un excès d'hydrogène sulfuré.

Le trisulfure d'antimoine est un sulfacide apte à former des sels avec les sulfures métalliques et spécialement avec les sulfures alcalins qui le dissolvent. On connaît des antimoniosulfures naturels de cuivre, de plomb, d'argent, etc.

A la chaleur rouge, l'hydrogène, le fer, le zinc, etc., enlèvent tout son soufre au sulfure d'antimoine et mettent le métalloïde en liberté.

L'acide chlorhydrique attaque le sulfure d'antimoine et le transforme, comme on l'a dit, en trichlorure.

Bouilli avec une solution d'hydrates ou de carbonates alcalins, la stibine donne de l'oxyde d'antimoine qui s'unit en partie aux alcalis et sulfures alcalins :

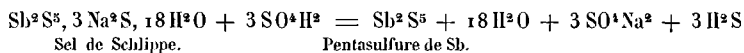


Nous reviendrons sur cette réaction à propos de la préparation du kermès.

Le *vermillon d'antimoine* Sb^2S^3 , souvent utilisé en peinture, s'obtient en faisant bouillir le trichlorure avec les hyposulfites alcalins.

Pentasulfure d'antimoine — Sb^2S^5

Un beau sel cristallisé, le *sulfo-antimoniate de sodium* ou *sel de Schlippe*, $\text{Sb}^2\text{S}^5, 3\text{Na}^2\text{S}, 18\text{H}^2\text{O}$, peut s'obtenir en triturant ensemble 18 parties de stibine Sb^2S^3 , avec 12 p. de carbonate sodique CO^2Na^2 desséché, 13 p. de chaux et 3,5 p. de soufre. Le tout mélangé ensuite d'eau est abandonné quelque temps ; la liqueur qui surnage laisse, lorsqu'on l'évapore, cristalliser de gros tétraèdres jaunâtres. Leur solution traitée par l'acide sulfurique étendu, précipite le pentasulfure Sb^2S^5 ou *soufre doré d'antimoine*. On a :



Sel de Schlippe.

Pentasulfure de Sb.

On peut préparer le même pentasulfure Sb^2S^5 en versant de l'hydrogène sulfuré dans une solution chlorhydrique de perchlorure Sb^2Cl^5 .

C'est une poudre amorphe, de couleur orange foncé. Chauffé à l'air, ce corps se dissocie en soufre et trisulfure Sb^2S^3 .

Le *soufre doré d'antimoine* est quelquefois prescrit en médecine. Ses propriétés thérapeutiques sont à peu près celles du kermès minéral.

l'anhydride vanadique. Le tétrouyde Va^2O^4 est soluble dans les acides avec une couleur bleue. Il forme ainsi des sels *hypovanadiques*; mais il peut fonctionner aussi comme acide et donner des *hypovanadates*.

Le plus important de ces oxydes, l'acide vanadique Va^2O^5 , est jaune rougeâtre; il se dissout dans 1000 parties d'eau. Il forme les vanadates correspondant aux phosphates normaux lorsqu'on le fond avec les alcalis ou leurs carbonates. On connaît des *pyrovanadates* dérivés de l'acide pyrovanadique $Va^2O^7H^4$ et des *métavanadates* dérivés de l'acide métavanadique VaO^3H ; ils répondent aux acides pyro- et métaphosphorique. De tous ces sels, le *métavanadate d'ammonium* est le plus important. On le prépare en dissolvant l'acide vanadique dans l'ammoniaque en excès et évaporant; ou bien, en ajoutant du sel ammoniac à un vanadate soluble et concentrant. Il se dépose sous forme d'une poudre cristalline blanche qu'on lave avec une solution de sel ammoniac.

On connaît les chlorures $VaCl^3$, Va^2Cl^4 , $VaCl^5$ et $VaCl^4$. Le chlorure $VaCl^5$ n'a pas été obtenu.

L'aptitude des composés oxygénés du vanadium à passer d'une combinaison à une autre plus oxygénée pour se réduire ensuite en portant leur oxygène sur les matières oxydables, rapproche singulièrement ce corps de l'azote. Cette propriété a fait employer les oxydes de vanadium comme réactifs oxydants, en particulier pour transformer les sels d'aniline et obtenir les noirs qui dérivent de cette base.

NIORIUM ET TANTALE

Les *colombites* ou niobites et les *tantalites* sont des mélanges de niobates et tantalates ferreux et manganoux qu'on a trouvés d'abord au Massachusetts (*Hutchett* 1801), puis au Groenland et dans le Limousin. Le *pyrochlorure* de Silésie est un titanoniobate de calcium.

On en extrait par un traitement complexe :

1° le *niobium*, métal gris d'acier, fragile, de densité = 7,06, facilement soluble dans l'acide sulfurique concentré (solutions incolores), mais non dans l'eau régale. Calciné à l'air ce corps s'oxyde. Il brûle à chaud dans le chlore;

2° le *tantale*; il forme une poudre noire à éclat métallique de densité = 10,78. Il s'oxyde avec incandescence à l'air et brûle quand on le chauffe dans le chlore.

Le *niobium* donne les oxydes NbO et NbO^2 , non salifiables, et l'anhydride niobique Nb^2O^5 d'où dérivent les niobates NbO^3H répondant par leur constitution aux azotates et aux métaphosphates. On connaît les chlorures $NbCl^3$ et $NbCl^5$ et l'oxychlorure $NbOCl^3$. Ils répondent au trichlorure, au pentachlorure et à l'oxychlorure de phosphore.

Du *tantale* on n'a obtenu jusqu'ici que l'anhydride Ta^2O^3 et l'acide tantalique TaO^3H qui répond à l'acide métaphosphorique, ainsi que le chlorure de tantale Ta^2Cl^3 qui correspond au pentachlorure de phosphore.

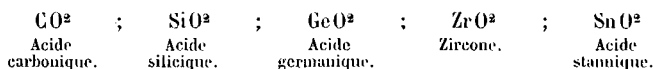
On voit que le *niobium* et le *tantale*, généralement classés parmi les métaux, sont en réalité des métalloïdes appartenant à la famille de l'azote et du phosphore.

VINGT-CINQUIÈME LEÇON

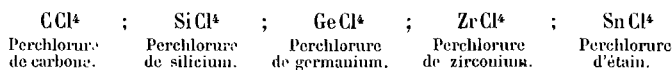
CARBONE. — OXYDE DE CARBONE; ACIDE CARBONIQUE
SULFURE ET OXSULFURE DE CARBONE. — TOXICOLOGIE DE CES COMPOSÉS

Le carbone et le silicium sont les deux éléments tétratômiques qui forment notre *Sixième famille*. Le germanium, le titane, le zirconium, l'étain et le tungstène peuvent en être rapprochés vu leur tétratômicité et leurs propriétés physiques; mais les protoxydes de ces derniers éléments sont aptes à s'unir aux acides pour former des sels, et l'on doit par conséquent les classer parmi les métaux.

Le carbone, le zirconium, le germanium, l'étain, le titane, etc., sont directement combustibles et donnent au rouge, par oxydation, des acides saturés tels que :

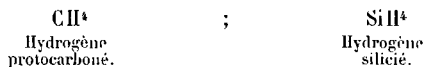


Tous donnent des perchlorures de forme $R^{IV}Cl^4$:



et des sesquichlorures tels que C^3Cl^6 .. Si^3Cl^6 .. Ti^3Cl^6 .

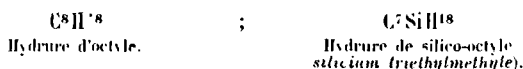
Pour le carbone et le silicium, les combinaisons saturées d'hydrogène sont aussi construites sur un même type :



Mais le titane, le zirconium et l'étain ne donnent plus de combinaisons hydrogénées et s'éloignent encore ici sensiblement des métalloïdes tétratômiques.

On connaît des combinaisons mixtes telles que celles découvertes par

M. Friedel, combinaisons dans lesquelles un atome de silicium vient remplacer un atome de carbone. Exemple :



Les fluorures de silicium, de titane, de germanium, d'étain, tous construits sur le type RF_4 , s'unissent à l'acide fluorhydrique pour donner les acides correspondants : acides hydrofluosilicique, SiF_6H^2 ; hydrofluogermanique, GeF_6H^2 ; hydrofluotitanique, TiF_6H^2 ; hydrofluostannique, SnF_6H^2 .

On voit qu'on ne saurait mettre en doute la grande analogie des corps qui composent cette famille et l'on saisit leur passage, par degrés, des métalloïdes de la famille du carbone aux métaux de la famille de l'étain.

LE CARBONE

Le carbone libre ou combiné se présente partout dans la nature ; l'air le recèle sous forme d'*acide carbonique* ; l'écorce terrestre et la mer contiennent en abondance des carbonates ou du gaz carbonique ; les matières organiques végétales ou animales sont toutes carbonées. Les couches énormes de houille, de lignite et d'anthracite de nos terrains stratifiés sont formées de charbon uni à une petite quantité d'hydrogène et à quelques autres éléments. Mais le carbone ne se trouve dans la nature à l'état de pureté ou de liberté que rarement sous forme de *diamant*, ou sous celle d'une matière un peu plus répandue, la *plombagine* ou *graphite* qui cristallise dans un autre système et qui est, comme le diamant, essentiellement formée de carbone.

On peut obtenir le carbone pur en partant des matières organiques ou même de l'acide carbonique. Suivant son origine, il se présente sous des états physiques si variés, qu'il est impossible d'en donner une description générale, et que nous sommes forcés d'en étudier successivement les *variétés* principales.

Nous pouvons dire seulement que le carbone est une substance solide, infusible et inaltérable aux plus hautes températures que nous sachions produire, si ce n'est dans l'arc électrique où il se ramollit et même se volatilise. On ne lui connaît aucun dissolvant proprement dit ; seuls, le fer, l'argent et le cuivre, au rouge blanc, s'unissent à lui et le laissent déposer ensuite, sous forme de graphite cristallisé, en se refroidissant. En somme, le carbone ne peut être complètement caractérisé que par ses propriétés chimiques, en particulier par sa combustibilité et sa transformation en acide carbonique. Quelle que soit la variété que l'on

brûlé, 12 grammes de carbone se transformeront toujours, en présence d'un excès d'oxygène, en 44 grammes d'acide carbonique toujours de même composition; mais les quantités de chaleur ainsi produites seront différentes suivant chaque variété.

Variétés de carbones. — Charbons.

Diamant. — Le diamant, dont les principaux gîtes sont à cette heure les provinces de *Minas-Gerâes* et de *Bahia* au Brésil, l'Oural et les mines du Cap en Afrique, nous venait autrefois du royaume de Golconde dans les Indes. Ce dernier gisement est aujourd'hui épuisé. Au Brésil, il se trouve dans des alluvions de cailloux roulés, accompagné d'oxyde de titane, de fer titané, de tourmaline, de quartz, etc... il peut se rencontrer aussi dans des argiles provenant de la décomposition de schistes anciens autrefois traversés par des filons contenant les minéraux ci-dessus cités, filons dont il paraît provenir. On le trouve au Cap dans une *ophite bréchoïde* qui a les apparences d'une roche éruptive et où il existe en place cristallisé en octaèdres très nets. On a même signalé le diamant dans des météorites ferrugineuses.

Ses cristaux naturels (fig. 132) appartiennent au système régulier

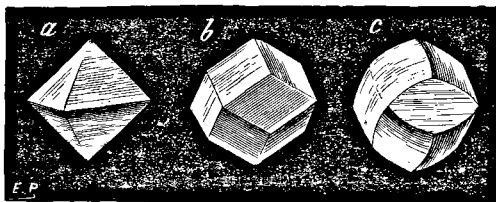


Fig. 132. Diamants bruts dits à *pointes naïves*.

(*dodécaèdre rhomboïdal; icositétraèdre ou solide à 48 faces*). Les formes à facettes courbes abondent; ces facettes sont souvent striées. Le clivage du diamant est facile et se fait suivant les faces de l'octaèdre, propriété qu'on utilise

pour le tailler⁽¹⁾. L'éclat de ces cristaux et de leurs cassures est *adamantin*, c'est-à-dire lumineux et brillant, grâce à la grande réfringence de la matière. Les diamants sont transparents ou opaques, généralement incolores, ou colorés légèrement en jaune, gris, vert, rouge, rarement en noir. Ils deviennent électriques par le frottement et sont très mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Le diamant n'est rayé que par le *bore adamantin* et par un carbure de chrome.

On en distingue trois variétés : 1° le *diamant* proprement dit, qui est

(1) La taille du diamant, qui lui donne tout son éclat, date du milieu du quatorzième siècle. Mais c'est seulement en 1776 que L. de Berquem inventa les procédés réguliers de la taille actuellement suivis. Les anciens recherchaient déjà beaucoup le diamant ou *crystal des Indes*, surtout celui qui présentait des facettes régulières. L'agrafe du manteau de Charlemagne portait quatre diamants en *pointe naïve*, c'est-à-dire à forme pyramidale naturelle.

le plus précieux : un individu d'un *carat* ($\frac{1}{4}$ grains ou 212 milligrammes) vaut aisément 300 francs et les prix croissent à peu près comme le carré des poids; 2° le *bort* ou *diamant en boules*, à structure radiée, utilisé pour le polissage du diamant et du rubis; 3° le *carbonado* en morceaux assez gros, de couleur noire, employé pour les forages.

Les plus gros *diamants* taillés ne dépassent guère le poids de 200 carats ou 40 grammes. Celui du rajah de Matam, à Bornéo, pèse 75 grammes; celui du Grand Mogol, 55 grammes. Ce sont les plus gros diamants connus. Le *régent* de France, qui pèse 136 carats (28^{gr},8) et qui en pesait 410 avant d'être taillé, est un des plus beaux par sa forme, sa limpidité et ses feux.

Le diamant se taille en le faisant éclater d'abord suivant ses *clivages* naturels, qui permettent de le dégrossir, puis finissant le polissage au moyen de sa propre poussière ou *égrisé*. Sur des meules d'acier mues d'un mouvement de rotation très rapide et humectées d'huile mêlée d'égrisé, on appuie le diamant sur les points où l'on veut faire naître des facettes qui se produisent lentement par usure.

On taille le diamant soit en *rose*, soit en *brillant* si sa forme et son épaisseur s'y prêtent (fig. 133). La *rose* *rr'* a le dessous plat; son dôme est formé de 24 facettes triangulaires. Le *brillant* *bb'* a sa face supérieure plane, octogonale entourée d'une couronne de 32 facettes disposées obliquement, tandis que sa partie inférieure ou *culasse* se compose d'une pyramide à 24 facettes losangiques ou triangulaires qui viennent se relier symétriquement à celles de la couronne. La taille a pour but de multiplier les *feux* du diamant, chacune des facettes de la culasse reproduisant pour son compte l'image des points lumineux extérieurs; mais aussi, lorsqu'il s'y en trouve, les défauts ou *crapauds* de la gemme deviennent d'autant plus apparents et multipliés que le nombre des facettes est plus élevé. De là des différences très grandes de valeur vénale entre les diamants purs ou de *belle eau* et ceux qui ne le sont pas.

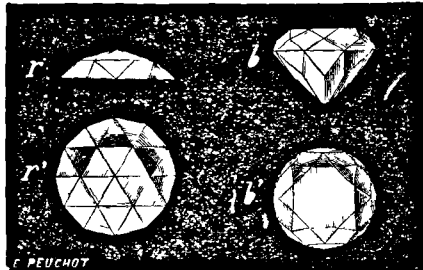


Fig. 133. Diamants taillés.
rr', taille en *rose*. *bb'*, taille en *brillant*.

La taille a pour but de multiplier les *feux* du diamant, chacune des facettes de la culasse reproduisant pour son compte l'image des points lumineux extérieurs; mais aussi, lorsqu'il s'y en trouve, les défauts ou *crapauds* de la gemme deviennent d'autant plus apparents et multipliés que le nombre des facettes est plus élevé. De là des différences très grandes de valeur vénale entre les diamants purs ou de *belle eau* et ceux qui ne le sont pas.

La densité du diamant oscille de 3,5 à 3,55. Sa chaleur spécifique varie très rapidement avec la température : d'après Weber, elle est de 0,0955 à $-10^{\circ},6$; de 0,1128 à $+10^{\circ},7$; de 0,1532 à $+58^{\circ},3$; de 0,2218 à 140° ; de 0,4406 à 607° ; de 0,459 à 985 degrés.

Pourvu qu'il soit à l'abri de l'oxygène, le diamant est inattaquable aux feux de forge. Dans l'arc électrique d'une pile à très forte tension et dans le vide, il se gonfle, noircit et se change en une sorte de coke. Il commence à brûler, sans flamme, vers 760 degrés. Le diamant n'est pas attaqué par le chlorate ou le nitrate de potassium en fusion qui attaquent le carbonado. Il disparaît au contraire au rouge dans les carbonates alcalins.

En 1893, M. Moissan est parvenu à reproduire le diamant et le carbonado, en très petites quantités il est vrai. Il a eu recours à la propriété que possède le fer de dissoudre à chaud le carbone et de le laisser se séparer à une température plus basse; mais ce savant provoque cette séparation sous forte pression en plongeant subitement dans de l'eau froide le creuset porté au rouge blanc et contenant la fonte chargée de carbone dissous. On sait que la fonte se dilate en se solidifiant; au moment du passage subit des couches superficielles à l'état solide la masse centrale du culot de fonte encore fondu contenue dans une enveloppe déjà solidifiée et contractée se comprime donc très fortement; le carbone s'assemble en petits cristaux sous cette haute pression. Le culot refroidi, on le dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, on attaque le résidu laissé par cet acide grâce à une série de traitements alternatifs à l'eau régale, aux acides sulfurique et fluorhydrique, enfin au chlorate de potasse mêlé d'acide nitrique fumant et

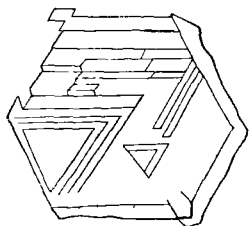


fig. 134. — Lamelle de diamant artificiel obtenu par M. Moissan.

l'on sépare par ordre des densités, au moyen du bromoforme et de l'iode de méthylène, les parties inattaquées. Les parcelles qui tombent au fond de ce dernier liquide ont une densité supérieure à 3. Elles sont formées de grains amorphes chagrinés, noirs, rayant le rubis, c'est du *carbonado* ou diamant noir; d'autres sont transparentes, ce sont de petits diamants microscopiques, présentant des stries et des inclusions triangulaires (fig. 134). Les petits cristaux ainsi séparés sont bien du diamant : ils rayent le rubis et donnent par combustion dans l'oxygène près de 4 fois leur poids d'acide carbonique.

Lavoisier démontra le premier que le diamant est du carbone pur. Il le brûla dans un ballon de verre clos plein d'oxygène en le chauffant au moyen de la lumière du soleil concentrée sur lui par une forte lentille. Dans cette célèbre expérience, Lavoisier observa que l'oxygène était remplacé par un volume égal d'acide carbonique.

Presque tous les diamants laissent en brûlant une trace de cendres ferrugineuses, siliceuses et calcaïques.

Outre son emploi en joaillerie, le diamant sert à faire des poinçons ou des burins à graver et à couper le verre, des plumes à écrire, etc. Les diamants noirs enchâssés à l'extrémité d'outils spéciaux permettent de travailler sur le tour les pierres les plus dures, ils servent aussi à les graver. On utilise très ingénieusement le carbonado pour en armer les couronnes de trépan employées dans les sondages dits *au diamant* qui se font dans le granit ou les roches très dures.

Plombagine ou graphite. — Le graphite est la seconde forme du carbone cristallisé. Il se présente à l'état naturel sous l'aspect de paillettes d'un gris brillant ou en masses feuilletées, rayables à l'ongle, formées de lamelles hexagonales. Le graphite laisse une trace grise lorsqu'on le frotte sur le papier ou sur la peau.

On trouve le graphite dans les terrains anciens, les granits, les gneiss, les schistes ardoisiers. On l'a signalé en France, en Espagne, en Angleterre; mais les plus grands gisements sont ceux de Sonora en Californie, et d'Irkoutsk en Sibérie où il a été découvert par un Français du nom d'Alibert. On a trouvé le graphite à côté du diamant dans quelques météorites.

Le graphite contient de 3 à 5 pour 100 d'impuretés formées de silice et d'oxyde de fer qu'on lui enlève en le fondant d'abord avec de la potasse caustique, et le lavant ensuite à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique.

La fonte saturée de carbone abandonne du graphite en se refroidissant. Il cristallise alors sous forme de paillettes hexagonales d'un gris noirâtre qu'on sépare en dissolvant le métal dans un acide.

Le graphite est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Sa densité varie de 2,15 à 2,4 et au delà.

La chaleur spécifique du graphite naturel est très variable, comme celle du diamant; d'après Weber, elle augmente avec la température jusqu'à 600 degrés où elle atteint 0,445, puis elle ne croît plus que fort lentement. Elle est de 0,1604 à + 10°,8 et de 0,199 à 61°,3.

Sous l'influence de l'acide nitrique fumant et chaud, certains graphites foisonnent beaucoup, d'autres ne foisonnent pas (*graphilités*).

Le graphite cristallisé, attaqué par un mélange chaud de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant, se transforme en oxyde graphitique $C^{11}H^4O^5$ (*Brodie*). Ce sont des paillettes jaunes qui par la chaleur se détruisent subitement avec étincelles et boursoufflement et se changent en acide pyrographitique noir. Les diverses variétés de graphite, et elles seules, semblent donner des variétés d'oxyde graphitique.

La plombagine naturelle sert à la fabrication des crayons. On la débite à cet effet en longues baguettes prismatiques; ou bien on la pulvérise, on la mélange d'argile et de corps gras et on la moule sous forte pression; c'est ainsi qu'est préparée la *mine des crayons Conté*. Les

creusets dits de plombagine sont faits d'un mélange de plombagine et d'argile réfractaire. Ils sont précieux à cause de leur infusibilité.

La plombagine est encore utilisée, sous forme de poudre impalpable, comme matière à graisser.

Vu sa conductibilité et son adhésivité, la plombagine permet de métalliser les moules galvanoplastiques formés de substances non conductrices sur lesquelles on peut dès lors déposer des métaux. On se sert aussi de la plombagine pour donner un certain éclat aux objets de fonte, de fer ou de plomb, qu'elle contribue à protéger contre l'oxydation.

Carbone amorphe artificiel. Charbons. — La destruction par la chaleur, en vase clos, des matières organiques donne toujours du *charbon*, c'est-à-dire du carbone plus ou moins pur. On en connaît un grand nombre de variétés, parmi lesquelles les plus importantes sont le *noir de fumée*, le *charbon de cornue*, le *charbon de bois*, le *coke* qui se rattache à la *houille* ou *charbon de terre*, enfin le *noir animal*.

Tous les charbons amorphes sont impurs. On les purifie en les calcinant au rouge vif, les traitant par l'acide chlorhydrique, puis les chauffant au blanc dans un courant de chlore pour enlever les dernières traces d'hydrogène et d'azote, enfin les lavant une dernière fois et les séchant avec soin.

Noir de fumée. — C'est la poussière charbonneuse noire très divisée qui, sous forme de fumée fuligineuse, se dégage des corps organiques riches en carbone lorsqu'ils brûlent avec une quantité d'air insuffisante. On obtient généralement ce charbon par la combustion incomplète des huiles ou des résines. On les allume sous une hotte où l'air accède difficilement; leur flamme va s'étouffer dans une série de cylindres en maçonnerie, puis en toiles, sur lesquelles se dépose le noir de fumée. Il contient environ 80 pour 100 de carbone.

Cette matière sert à fabriquer les vernis, cirages, couleurs noires, encres d'imprimerie, encre de Chine : ces encres sont inattaquables aux alcalis, aux acides, au chlore; on ne peut donc les faire disparaître que très difficilement; elles devraient seules être acceptées dans les actes publics.

Charbon de cornue. — Ce charbon vient s'attacher, comme par une sorte de volatilisation, au dôme des cornues où l'on distille la houille pour en retirer le gaz d'éclairage. Il est presque dénué de cendres, très dur, très conducteur, semi-métallique, sonore. Sa densité s'élève à 2,35. On en fait des tubes, des creusets, des nacelles, des charbons pour piles électriques; on en fabriquait autrefois les charbons destinés à produire l'arc voltaïque, mais on préfère aujourd'hui recourir dans ce but à une matière artificielle que l'on produit avec du charbon en poudre très fine mélangée à divers corps organiques qu'on moule à la presse hydraulique et qu'on calcine ensuite très fortement.

L'anhracite et le charbon de cornue, charbons très denses et ne laissant presque pas de cendres, sont utilisés dans nos laboratoires pour atteindre les plus hautes températures des feux de forge.

Coke et charbon de terre. — Le coke est le charbon impur qui reste dans les cornues lorsqu'on fabrique le gaz d'éclairage par distillation de la houille. C'est une substance grise ou noirâtre, plus ou moins dure, caverneuse, provenant notoirement du ramollissement de bitumes et goudrons qui n'ont fondu qu'à une haute température et ont laissé peu à peu échapper leurs dernières matières volatiles. Il contient environ 91 pour 100 de carbone, 0,40 d'hydrogène et 2 d'oxygène. Le reste est formé de matières minérales riches en silice et très pauvres en potasse.

Houilles, tourbes, lignites, etc. — On trouve en divers points du globe des agglomérations de matières organiques en parties carbonisées qui servent aujourd'hui de combustibles dans tous les pays; elles ont pour origine l'altération lente sous l'eau, ou dans les couches terrestres, des végétaux qui croissaient autrefois à la surface du sol.

La tourbe, qui est d'origine plus moderne, est formée des débris de plantes ayant vécu dans les marais. Leurs détritits abandonnés à l'action des ferments bactériens se transforment petit à petit en une sorte de matière cireuse ou résineuse qui se déshydrate lentement en perdant de l'eau et de l'acide carbonique, et qui se rapproche de plus en plus de la composition des hydrocarbures les plus riches en carbone.

Les *lignites* paraissent être les tourbes des terrains tertiaires anciens. Ces combustibles rappellent la houille par leur aspect, mais ils sont plus légers qu'elle, leur flamme est plus longue; après avoir rapidement flambé ils laissent une véritable *braise*. Jamais leurs fragments ne se boursoufflent et ne contractent entre eux d'adhérence pour donner du coke.

Le *jayet* ou *jais*, qu'on nomme aussi *ambre noir*, est une variété de lignite noire et luisante. On en fait des objets de bijouterie. Il en vient de Prusse, des Asturies, des Hautes-Alpes. La fabrique de Sainte-Colombe (Aude) a été florissante au commencement de ce siècle.

La *terre de Cologne* ou de *Cassel* est une autre variété de lignite d'un rouge noirâtre et d'aspect terreux. Elle donne une couleur d'un brun chaud estimée des peintres. Elle est utilisée pour le chauffage dans quelques pays. On s'en est servi pour falsifier le tabac à priser.

Les *houilles* forment ces immenses amas de combustibles que l'on rencontre plus particulièrement dans le *terrain houiller*, au-dessous du terrain permien. Les grès et schistes houillers qui accompagnent la houille portent souvent les empreintes des tiges et des feuilles des végétaux qui l'ont formée par leur longue fermentation au sein de l'eau. Ce sont surtout des palmiers, des prêles, des fougères arborescentes, des

lycopodes puissantes, etc., plantes aujourd'hui tropicales. On connaît des dépôts considérables de houilles en Angleterre dans le pays de Galles; en France dans la Haute-Loire, le Tarn; dans la Prusse Rhénane; en Belgique; dans l'Amérique du Nord, la Chine, le Japon, le Chili, l'Australie.

La houille renferme de 60 à 90 pour 100 d'un carbone plus ou moins bitumineux. Celles qu'on nomme *houilles grasses* (*Saint-Étienne, Mons, cannel-coal* des Anglais, brûlent avec une longue flamme, en se ramollissant, s'agglomérant et se boursoufflant beaucoup. Un kilogramme de ces houilles peut dégager par sa combustion 8600 Calories. Les *houilles maigres* donnent une flamme plus courte et boursoufflent peu. Elles dégagent en brûlant 7000 à 7500 Calories par kilogramme.

Voici quelques indications relatives à la composition de diverses houilles grasses ou maigres et à leur pouvoir calorifique :

PROVENANCE ET NATURE	CARBONE pour 100	MATIÈRES VOLATILES pour 100	COKE pour 100	CENDRES pour 100	NATURE du coke	POUVOIR CALORIFIQUE en Calories par kilo
<i>Charlevoix :</i>						
Houille grasse	77,08	16,40	83,60	6,52	{ bon, { boursoufflé. }	7296
— demi-grasse	82,16	11,85	88,15	5,99	{ mal formé, { boursoufflé. }	7166
— maigre	88,45	10,18	89,82	1,37	{ non formé, { pulvéruif. }	7231
<i>Valenciennes :</i>						
Houille grasse longue flamme.	62,38	33,32	66,69	4,30	{ bien formé, { très poreux }	7247
— demi-grasse	74,94	19,26	80,74	5,30	{ bien formé, { mal, { boursoufflé. }	7222
— maigre	90,07	6,83	93,17	3,10	non formé.	7193

Outre le coke et le gaz, qu'elles fournissent par leur distillation, les houilles donnent aussi des eaux de condensation et des goudrons d'où l'on retire de l'ammoniaque, de la benzine et des carbures analogues, de l'anthracène, de la naphthaline, du phénol, des alcaloïdes, et un certain nombre d'autres produits moins importants.

L'*anthracite* est un charbon dur et compact, d'un aspect semi-métallique, à surface souvent irisée, que l'on rencontre dans les terrains plus anciens que le carbonifère. Sa densité est de 2 environ. Elle brûle dans les bons fourneaux et produit beaucoup de chaleur. Elle laisse de 4 à 5 pour 100 de cendres formées de *silice, alumine, oxyde de fer*, etc. L'anthracite contient de 90 à 92 pour 100 de charbon réel.

À côté des houilles, nous nous bornerons à citer ici les *bitumes*, véritables carbures d'hydrogène naturels amenés des profondeurs du globe à la suite de réactions dont nous parlerons, en chimie organique, à propos des *pétroles*. Le *bitume* ou *asphalte* qui vient surnager les eaux

de la *mer Morte* (phénomène qui se reproduit à Bakou, dans le Caucase, sur la mer Caspienne; au Mexique, etc.), est un hydrocarbure complexe contenant de 78 à 80 pour 100 de carbone. Les anciens l'employaient pour conserver leurs momies; ils en enduisaient les bois de leurs navires. Ce bitume n'a ni la composition, ni les propriétés du *malthe* ou *pissasphalte* qui, en France, nous vient de Seyssel, de Gabian, du Puy-de-Dôme, et qui sert à faire ce mastic bitumineux, l'*asphalte*, dont on recouvre nos trottoirs. Le malthe sort des terrains tertiaires; mais il imprègne quelquefois aussi les roches des terrains secondaires et même houillers.

Charbon de bois. — Ce charbon résulte de la carbonisation ou de la distillation du bois en vase clos. Les bois que l'on considère comme *secs* contiennent généralement de 35 à 39 pour 100 de carbone et de 4 à 5 pour 100 d'hydrogène.

Le procédé ancien dit des *meules* se pratique sur place, dans la forêt même. Les branches de trois à quatre ans, de chêne, charme, hêtre, châtaignier, etc., sont coupées en rondins et séchées à l'air. On en forme des pyramides en rassemblant les rondins debout et laissant une

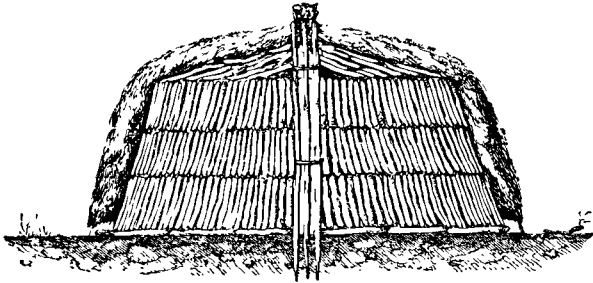


Fig. 155. Meule à charbon.

sorte de cheminée centrale (fig. 135). On recouvre la meule de menus branchages, de feuilles et enfin de terre, et l'on remplit la cheminée de copeaux enflammés. Le feu se communique peu à peu à la masse; la fumée, d'abord noire et dense, puis plus rare, blanche et bleuâtre, indique la marche de la carbonisation, qui dure plusieurs jours. On ouvre des événements sur des points de plus en plus bas, si l'on juge que la combustion a besoin d'être activée; puis, quand elle est à point, on bouche toutes les ouvertures avec de la terre et on laisse refroidir la meule.

Par ce mode de carbonisation on obtient 16 à 20 parties de charbon de bois pour 100 parties de bois sec de diverses essences.

Dans la *carbonisation par distillation* on chauffe le bois dans de

vases cylindriques clos. Les parties volatiles, eau, acide pyroligneux huiles et goudrons, gaz carbonique, oxyde de carbone, carbures d'hydrogène, se dégagent et se condensent en partie dans des serpents refroidis (voir t. II); le charbon reste dans le vase distillatoire. Par cette voie, on obtient de 26 à 28 de charbon pour 100 de bois sec. Il est très homogène, très combustible, sans fumérons, laissant de 1,5 à 3 pour 100 de cendres.

On produit aussi par ce procédé les charbons de bois légers destinés à la fabrication de la poudre.

Noir animal. — Le *noir animal* ou *charbon d'os* provient de la calcination des os en vase clos. Ceux-ci contiennent environ 63 parties de substances minérales, principalement formées de phosphate tribasique de chaux, unies à 37 pour 100 d'*osséine* dont la composition est analogue à celle de l'*albumine* d'œuf. La calcination des os à l'abri de l'air laisse un charbon azoté, poreux, imprégné de matières salines. Il jouit à un degré extrême de la propriété, commune à presque tous les charbons, mais à un moindre degré, de retenir dans ses pores et de rendre insolubles, fixées mais non détruites, la plupart des matières colorantes.

Le noir animal du commerce contient plus de 80 pour 100 de cendres solubles dans les acides, mais que l'on n'enlève que très difficilement et par des lavages prolongés à chaud, puis à froid, avec de l'eau fortement acidifiée d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi le noir *lavé*. S'il a été complètement privé de matières minérales il n'est que fort peu décolorant.

Le *charbon animal* s'obtient en calcinant le sang coagulé avec le quart de son poids de carbonate de potasse. Il est utilisé dans les laboratoires pour décolorer certaines solutions. Il trouve surtout son emploi dans les raffineries de sucre où il sert à blanchir les sirops avant cristallisation.

Propriétés chimiques du carbone. — Quelles que soient sa forme, ses propriétés physiques ou son origine, le carbone à la température du rouge s'unit à l'oxygène pour donner de l'acide carbonique CO^2 , si l'oxygène est en excès; de l'oxyde de carbone CO , dans le cas contraire. En s'unissant à l'oxygène pour former l'acide carbonique, les variétés de carbone dégagent les quantités de chaleur suivante :

12 gr. <i>graphite</i>	+ O^2 =	44 gr. CO^2 gaz	+ 94 ^{Cal.} 81.
12 gr. <i>diamant</i>	+ O^2 =	44 gr. CO^2 gaz	+ 94 Calories.
12 gr. <i>charbon amorphe</i>	+ O^2 =	44 gr. CO^2 gaz	+ 97 Calories.

12 grammes de carbone diamant en passant à l'état de carbone gazeux absorberaient, d'après M. Berthelot, 42,5 Calories.

Le carbone s'unit au soufre vers 1000 degrés et forme ainsi le sulfure de carbone CS². Il se combine directement à l'hydrogène à la haute température de l'arc électrique et donne naissance à l'*acétylène* C²H².

Il forme des carbures avec le fer, le manganèse, l'argent et quelques autres métaux.

Les combinaisons du carbone avec le chlore, l'azote et l'hydrogène s'obtiennent par voie indirecte.

Le carbone décompose l'eau au rouge en donnant un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Il enlève leur oxygène au rouge vif à presque tous les corps qui en contiennent.

Les charbons poreux, et particulièrement celui de bois, jouissent de la propriété de se charger des divers gaz comme par une sorte de dissolution. Un volume de charbon de bois absorbe :

<i>Gaz ammoniaic.</i>	90 vol.		<i>Oxyde de carbone</i>	9,15 vol.
— <i>chlorhydrique</i>	85		<i>Oxygène</i>	9,25
— <i>sulhydrique</i>	55 —		<i>Azote</i>	7,05 —
— <i>carbonique</i>	35 —		<i>Gaz des marais</i>	5,00 —
— <i>éthylène</i>	33 —		<i>Hydrogène</i>	1,75 —

Les gaz les plus solubles dans l'eau sont aussi les plus facilement absorbables. La pression et l'abaissement de température augmentent l'absorption; la chaleur et le vide la diminuent.

Ce phénomène est accompagné d'une élévation de température supérieure à celle qui apparaîtrait si on venait à liquéfier par pression les volumes des gaz condensés par le charbon.

Le carbone très divisé laissé à l'air se comporte souvent comme un oxydant, sans doute à cause de l'oxygène qu'il a condensé sous un état spécial. L'oxygène ne peut plus en être extrait que par le vide; une partie s'y est transformée en oxyde de carbone. Le chlore s'unit à l'hydrogène à l'obscurité en présence du charbon de bois.

On connaît l'emploi du charbon comme désinfectant, décolorant, épurateur. Il absorbe même certains corps solubles: acide arsénieux, sels de plomb, de cuivre, principes des quinquinas, de l'absinthe, etc.

Nous allons passer en revue les diverses combinaisons que donne le carbone avec les éléments métalloïdiques, celles en particulier que l'on trouve dans le règne minéral. Quant aux combinaisons carbonées complexes que produisent les animaux et les plantes, et aux innombrables dérivés du carbone que le chimiste sait aujourd'hui produire artificiellement, elles seront étudiées au Tome deuxième consacré à la *Chimie organique*.

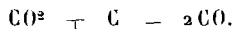
OXYDE DE CARBONE : CO

Ce gaz fut découvert par Lavoisier en 1776 ; il l'obtint en chauffant l'oxyde de zinc avec du charbon. Plus tard Cruikshank établit sa composition, et Clément-Desormes fit connaître ses propriétés.

L'oxyde de carbone se forme abondamment durant la combustion imparfaite du charbon dans nos foyers.

Il se produit avec dégagement de chaleur : $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2 + 30^{\text{Cal.}}$, 15.

On obtient en grandes quantités le gaz oxyde de carbone en réduisant l'acide carbonique par le charbon incandescent (fig. 136) :



Ou bien en chauffant au rouge certains carbonates ou oxydes avec du charbon en poudre :

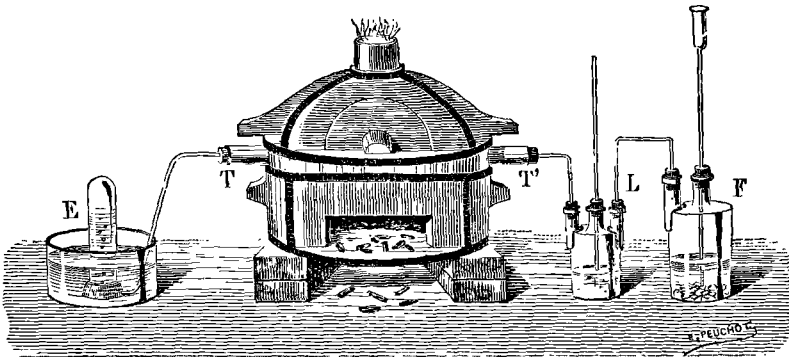
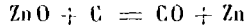


Fig. 136. — Production de l'oxyde de carbone par le charbon au rouge et l'acide carbonique.

L'eau décomposée au rouge par le charbon donne un mélange de 4 volumes d'hydrogène, 2 volumes d'oxyde de carbone et 1 volume d'acide carbonique.

Les acides oxalique, formique, tartrique, citrique, les sucres, le cyanure jaune de potassium, etc. traités par l'acide sulfurique concentré, dégagent de l'oxyde de carbone.

Dans les laboratoires on l'obtient en traitant par un excès d'acide sulfurique l'acide oxalique cristallisé ou le cyanure jaune desséché. Avec l'acide oxalique, en particulier, il se fait un mélange à volumes égaux d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :



On ajoute généralement un fragment de paraffine pour rompre la mousse qui se forme surtout au début de l'opération. Il faut faire barboter les produits gazeux dans des flacons laveurs à potasse qui absorbent l'acide carbonique et laissent passer seulement l'oxyde de carbone.

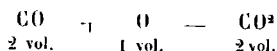
Propriétés. — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, sans saveur, apte à se liquéfier lorsque, après avoir été comprimé à 300 atmosphères et refroidi à -30 degrés, on le laisse brusquement se détendre (*Cailletet*). Sa densité à l'état gazeux est de 0,967. Il pèse 1^{er},25 par litre.

Un litre d'eau en dissout 25 centimètres cubes à 15 degrés.

C'est un corps neutre incapable de s'unir aux acides ou aux bases, du moins directement et à froid. La solution acide ou ammoniacale de chlorure cuivreux l'absorbe pour former le composé $4\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 3\text{CO}, 8\text{H}^2\text{O}$.

A une très haute température l'oxyde de carbone se dissocie un peu en charbon et oxygène; l'étincelle électrique le décompose aussi partiellement.

Il brûle avec une flamme bleue en s'unissant à son demi-volume d'oxygène et dégageant 66^{cat},8. Il produit ainsi son propre volume d'acide carbonique :



La combustion n'aurait pas lieu, suivant Traube, lorsque les gaz sont parfaitement secs.

La combinaison directe de l'oxygène à l'oxyde de carbone commence et se continue lentement avant le rouge sombre (*A. Gautier*). Elle se produit même à froid en présence du noir de platine.

L'oxyde de carbone s'oxyde très lentement à *froid* par l'acide chromique, très rapidement déjà à 65 degrés par l'acide iodique anhydre (*Id.*). Ce gaz réduit lentement l'azotate d'argent ammoniacal, même à froid et dilué dans l'air (*Berthelot*).

A chaud il est décomposé par le potassium avec formation de charbon et d'oxyde métallique. A la température de fusion du métal il se fait un composé organique répondant à la formule $\text{C}^{\text{K}}\text{O}^{\text{K}}$.

Sous l'influence des rayons solaires, l'oxyde de carbone s'unit directement à son volume de chlore pour donner de l'oxychlorure de carbone COCl^2 . La contraction des volumes gazeux est de moitié : cas très remarquable, sinon unique, où deux gaz s'unissent volume à volume avec contraction. Il se dégage, lors de cette union, 18^{cat},8.

En réagissant au rouge sur les oxydes métalliques, l'oxyde de carbone les réduit en s'emparant de leur oxygène, tandis que son charbon s'unit quelquefois au métal.



Ce mode de réduction des oxydes métalliques est constamment utilisé en métallurgie.

L'oxyde de carbone s'unit au nickel à la température de 30 degrés, pour former le composé $\text{Ni}(\text{CO})_4$, liquide très oxydable, inflammable, vénéneux, décomposable à chaud.

La fonte au rouge dissout 4 à 5 fois son volume d'oxyde de carbone.

Effets toxiques de l'oxyde de carbone. — Ce gaz est un dangereux poison. Un centième dans l'air que respire un oiseau le tue en deux minutes; un quatre-centième en trois minutes. Les oiseaux et les mammifères supportant, quelque temps du moins, des doses très supérieures d'acide carbonique, on doit rapporter surtout à l'empoisonnement par l'oxyde de carbone les asphyxies dites *par le charbon*. Elles s'élèvent à 11 pour 100 de la totalité des empoisonnements constatés en France. Les empoisonnements accidentels sont fort nombreux, soit que le gaz toxique provienne de réchauds ou de fourneaux mal allumés, soit qu'il se dégage de poêles à *tirage insuffisant*, soit, comme l'a démontré M. H. Sainte-Claire Deville, que l'oxyde de carbone filtre à travers la fonte de ces poêles à la température du rouge à laquelle ils sont souvent portés.

Les symptômes de l'empoisonnement aigu par l'oxyde de carbone sont les suivants : pesanteur de tête, bruits et sifflements dans les oreilles, somnolence, céphalalgie avec compression des tempes, vertiges, tremblements, faiblesse musculaire, mouvements rapides de la respiration, battements du cœur tumultueux, insensibilité, coma, respiration stertoreuse, enfin mort précédée ou non de convulsions.

L'empoisonnement peut se produire même en plein air. Si les inhalations de ce gaz ne sont pas suivies de mort immédiate, il arrive souvent que les malades, après quelques jours de mieux apparent, sont pris de syncopes, d'insensibilité générale, de paralysie, d'immobilité et de coma; ils peuvent mourir plusieurs semaines après qu'ils ont été soustraits à l'action de ce gaz délétère (*Bourdon*).

Dans l'intoxication aiguë apparaît toujours la glycosurie débutant une heure après l'inhalation du gaz, et ayant une durée de deux à trois jours; dans l'empoisonnement plus lent on observe du vertige, de l'oppression, des syncopes, des hallucinations de la vue, de l'ouïe, enfin de l'obtusion intellectuelle.

Les travaux de Cl. Bernard ont démontré que l'oxyde de carbone déplace son propre volume de l'oxygène qui est faiblement uni à l'hémoglobine dans les globules rouges du sang; il rend ces globules impropres à l'hématose; à la place de l'*oxyhémoglobine*, il se fait de la *carboxyhémoglobine*, composé défini et cristallisable dont les gaz inertes ou le vide ne déplacent que très difficilement l'oxyde de carbone.

Le spectre d'absorption du sang ainsi intoxiqué est, comme celui de l'oxyhémoglobine, caractérisé par deux bandes obscures placées entre les raies D et E de Fraunhofer; la seconde empiète un peu sur la ligne E du spectre.

Sur un sujet mort par intoxication oxycarbonique, le huitième seulement de l'hémoglobine est transformé en carboxyhémoglobine qui agit comme un véritable poison sur les centres nerveux. Le meilleur antidote est la respiration artificielle d'oxygène.

Le cadavre des sujets empoisonnés par l'oxyde de carbone conserve longtemps sa souplesse et sa coloration rosée. Il ne se putréfie que fort lentement; son sang reste fluide et rutilant.

On peut caractériser cette intoxication, soit au moyen des bandes spectrales ci-dessus décrites, soit en ajoutant au sang son demi-volume d'acide acétique et extrayant les gaz par le vide : l'oxyde de carbone se dégage avec les autres gaz. Après avoir enlevé l'acide carbonique par la potasse, on les mélange d'oxygène et, dans un appareil spécial (*grisoumètre Coquillon*), on soumet le mélange à l'action du platine rendu incandescent par la pile. L'oxyde de carbone, s'il en existe, est ainsi changé en acide carbonique et le double de la contraction de volume observée représente le volume d'oxyde de carbone qui se trouvait dans le gaz primitif.

ACIDE CARBONIQUE : CO²

« Soixante-deux livres de charbon de chêne », écrit Van Helmont vers le commencement du xvii^e siècle, « laissent en brûlant une livre de cendres. Les soixante et une livres qui restent ont servi à former l'*esprit sylvestre*. Cet esprit, inconnu jusqu'ici, qui ne peut être contenu dans des vaisseaux, ni réduit en un corps visible, je l'appelle d'un nouveau nom, *gas*. Il y a des corps qui renferment cet esprit... il y est alors comme concrété et coagulé sous la forme des autres matières. On le fait sortir de cet état par le *ferment*, comme cela s'observe dans la fermentation du vin, du pain, de l'hydromel. »

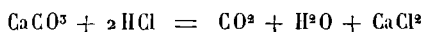
On voit dans ce curieux passage, le grand médecin bruxellois préluder à l'usage de la balance, donner une preuve indirecte de la matérialité de ces corps invisibles et jusque-là incoercibles, auxquels il donne pour la première fois le nom de *gas*, et affirmer l'identité de ce *gaz sylvestre* avec celui qui se produit dans les fermentations vineuse et panaière.

Plus tard Black et Priestley firent connaître ses principales propriétés. Ils l'appelèrent *air fixe*, *acide crayeux*, *acide aérien*; mais ce n'est qu'en 1776 que Lavoisier démontra sa vraie nature et définit sa composition. Il lui imposa le nom définitif d'*acide carbonique*.

L'acide carbonique se retrouve presque partout, dans l'air, dans les

eaux, dans le sol ; il sort de la profondeur de tous les terrains ; il est lancé par les volcans ; il est le produit des combustions lentes ou vives, des putréfactions et fermentations de toute sorte. Il est expiré par les animaux et les plantes ; il existe à l'état de carbonates calcaires et magnésiens dissous dans la plupart des eaux potables et dans l'eau des mers. Uni à la chaux, il forme une partie des montagnes et des principaux terrains stratifiés.

Préparation. — Dans les laboratoires, l'acide carbonique se prépare en faisant agir l'acide chlorhydrique, étendu de 3 à 4 volumes d'eau, sur de la craie, ou mieux sur du marbre en morceaux (fig. 137). La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



On lave le gaz dans un flacon contenant de l'eau où il se dépouille de l'acide chlorhydrique qu'il pourrait entraîner, et on le recueille sur l'eau ou sur le mercure.

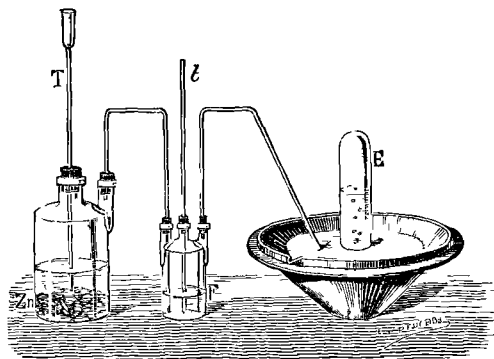


Fig. 137. — Préparation de l'acide carbonique.

On peut le sécher en le faisant passer à travers l'acide sulfurique ou le chlorure de calcium sec.

Dans l'industrie on le produit de façons fort diverses. Pour fabriquer les eaux gazeuses, on se sert de la craie en poudre et de l'acide sulfurique :

ce mélange est malaxé par un agitateur. Dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque ou de la céruse, on l'obtient grâce à la calcination du calcaire en s'aidant ou non de l'action de la vapeur d'eau. On peut aussi tirer parti de la combustion du charbon, ou recueillir directement l'acide carbonique au griffon de certaines eaux minérales gazeuses (*Vichy, Mont-Dore, etc.*).

Propriétés physiques. — L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une odeur piquante et suffocante, d'une saveur aigrelette. Sa densité à 0 degré et 760 millimètres de pression est de 1,52897. Un litre pèse 1^{gr},970.

Cette grande densité fait qu'on peut le transvaser aisément même au sein de l'air (fig. 138). Elle explique que ce gaz s'accumule à la partie inférieure des caves, des grottes, des puits et galeries de mines, des tonneaux en fermentation, etc. Une bulle de savon gonflée d'air rebou-

dit sur une couche d'acide carbonique versé dans une grande éprouvette.

Le gaz carbonique a été liquéfié par Faraday à 0 degré sous la pression de 36 atmosphères. Il constitue dans cet état un liquide incolore, très mobile, d'une densité de 0,947, doué d'un très grand coefficient de dilatation.

Voici les tensions de vapeur de l'acide carbonique liquéfié :

A — 79°	1,0 atm.
à 0°	35,4 —
à + 12°	49,0 —
à + 22°	61,0 —
à + 25°	67,0 —
à + 29°	69,7

Au-dessus de 31 degrés l'acide carbonique ne se liquéfie plus, quelle que soit la pression : il présente alors le phénomène du *point critique*. (Voir p. 47).

Le gaz carbonique liquide, fortement comprimé dans des appareils en fer forgé, se fabrique aujourd'hui industriellement et s'expédie, pour le besoin des brasseries, pour faire monter la bière en pression, fabriquer des eaux gazeuses, produire du froid, etc. Dans ce dernier cas on reçoit le jet composé de liquide et de gaz carbonique comprimé sortant du cylindre qui le contient, dans une boîte spéciale en laiton recouverte d'ébonite où il tourbillonne et se solidifie, grâce à cette détente rapide, sous la forme d'une neige très légère qui se laisse pelotonner et comprimer. En s'évaporant librement à l'air, cette neige peut s'abaisser jusqu'à — 79 degrés et dans le vide à — 97 degrés. On augmente encore notablement les effets frigorifiques de cet acide carbonique solide en le mélangeant avec un peu d'éther qui le liquéfie en partie et assure les contacts. On peut ainsi solidifier rapidement plusieurs kilogrammes de mercure.

L'acide carbonique en neige peut être placé sur la paume de la main sans inconvénients. Grâce au phénomène de la caléfaction, il se développe autour du bloc d'acide carbonique un courant continu de gaz non conducteur qui empêche tout contact direct et tout effet violent.

L'acide carbonique liquéfié ne rougit pas la teinture de tournesol. Il dissout les résines, l'acide borique, la naphthaline, les iodures de soufre et de phosphore. Il paraît cristalliser en cubes.

L'eau dissout à 0 degré 1^{vol},797 de gaz acide carbonique. Elle en dissout son volume à 15 degrés ; les quantités qui se dissolvent restent,

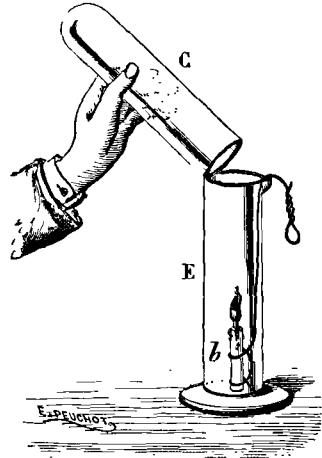


Fig. 158. — Expérience du duc de Chaulnes. Acide carbonique versé de l'éprouvette C en E sur une bougie qui s'éteint. L'expérimentateur remplaçait ensuite la bougie par une souris qui était asphyxiée.

pour une même température, à peu près proportionnels à la pression : ainsi à 2 atmosphères de pression et à 15 degrés un litre d'eau dissout 2^{lit},3 ; à 3 atmosphères, 3^{lit},4, etc., d'acide carbonique.

Propriétés chimiques. — Sous l'influence d'une forte chaleur, ou sous l'action des étincelles d'induction ou de l'effluve, l'acide carbonique se dissocie partiellement en oxyde de carbone et en oxygène.

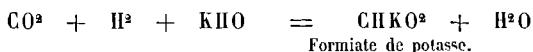
Ce gaz éteint les corps en combustion et ne brûle pas lui-même. Toutefois le potassium, le sodium et le magnésium continuent à brûler dans CO² en le décomposant. Il est absorbé par les alcalis et trouble l'eau de chaux, avec laquelle il forme du carbonate de calcium qu'il redissout ensuite. Il n'est pas absorbé par les oxydes terreux anhydres.

L'acide carbonique en solution dans l'eau dissout les carbonates de chaux, de magnésie, de fer (1), les phosphates de chaux, s'il n'y a pas de carbonate de chaux en présence, la silice même, propriété qui explique la formation des dépôts calcaires et phosphatiques naturels et des incrustations siliceuses de certaines eaux.

On ne connaît pas l'hydrate normal d'acide carbonique CO²,H²O ou CO(OH)².

En passant sur le charbon incandescent l'acide carbonique se transforme en oxyde de carbone (p. 334). Un courant très lent d'acide carbonique est décomposé de même par le fer au rouge cerise, mais non par le cuivre pur.

L'amalgame de sodium, et la tournure de zinc en présence des alcalis hydratés, réduisent l'acide carbonique par l'hydrogène naissant qu'ils produisent et donnent ainsi des formiates :



A 900 degrés l'acide carbonique n'est pas réduit par l'hydrogène sec. A 40 atmosphères de pression l'acide carbonique déplace la silice des silicates alcalins (observation de grande importance en géologie) et l'acide iodhydrique de l'iodure de potassium en solution (*d'Arsonval*).

Composition de l'acide carbonique. — Lavoisier puis H. Davy ont montré que le charbon pur ou le diamant brûlant dans un ballon plein d'oxygène, donnent exclusivement de l'acide carbonique dont le volume est égal à celui de l'oxygène qui disparaît :

Or si de la densité de l'acide carbonique	1,529
on soustrait celle de l'oxygène.	1,101
Il reste pour la densité du carbone en vapeur. . .	0,423

(1) Il n'existe pas, à proprement parler, de bicarbonate de chaux ou de magnésie, mais les carbonates terreux neutres deviennent solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique.

résultat qui, calculé en centièmes, donne pour l'acide carbonique la composition $C = 27,6$ et $O = 72,4$.

La composition très exacte de l'acide carbonique fut déterminée par Dumas et Stas, en 1840, en brûlant du diamant, ou du graphite purifié, dans un courant d'oxygène pur et sec. Ils trouvèrent ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{En centièmes :} \\ C = 27,27 \\ O = 72,73 \\ \hline 100,00 \end{array} \quad \text{et en atomes :} \quad \begin{array}{l} = 12,00 \\ O^2 = 32,00 \\ \hline 44,00 \end{array}$$

L'acide carbonique forme des carbonates neutres CO^2R^2 et des carbonates acides CO^2RH ou bicarbonates. Il existe aussi quelques carbonates basiques.

Applications de l'acide carbonique. — Nous avons déjà cité plus haut les applications de l'acide carbonique liquide à la production des pressions et des froids intenses.

L'acide gazeux sert à fabriquer les eaux de boisson dites *Eaux de Seltz artificielles*. On les obtient en chargeant de l'eau potable, à 2 atmosphères environ, de gaz carbonique contenu dans un cylindre où il se comprime lui-même grâce à l'attaque de la craie par l'acide sulfurique étendu d'eau. La solution du gaz par l'eau se fait dans des appareils de cuivre résistants. Ils sont doublés d'étain, quelquefois plombifère, ainsi que les tuyaux d'échappement. Telle est l'origine principale de la petite dose de plomb que l'on trouve souvent dans les eaux de Seltz d'un usage si répandu.

On peut préparer de petites quantités d'eau de Seltz sur la table même, au moyen d'un appareil composé de deux vases superposés en verre très fort, appareil où le gaz acide carbonique est produit par la réaction de l'acide tartrique ou du bisulfate de potasse sur le bicarbonate de soude. Aujourd'hui l'eau de Seltz se fabrique industriellement en faisant arriver directement dans le siphon plein d'eau le gaz carbonique comprimé dans les cylindres de fonte qui servent à le transporter.

Dans les fabriques de sucre, l'acide carbonique sert à précipiter la chaux employée à la défécation des jus sucrés, soit qu'il provienne de la calcination du calcaire, soit qu'il dérive de la combustion du charbon. On l'utilise encore à produire la céruse par le procédé de Thénard, les bicarbonates alcalins, la soude par le procédé dit à l'ammoniaque, etc.

L'acide carbonique a été employé en médecine à la fois comme excitant en solution dans l'eau, et comme anesthésique en inhalations mélangé à beaucoup d'air, ou même en injections directes dans la gorge, sur le col utérin, à la surface des plaies ouvertes à l'air, etc.

À Marienbad, Carlsbad, etc., on donne des bains d'acide carbonique

dans les maladies des yeux, des oreilles, de l'utérus. On emploie ce gaz tantôt mêlé d'air, tantôt d'hydrogène sulfuré.

L'acide carbonique liquéfié, ou sous forte pression, est apte à stériliser à froid, sans en coaguler les matières albumineuses, les liquides très altérables de l'économie. Le sang sous de hautes pressions est changé en un pigment où domine l'hématine (*d'Arsonval*).

Action de l'acide carbonique sur l'économie. — Le gaz acide carbonique est délétère. Les chiens qui respirent de l'air chargé de 10 pour 100 de ce gaz sont rapidement suffoqués. A 5 pour 100 ils éprouvent un malaise très prononcé et ne sauraient être maintenus longtemps dans cette atmosphère où l'hématose ne peut plus s'accomplir, les gaz expirés contenant moins d'acide carbonique que le mélange en question. Un air qui ne contient que 1 millième d'acide carbonique est supportable, mais les expériences faites sur les grands animaux ont établi qu'ils ne sauraient continuer à vivre dans ce milieu sans dépérir sensiblement. Cl. Bernard a montré qu'un verdier succombe rapidement dans une atmosphère composée de 13 pour 100 d'acide carbonique, 39 pour 100 d'oxygène et 48 pour 100 d'azote, milieu plus riche que l'air en oxygène. Les ouvriers soumis aux dégagements continus d'acide carbonique se plaignent généralement de céphalalgie, de fatigue musculaire; ils sont anémiés.

L'acide carbonique pénètre par la peau aussi bien que par les poumons; l'intoxication peut avoir lieu exclusivement par l'enveloppe cutanée.

Les symptômes de l'empoisonnement aigu par l'acide carbonique sont les suivants : sensation de chaleur et d'étouffement, paresse musculaire et impossibilité des mouvements volontaires, perte de connaissance, ralentissement de la circulation et de la respiration, abaissement de la température, dilatation de la pupille, mort.

Le cadavre des sujets qui ont succombé à cette intoxication se conserve assez longtemps. Le sang est noir et les tissus de couleur sombre.

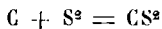
Les premiers secours à donner aux personnes menacées de succomber par l'acide carbonique sont la respiration artificielle d'air pur ou d'oxygène. Il est bon de faire passer l'air respiré à travers une serviette très légèrement imprégnée de chlore et de vinaigre et d'exercer, si les mouvements respiratoires ont cessé, la traction rythmée de la langue.

SULFURE DE CARBONE : CS²

Observé par Lampadius en 1796, préparé pour la première fois en unissant le soufre au charbon par Clément Desormes en 1802, le sulfure de carbone ne fut bien connu que lorsque Vauquelin, le décom-

posant au rouge par le cuivre, l'eut ainsi dédoublé en ses deux éléments.

Préparation. — Dans les laboratoires on le prépare en faisant réagir le soufre à une température élevée sur du charbon léger contenu dans une cornue de grès tubulée en communication avec un récipient refroidi (fig. 139). Par la tubulure de la cornue passe un tube T plongeant au fond et fermé en haut par un bouchon d'argile. On introduit de temps en temps un fragment de soufre par ce tube, on ferme et on laisse à chaque fois le sulfure distiller. Il se produit grâce à la réaction suivante :



Dans l'industrie, la cornue est remplacée par une série de cylindres en terre réfractaire, *verniss intérieurement*, fermés par le bas, et placés dans un foyer où ils peuvent être portés au rouge vif. Un faux fond intérieur supporte le charbon ; un tube de terre traverse ces cylindres de haut en bas : il est destiné à l'introduction du soufre. La calotte supérieure des cylindres porte trois ouvertures, l'une laisse passer le tube destiné à verser le soufre, l'autre sert au chargement du charbon, la troisième donne issue aux gaz et vapeurs formés dans la réaction. On remplit ces cylindres de *charbon de bois*, on porte au rouge vif, et l'on verse de temps en temps du soufre par le haut. Celui-ci se volatilise et sa vapeur attaquant le charbon forme avec lui le sulfure de carbone qui s'échappe avec divers autres gaz provenant des impuretés du charbon de bois. Ces vapeurs se refroidissent ensuite dans de grands cylindres horizontaux entièrement immergés, et se condensent entièrement dans des cuves en zinc ou en maçonnerie remplies d'eau. Finalement, on rectifie le sulfure dans de grandes chaudières en tôle rivée chauffées à la vapeur.

Le sulfure de carbone commercial n'est pas pur ; son odeur fétide lui vient de divers composés sulfurés, hydrogénés et peut-être azotés. Pour le purifier Cloëz a conseillé de l'abandonner vingt-quatre heures avec 1/2 pour 100 de sublimé corrosif en poudre, de décantier, d'addi-

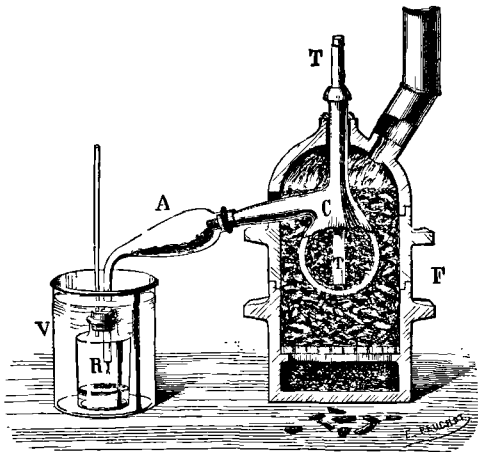


Fig. 139.
Préparation, au laboratoire, du sulfure de carbone.

tionner la partie claire d'un peu d'huile et de rectifier sur du chlorure de calcium fondu.

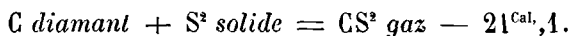
Propriétés physiques. — C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée assez agréable, lorsqu'il est pur, infecte dans le cas contraire. Il bout à 47 degrés. Sa densité est de 1,293 à 0°. Il se solidifie à — 116 degrés. Il se volatilise rapidement. En s'aidant du vide on produit ainsi un froid de — 60 degrés. La densité de vapeur du sulfure de carbone est de 2,645. Il est très réfringent.

Il n'est pas miscible à l'eau, qui n'en dissout qu'un ou deux millièmes. Cette solution, dont on a pu essayer avec avantage l'action sur les maldes, est d'une antisepticité des plus remarquables.

Le sulfure de carbone dissout aisément le soufre, le phosphore, l'iode, les corps gras, le caoutchouc, la chlorophylle, etc.

Propriétés chimiques. — La chaleur dissocie lentement le sulfure de carbone à la température même où il se forme. Il s'établit entre les éléments dont il est composé et sa vapeur un équilibre dépendant de la température et des condensations relatives.

Le sulfure de carbone est formé à partir de ses éléments avec absorption de chaleur :



Mais à partir des éléments gazeux, sa production est accompagnée de chaleur, 12 grammes de carbone diamant absorbant, on l'a vu, 42 Calories pour se volatiliser.

Le bisulfure de carbone se décompose lentement à la lumière solaire en donnant du soufre et un protosulfure de carbone (CS)^{*} substance pulvérulente de couleur marron, insoluble dans l'eau, l'alcool, la benzine, qui se dédouble à 210° en soufre et charbon (*Loew; Sidot*). L'arc électrique donne dans la vapeur de sulfure de carbone un sulfure C⁵S².

Le sulfure de carbone CS² est très inflammable. Il produit, en brûlant, des acides sulfureux et carbonique et dépose en même temps du soufre, si la quantité d'air est insuffisante.

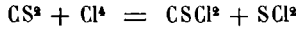
Les mélanges de sulfure de carbone et d'air sont fort dangereux et produisent de violentes explosions. La combinaison se fait déjà vers 150 degrés (*Frankland*). Aussi doit-on se défier de ses vapeurs qui, grâce à leur densité, rampent sur le sol et vont s'enflammer à l'ouverture des foyers.

Au rouge, le chlore produit avec la vapeur de sulfure de carbone du chlorure de soufre et du perchlorure de carbone :



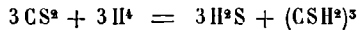
A froid, le même gaz transforme lentement le sulfure de carbone, à

l'obscurité ou à la lumière, en chlorosulfure de carbone et chlorure de soufre :



Ce chlorosulfure ou thiophosgène est aujourd'hui utilisé pour la fabrication des matières colorantes dérivées de la houille. L'eau le décompose en acide chlorhydrique, acide carbonique et hydrogène sulfuré.

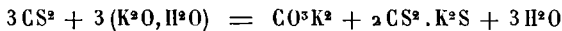
L'hydrogène naissant change l'oxyde de carbone en gaz sulfhydrique et trisulfométhane :



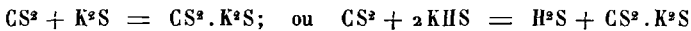
Le zinc, le fer, le cuivre décomposent le sulfure de carbone en se transformant en sulfures et laissant du carbone libre.

C'est un sulfurant énergique; en faisant passer ses vapeurs sur la silice, l'alumine, l'acide borique portés au rouge, Fremy a obtenu les sulfures cristallisés correspondants, sulfures que l'eau décompose.

Le sulfure de carbone est absorbé lentement par les hydrates alcalins qu'il convertit en carbonates et sulfocarbonates :



Les sulfures alcalins s'unissent facilement à lui pour donner les sulfocarbonates :



Les sulfocarbonates se dissocient ensuite lentement à l'air en produisant du sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré et divers composés oxysulfurés. Ils sont utilisés en agriculture pour combattre le phylloxera.

Usages du sulfure de carbone. — Il sert dans l'industrie à extraire les corps gras, dissoudre les résines, etc. Les essences de fleurs les plus fines et les plus fugaces sont enlevées par ce dissolvant avec tout leur parfum et restent à l'état de liberté lorsqu'on évapore le sulfure avec précaution (*Millon*).

Il sert à *vulcaniser* le caoutchouc, opération qui consiste à tremper cette substance dans un mélange de sulfure de carbone, de soufre et d'un peu de chlorure de soufre. Le caoutchouc vulcanisé conserve sa flexibilité et son élasticité dans des limites très étendues de température.

On a parlé plus haut de la fabrication des sulfocarbonates.

On fabrique avec le sulfure de carbone des thermomètres destinés à la mesure des basses températures.

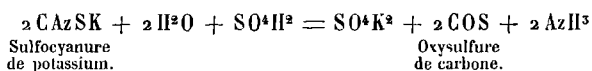
Le sulfure de carbone a été employé en médecine à l'extérieur et à

l'intérieur comme désinfectant et parasiticide. On l'a ordonné avec succès dans la diphtérie confirmée en pulvérisations répétées dans la gorge. Il a été employé comme antiseptique pour la conservation des viandes, des herbiers. Enfin on en a fait une grande consommation pour combattre le phylloxera.

Le sulfure de carbone est vénéneux à doses répétées. Il produit de la céphalalgie, des nausées, des vertiges, un affaiblissement général des forces, de l'intelligence et du sens génésique.

OXYSULFURE DE CARBONE : COS

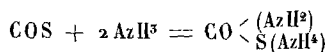
Ce corps, découvert par Than, s'obtient en faisant réagir à 0 degré le sulfocyanure de potassium sur l'acide sulfurique aqueux. On fait traverser au gaz ainsi produit un tube contenant de l'oxyde de mercure pour éliminer les acides cyanhydrique et formique qui prennent en même temps naissance, puis un petit flacon contenant un peu d'aniline pour absorber les vapeurs de sulfure de carbone; on lave ensuite le gaz à l'eau légèrement chlorhydrique, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le recueille sur le mercure. La réaction est la suivante :



Le même gaz est facile à préparer par l'action à chaud de l'oxychlorure COCl^2 sur le sulfure de cadmium et d'autres sulfures. Il se fait aussi une certaine quantité d'oxysulfure de carbone lorsqu'on fait passer au rouge naissant un mélange de vapeurs de soufre et d'acide carbonique, ou d'oxyde de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique sur de l'alumine ou sur des roches alumineuses (*A. Gautier*). Cette observation peut expliquer sa présence dans quelques eaux minérales sulfureuses.

C'est un gaz incolore, liquéfiable à 0 degré sous la pression de 12^{atm} ,5. Il brûle avec une flamme bleue en donnant des acides carbonique et sulfureux. L'eau en dissout son volume et prend une saveur sucrée, puis sulfureuse, qui rappelle celle des eaux sulfureuses naturelles; mais elle le décompose lentement en acide carbonique et hydrogène sulfuré, avec production de soufre si l'on opère à l'air. L'oxysulfure de carbone est lentement absorbé par la potasse et par l'eau de chaux.

Il s'unit directement à l'ammoniaque pour former un oxysulfocarbamate.



VINGT-SIXIÈME LEÇON

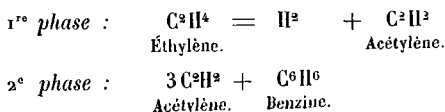
HYDRURES ET CHLORURES DE CARBONE. — AZOTURE DE CARBONE OU CYANOGENÈ.
ACIDE CYANHYDRIQUE

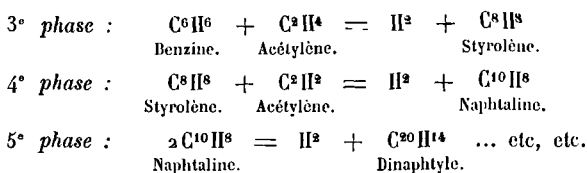
HYDRURES DE CARBONE OU HYDROCARBURES

Nous nous bornerons à signaler ici la grande famille des *hydrures de carbone* ou *hydrocarbures*, qui sont du domaine presque exclusif de la *chimie organique* et que nous étudierons avec détail au Tome II.

Ces hydrocarbures se rencontrent dans le *règne minéral* (hydrocarbures des pétroles, bitumes, gaz des mines, etc.), dans le *règne végétal* (essences de térébenthine, de citron, caoutchouc, etc.)... ; ou bien ce sont des *produits artificiels* : l'acétylène, la benzine, l'anthracène sont dans ce dernier cas. Tous répondent à la formule générale $C^nH^{2n+2-2p}$, formule où p peut varier de n à 0, et qui montre 1° que l'hydrogène est toujours en nombre pair dans ces composés ; 2° que l'hydrocarbure le plus riche en hydrogène ($p=0$) correspond à la formule C^nH^{2n+2} ; 3° que le plus pauvre en hydrogène ($p=n$) correspond à C^nH^2 , tous les termes étant du reste possibles entre C^nH^{2n+2} , et C^nH^2 , et n pouvant varier depuis 1 jusqu'à des nombres très grands. On voit par ces quelques considérations le nombre immense d'hydrocarbures que l'on peut prévoir, nombre qui devient à peu près incommensurable si l'on ajoute qu'à chacune des formules en C^n (pour $n > 2$) correspondent plusieurs isomères, c'est-à-dire plusieurs corps de composition commune, mais de propriétés différentes. On a calculé, par exemple, que le terme saturé en $C^{20}H^{42}$ comprend à lui seul plus de 200 000 isomères ayant tous la même formule $C^{40}H^{82}$, mais dont les atomes de carbone et d'hydrogène sont différemment situés dans la molécule.

Lorsqu'on chauffe ces hydrocarbures à une température suffisante, ils tendent à la fois à s'appauvrir en hydrogène, qui devient libre, et à unir entre eux leurs résidus moléculaires ainsi enrichis en carbone. De ce mécanisme résultent des hydrocarbures nouveaux plus complexes que leurs générateurs, et dont les molécules contiennent un nombre d'atomes de carbone supérieur à ceux des composants. Par exemple, sous l'influence de la chaleur seule l'on observe les transformations successives suivantes du gaz éthylène C^2H^4 :

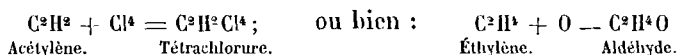




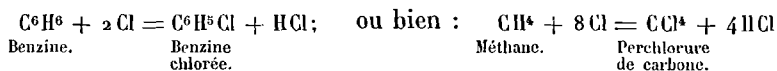
Comme on le voit, on est parti de l'éthylène, hydrocarbure en C^nH^{2n} ou $n = 2$ pour arriver ainsi successivement au dinaphtyle en $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ où $n = 20$ et, si la température était suffisante, on arriverait ainsi, par des polymérisations successives avec perte d'hydrogène, jusqu'au corps $\text{C}^p\text{H}^{2p-2p}$ qui serait le *carbone* lui-même, mais fortement polymérisé. (*Berthelot.*)

Les carbures d'hydrogène sont dit *saturés* ou *complets* lorsqu'ils sont incapables de s'unir *directement* à une nouvelle quantité d'hydrogène, ou lorsqu'ils ne peuvent pas contracter de combinaisons directes avec le chlore, le brome, l'oxygène. Les carbures saturés répondent tous à la formule $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. Le carbure CH_4 , *gaz formène* ou *gaz des marais*, est le plus simple de ces carbures saturés qui forment en grande partie les pétroles naturels américains.

Les carbures *non saturés* ou *incomplets* $\text{C}^n\text{H}^{2n-2p}$ ($p < n$) contractent des combinaisons directes soit entre eux, soit avec d'autres carbures incomplets comme eux, soit enfin avec le chlore ou l'oxygène :



Le chlore, le brome, l'oxygène peuvent agir sur tous ces hydrocarbures, saturés ou non saturés, pour se substituer à l'hydrogène et donner des chlorhydrures ou des chlorures de carbone :

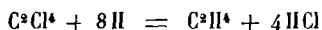


CHLORURES DE CARBONE

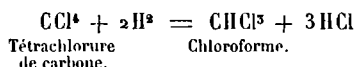
Ces chlorures ne peuvent pas s'obtenir directement par l'action du chlore sur le carbone libre : mais à température plus ou moins élevée, au soleil, en présence d'un peu d'iode, etc., le chlore se substitue en partie ou en totalité à l'hydrogène des hydrocarbures et donne des chlorhydrures et chlorures de carbone, *saturés* ou *non saturés*, qui jouissent souvent de propriétés correspondant aux hydrocarbures dont ils sont originaires, hydrocarbures dont ils conservent la structure générale après cette substitution de Cl à H.

On peut, grâce à l'action du chlore, passer d'un hydrocarbure au

chlorure correspondant : le gaz éthylène C^2H^4 , par exemple, donnera le sesquichlorure de carbone C^2Cl^4 . Inversement on peut quelquefois revenir d'un chlorure de carbone à l'hydrogène carboné de même type. Ainsi, en faisant passer dans un tube de porcelaine porté au rouge un mélange d'hydrogène en excès et de sesquichlorure de carbone on a la réaction :



De même on peut avoir, grâce à l'hydrogène naissant et à froid :



Après ces considérations générales, nous dirons ici un mot seulement des chlorures de carbone principaux.

Tétrachlorure de carbone CCl^4 . — Il fut découvert par V. Regnault, en 1839, en faisant agir le chlore sur le chloroforme. On le prépare facilement lorsqu'on fait passer au rouge, dans un tube de porcelaine, un courant de chlore saturé de vapeurs de sulfure de carbone. Il se produit ainsi un mélange de tétrachlorure de carbone et de chlorure de soufre. On peut encore l'obtenir en dirigeant du chlore sec dans du sulfure de carbone additionné d'un peu de trichlorure d'antimoine ou de traces d'iode. On sépare par rectification le tétrachlorure du chlorure de soufre en ne recueillant que le produit qui bout à $75^{\circ},5$.

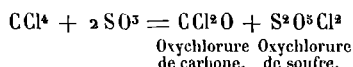
C'est un liquide incolore, d'odeur éthérée agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 0° est de 1,63.

Il se décompose au rouge vif en chlore et *sesquichlorure* de carbone :



On a dit comment l'hydrogène naissant agit à froid sur ce corps.

Sous l'influence de certains oxydes (*oxyde de zinc*) ou de certains acides anhydres (*anhydride sulfurique, anhydride phosphorique*) ce corps tend à donner de l'oxychlorure de carbone :



Bichlorure de carbone C^2Cl^4 . — Il se forme lorsqu'on porte au rouge le sesquichlorure C^2Cl^6 , ou lorsqu'on enlève à ce sesquichlorure deux de ses atomes de chlore par le sulfhydrate de potassium par exemple :



Il suffit de distiller et d'étendre d'eau la liqueur qui passe pour que le

bichlorure se sépare. C'est un liquide incolore, mobile, d'une densité de 1,619 à 15 degrés. Il bout à 116°,77. Sous l'influence du chlore et de la lumière il régénère le sesquichlorure dont il provient.

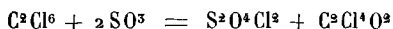
La potasse le transforme vers 200 degrés en oxalate de potasse, chlorure de potassium et hydrogène.

Sesquichlorure de carbone C^2Cl^6 . — Ce corps, découvert en 1824 par Faraday, résulte, comme nous l'avons vu, de l'action de la chaleur rouge sur le tétrachlorure.

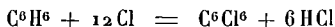
On le prépare en faisant passer, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, un courant continu de chlore dans du bichlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$ exposé au soleil et maintenu à l'ébullition. D'après Damoiseau, il suffirait pour l'obtenir de faire circuler sur une longue colonne de noir animal, maintenue à 400 degrés, un mélange de chlore en excès et de chlorures d'éthyle ou d'éthylène.

Le sesquichlorure de carbone forme de beaux prismes rhomboïdaux droits doués d'une odeur camphrée. Leur densité est de 2,0. Ils fondent à 160 degrés et se volatilisent à 183 degrés. Ils sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Vers 100 degrés, le sesquichlorure de carbone est attaqué par l'anhydride sulfurique et donne les oxychlorures $C^2Cl^4O^2$ et $S^2O^4Cl^2$:



Benzine perchlorée ou chlorure de Julin C^6Cl^6 . — Ce corps se produit, en même temps que le sesquichlorure C^2Cl^6 , lorsque le perchlorure CCl^4 se décompose au rouge. On l'obtient aussi en faisant réagir le chlore en excès sur de la benzine en vapeur, ou mieux sur cet hydrocarbure mélangé d'un peu de protochlorure d'antimoine ou d'iode :



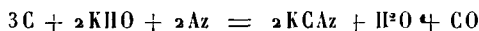
C'est un corps cristallisé en aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans la benzine et le toluène. Il fond à 226 degrés et bout à 230 degrés. Au rouge blanc, il se décompose en carbone et chlore. Le potassium le détruit en donnant du charbon et du chlorure potassique.

Iodures de carbone. — On connaît un tétraiodure de carbone et un protoiodure C^2I^4 (Moissan. *C. Rend.*, t. CXV, p. 152).

AZOTURE DE CARBONE OU CYANOGENÈ : C^2Az^2

Quoiqu'il ne soit capable de s'unir *directement* à l'azote à aucune température, le carbone contracte combinaison avec cet élément au rouge vif sous l'influence des alcalis ou de leurs carbonates. Ainsi prend

naissance toute une famille de combinaisons très remarquables où sont associés le métal alcalin, le carbone et l'azote :

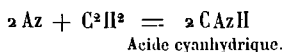


On donne à ces combinaisons le nom de *cyanures* (de *κύανος*, *bleu*) parce qu'on y suppose, avec raison, le carbone et l'azote associés sous la même forme que dans le *bleu de Prusse* et autres dérivés qui ont eu d'abord le bleu de Prusse pour origine.

Le groupement CAz, ou plutôt C²Az², fut isolé pour la première fois en 1815 par Gay-Lussac qui lui donna le nom de *cyanogène*.

On sait aujourd'hui par une série considérable de recherches concordantes que le carbone et l'azote sont unis sans intermédiaire dans la multitude des combinaisons organiques azotées naturelles. Une fois produit, ce groupement CAz résiste sans se dissocier à l'action de la chaleur et des réactifs les plus puissants. Si l'on calcine au rouge de la chair, de la peau, des cheveux, etc., on obtiendra un charbon azoté où les groupes C^mAz^m résistent aux très hautes températures. Ainsi se forment des azotures de carbone plus ou moins complexes, unis à un excès de carbone si la température s'élève de plus en plus, mais où persiste toujours le groupement *cyanogène* CAz. En effet, que l'on reprenne ce charbon azoté par la potasse fondante (*Desfosses*), ou mieux encore, qu'on calcine avec la potasse ou son carbonate les matières azotées ci-dessus citées, l'on obtiendra une très notable proportion de cyanure de potassium CAzK qui, par double décomposition, pourra donner naissance aux autres cyanures.

Le même groupement CAz se produit encore, en union avec l'hydrogène, lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique dans un mélange d'acétylène et d'azote (*Berthelot*) :



D'après M. A. Figuiet, lorsque les gaz hydrocarbonés brûlent à l'air il se fait aussi un peu d'acide cyanhydrique. Il en est de même si ces gaz brûlent en présence d'ammoniac, ou si l'on fait passer le gaz ammoniac sur du charbon au rouge. En un mot, l'azote et le carbone à haute température, surtout en présence des alcalis, tendent à s'unir sous la forme stable de cyanogène CAz.

Avec l'un des composés cyanogénés ainsi produits on peut préparer les cyanures de mercure ou d'argent qui permettent à leur tour d'obtenir le *cyanogène* lui-même.

Préparation du cyanogène. — Il fut isolé pour la première fois en 1814 par Gay-Lussac en décomposant par la chaleur le cyanure

de mercure par et sec. Nous avons ici introduit (fig. 140) ce sel en poudre bien sèche dans une petite cornue de verre munie d'un tube à dégagement, et nous chauffons doucement. La matière entre en demi-

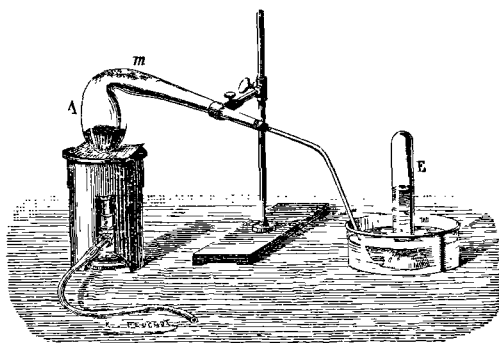
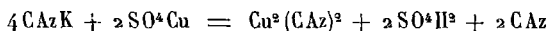


Fig. 140. — Préparation du cyanogène.

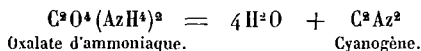
fusion et dégage un gaz incolore que nous recueillons sur le mercure en E, tandis qu'il se sublime sur le dôme de la cornue de fines gouttelettes de mercure métallique et qu'il reste dans sa panse une petite quantité d'une substance brun noirâtre, le *paracyanogène*, sur laquelle nous reviendrons.

On peut encore préparer le cyanogène en chauffant le cyanure d'argent sec, ou simplement un mélange de cyanure de potassium et de bichlorure de mercure secs.

Il se fait aussi du cyanogène libre lorsqu'on traite à chaud le sulfate de cuivre par du cyanure de potassium.



Mais l'une des plus intéressantes conditions de la formation de ce corps fut découverte par Dumas ; il s'agit de la déshydratation, par la chaleur ou par les corps très avides d'eau, de l'oxalate d'ammoniaque ou de l'oxamide :



De ce mode de dédoublement de l'oxamide nous tirerons d'importantes conséquences en chimie organique et en chimie biologique.

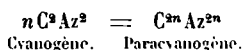
Propriétés physiques. — Le cyanogène est un gaz incolore d'une odeur très vive rappelant un peu l'amande amère, à la fois piquante et suffocante, provoquant le larmolement, il est très vénéneux. Sa densité est de 1,8064.

Sous la pression ordinaire, il se liquéfie avant — 30 degrés. Il se congèle même en une masse cristalline radiée fusible à — 34°,4. Il bout à 27°,4 au-dessous de 0 degré. Sous 2 atmosphères et demie de pression il se liquéfie à 0 degré (tension à 0 degré = 180 centim. de mercure). Il dissout dans cet état l'iode, le phosphore, l'acide picrique, mais il reste sans action sur les oxydes et sur les sels.

A 20 degrés, l'eau se charge de 4 fois et demie, et l'alcool de 28 fois, son volume de cyanogène.

Le cyanogène est formé avec absorption de 38 Calories à partir de ses éléments (carbone diamant).

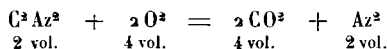
Propriétés chimiques. — Conservé longtemps en vase clos, le cyanogène se transforme en *paracyanogène*. Le même résultat se produit rapidement à 350°. Ce corps brun et amorphe est le même que celui qui reste dans la cornue où l'on chauffe le cyanure de mercure dans la préparation du cyanogène. C'est un polymère de ce dernier gaz :



En effet, ce paracyanogène, chauffé au delà de 500 degrés, se dissocie lentement mais entièrement en cyanogène, pourvu qu'on enlève sans cesse ce dernier à mesure qu'il se reforme.

Le cyanogène se décompose petit à petit en carbone et azote sous l'influence du fer incandescent ou d'une série d'étincelles électriques. Il est d'ailleurs endothermique comme on l'a déjà dit : d'après M. Berthelot, il se produit une forte explosion lorsqu'on décompose le gaz cyanogène par une petite caoutchouc de fulminate de mercure; en même temps il se dégage 74^{Cal},6 pour le poids de la molécule C²Az² = 52 gr.

Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre caractéristique. Deux volumes de cyanogène se transforment ainsi en 2 vol. d'azote et 4 vol. d'acide carbonique en absorbant 4 vol. d'oxygène :



Le cyanogène s'unit directement et lentement à l'hydrogène vers 500 degrés ou sous l'influence de l'effluve.

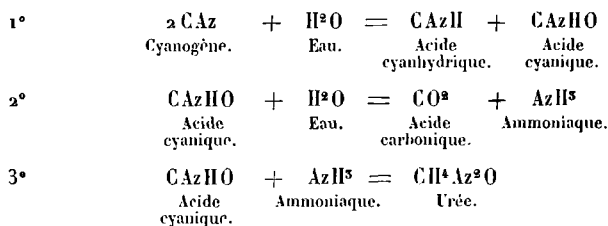
Le chlore au soleil forme avec lui une huile fort instable et qui se décompose sous l'influence du mercure; mais on peut vaporiser du soufre, de l'iode, du phosphore, dans le gaz cyanogène sans obtenir de combinaisons.

Les métaux alcalins s'unissent directement au cyanogène. Lorsque dans une cloche courbe (fig. 141), on chauffe dans ce gaz un globule de potassium, la combinaison se fait avec chaleur et lumière. Le zinc, le fer, le cadmium s'unissent à lui au-dessous du rouge.



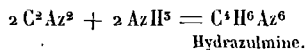
Fig. 141. — Combinaison du cyanogène au potassium.

Sous l'influence de l'eau surtout acidulée, le cyanogène s'hydrate lentement et donne de l'oxamide par une réaction inverse de celle que nous avons ci-dessus indiquée. Il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et de l'urée :



Le cyanogène s'unit directement à l'acide sulfhydrique pour former deux composés cristallisés $\text{C}^2\text{Az}^2, \text{H}^2\text{S}$ et $\text{C}^2\text{Az}^2, 2\text{H}^2\text{S}$.

Il se combine à l'ammoniaque, avec laquelle il forme une substance brune, amorphe, brillante, l'*hydrazulmine* :



Au rouge sombre, le cyanogène décompose les carbonates alcalins en laissant un mélange de cyanures et de cyanates.

ACIDE CYANHYDRIQUE : CHAz ou $\text{HC}\equiv\text{Az}$

Historique. — L'acide cyanhydrique ou formonitrile fut entrevu par Scheele en 1783. Il fut plus tard étudié par Berthollet qui démontra qu'il ne pouvait être formé que d'azote, de carbone et d'hydrogène. Clouët réalisa peu de temps après sa synthèse en faisant passer de l'ammoniaque dans un tube plein de charbon porté au rouge vif. Mais c'est Gay-Lussac qui, en 1815, établit réellement sa composition quantitative; il avait déjà donné en 1811 le moyen de le préparer à l'état de pureté.

Préparation. — Le procédé de Gay-Lussac consistait à faire passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur du cyanure de mercure; l'excès d'acide chlorhydrique était ensuite absorbé dans un tube contenant de la craie qui ne s'unit pas au gaz cyanhydrique formé. Ce procédé n'est guère plus employé, pas plus que celui qui consiste à décomposer le même cyanure par un courant d'hydrogène sulfuré.

Nous obtenons ici (fig. 142) l'acide cyanhydrique pur et anhydre en distillant un mélange de 1000 parties de ferrocyanure de potassium en poudre grossière avec 800 parties d'acide sulfurique ordinaire dissous d'avance dans 1100 parties d'eau. Le tout a été placé dans un

ballon A chauffé au bain de sable, muni d'un long et large tube à dégagement B incliné de façon que les vapeurs les plus condensables refluent sans cesse vers le ballon. A la suite de ce tube une allonge verticale C, remplie de chlorure de calcium *sec et neutre*, permet de des-

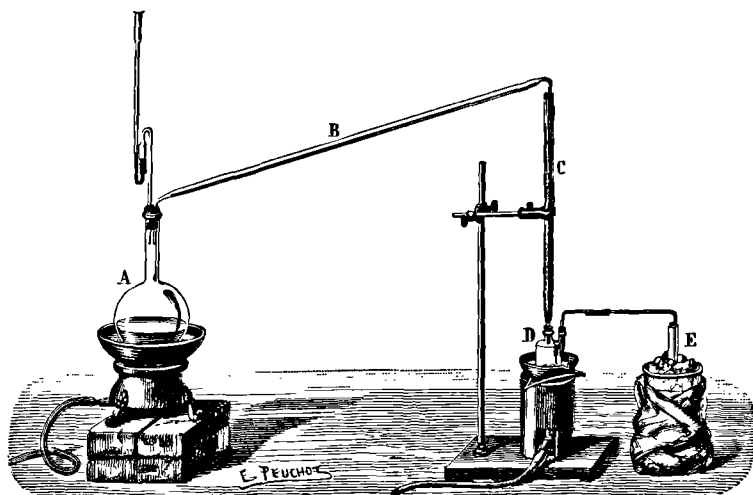
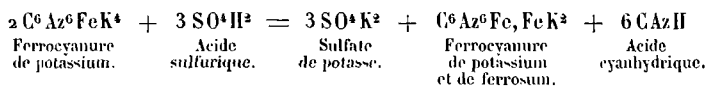


Fig. 142. — Préparation de l'acide cyanhydrique anhydre.

sécher entièrement les vapeurs cyanhydriques qui distillent dans le flacon D légèrement tiédi au bain-marie. Les vapeurs de l'acide vont ensuite se condenser dans un récipient E entouré de glace.

La réaction qui donne naissance à l'acide cyanhydrique est celle-ci :



L'acide hydraté s'obtient comme l'acide anhydre, mais on supprime le chlorure desséchant et on reçoit les vapeurs dans de l'eau refroidie.

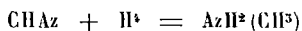
Propriétés. — L'acide cyanhydrique pur est un liquide incolore, mobile, d'une forte odeur rappelant un peu l'amande amère mais laissant un pénible sentiment d'amertume et de constriction à la gorge. Sa densité est de 0,6967 à 0 degré. Il cristallise et fond à — 14 degrés. Il bout à 26°,1 (*A. Gautier*). Il se dissout dans l'alcool et l'éther.

Il brûle avec une flamme violacée analogue à celle du cyanogène.

Parfaitement pur, il se conserve indéfiniment. En présence d'une trace d'alcali ou d'ammoniaque, il s'altère bientôt et donne un dépôt brun noirâtre, d'où l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, et même

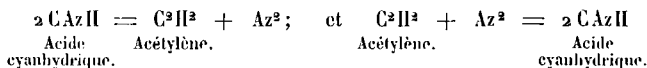
l'eau, enlèvent souvent une partie soluble et cristalline (*Acide tricyanhydrique* et *protazulmines* de l'auteur).

L'hydrogène naissant s'unit difficilement au formonitrile pour donner la méthylamine (*Mendius*) :

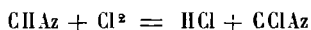


La chaleur rouge décompose très lentement l'acide cyanhydrique sec; au contraire, avant même la température de 100 degrés, cet acide, en présence des moindres traces de bases, s'unit à l'eau avec dégagement d'ammoniaque et formation de produits complexes parmi lesquels j'ai signalé la xanthine, la méthylxanthine et des produits uriques.

L'étincelle électrique décompose en partie l'acide cyanhydrique en acétylène et azote. Cette réaction est réciproque. L'on a :



Le chlore et le brome transforment l'acide cyanhydrique en chlorure et bromure de cyanogène (*Gay-Lussac*) :

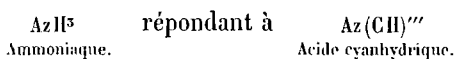


Ce chlorure se polymérise facilement et se change en chlorure $\text{C}^5\text{Az}^5\text{Cl}^5$ cristallisé.

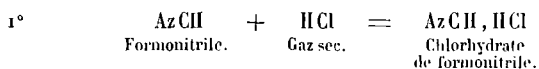
L'eau s'unit lentement au formonitrile vers 200 degrés, et même, si elle est acide, à la température ordinaire pour produire de l'acide formique et de l'ammoniaque (*Pelouze*).

L'acide cyanhydrique s'unit à l'eau oxygénée pour donner de l'oxamide et de l'oxygène.

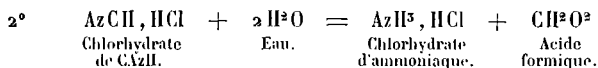
La constitution de l'acide cyanhydrique peut être, à quelques égards, rapprochée de celle de l'ammoniaque :



Comme l'ammoniaque, le formonitrile se combine aux hydracides et donne ainsi des combinaisons instables, dissociables dans le vide, que l'eau décompose rapidement (*A. Gautier*) :



et



Au Tome II nous parlerons des *cyanures* et des principaux dérivés du cyanogène.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'économie. — L'acide cyanhydrique est un violent poison, même pour les végétaux ; c'est aussi un puissant antiseptique. Les quelques plantes qui contiennent, croit-on, dans leurs sucs ce corps redoutable (manioc, pêcher, prunier, etc.) ne paraissent le produire en réalité qu'à la suite du dédoublement de matières complexes que provoquent l'eau et les ferments. Telle est l'amygdaline, qui se dissocie en glucose, essence d'amande amère et acide cyanhydrique sous l'influence de l'*émulsine* et de l'eau.

Chez les animaux, les effets de ce toxique sont presque foudroyants. 5 centigrammes suffisent à tuer un homme. Une goutte introduite dans la gueule ou sur l'œil d'un chien le fait tomber presque aussitôt dans une attaque tétanique, les membres étendus, la tête rejetée en arrière, attaque rapidement mortelle. Le cœur est pris de battements précipités, irréguliers, intermittents ; les convulsions se succèdent, les yeux deviennent saillants, la pupille se dilate, les mâchoires se serrent ; la face exprime l'épouvante, la respiration s'arrête, et la mort frappe l'animal. Tout cela n'a duré que quelques secondes.

Si l'acide cyanhydrique est absorbé en faible proportion, si on le respire, par exemple, la poitrine est prise comme dans un étouffement, le cœur bat rapidement, puis une grande inspiration arrive et l'anxiété disparaît. Si l'intoxication se fait par de très petites doses souvent renouvelées, il se produit à la longue un léger abaissement du pouls et de la température, suivi d'une sensation d'abattement, de chaleur plutôt que de froid, d'une impression de lourdeur de la rate et du cœur, enfin d'une irritation chronique de la gorge avec enrouement et formation de mucosités tenaces dues à la paralysie partielle des cils vibratiles de la muqueuse des bronches.

Dans l'empoisonnement aigu, l'acide cyanhydrique agit d'abord sur le bulbe. Le meilleur moyen de combattre les accidents rapides et immédiats sont les inhalations d'eau de chlore. J'ai pu faire quelquefois revenir ainsi à la vie des animaux qui paraissaient définitivement empoisonnés. Il faut donc au plus tôt recourir au chlore et pratiquer au besoin la respiration artificielle avec de l'air légèrement chloré, du moins au début, aidée d'affusions d'eau froide sur la tête et sur la nuque.

Lorsque l'acide cyanhydrique ou les cyanures ont été absorbés par la voie gastrique, les effets sont rapides, foudroyants. On doit se hâter de donner au malade successivement 3 à 4 grammes de sulfate ferreux, puis autant de bicarbonate de soude en solution. On tend ainsi à produire dans l'estomac et les premières voies digestives du bleu de Prusse qui est inoffensif.

Recherche de l'acide cyanhydrique dans les cas d'empoisonnement. — Si l'acide cyanhydrique a été donné dans un but

criminel, généralement on perçoit l'odeur caractéristique d'amandes amères, même plusieurs heures après la mort, dans les viscères que ce poison conserve quelque temps à l'abri de la putréfaction. Le sang reste coloré en rouge clair; souvent il n'est pas coagulé. Il présente au spectroscope des bandes spéciales.

Pour rechercher dans ces cas l'acide cyanhydrique, on diluera dans de l'eau acidulée d'acide citrique les viscères divisés au ciseau, et l'on distillera au bain-marie en ne recueillant dans un peu d'eau glacée que les gaz et vapeurs qui passent avant que l'eau n'entre en ébullition. La liqueur distillée aura généralement l'odeur d'amandes amères. Elle devra précipiter le nitrate d'argent en blanc ou en gris; ce précipité sera soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique. Le précipité argentique ainsi obtenu soigneusement séché à 100 degrés, devra donner, lorsqu'on le chauffera dans une petite cornue, du gaz cyanogène reconnaissable à son odeur vive et brûlant avec sa flamme pourpre caractéristique.

Une partie de la liqueur distillée contenant l'acide cyanhydrique additionnée d'un peu de potasse, puis d'une goutte de sulfate ferreux et d'une trace de chlorure ferrique, enfin acidulée goutte à goutte d'acide chlorhydrique, donnera du bleu de Prusse.

On peut recourir aussi à la réaction de Schönbein : au liquide distillé on ajoute une goutte d'une solution au 1000^e de sulfate de cuivre et quelques gouttes de teinture récente de gaïac. S'il y a de l'acide prussique dissous on obtient une coloration bleue sensible lors même qu'il serait dilué au cent-millième.

VINGT-SEPTIÈME LEÇON

LE SILICIUM ET SES COMPOSÉS. — LE GERMANIUM.

Le silicium en combinaison avec l'oxygène constitue la *silice* SiO_2 , qui entre dans la constitution des terrains cristalliniens profonds sur lesquels s'appuient les roches calcaires. L'acide silicique s'y trouve à l'état libre et cristallisé, sous forme de quartz, ou bien en combinaison avec l'alumine et les bases alcalines et alcalino-terreuses, formant avec elles des silicates triples, sortes de verres cristallisables et laiteux qui portent le nom de *feldspaths*. Les métaux alcalins ou alcalino-terreux peuvent être remplacés dans ces silicates par le fer ou le magnésium, par exemple dans les *micas*. De la réunion de ces trois espèces *quartz*, *feldspaths* et *micas* s'est formé le *granit*, cette roche que l'on trouve

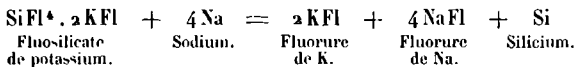
au-dessous de tous les terrains stratifiés anciens. Les *amphiboles*, les *pyroxènes*, les *péridots*, qui sont des silicates de magnésie et de chaux, ainsi que les silicates d'alumine hydratés, parmi lesquels les plus remarquables sont les *zéolithes* cristallisées, et les *argiles*, silicates hydratés d'alumine basiques et amorphes, sont autant de combinaisons naturelles du silicium.

On voit l'importance que joue ce métalloïde dans la structure du globe. On a calculé qu'il formait 28 pour 100 du poids des terrains cristalliniens.

LE SILICIUM

Berzélius découvrit le silicium en 1808; il l'obtint à l'état amorphe. En 1854, H. Sainte-Claire Deville prépara ses modifications graphitoïde et cristalline.

Préparation et propriétés physiques. — (a) *Silicium amorphe.* — On peut l'obtenir, à la façon de Berzélius, en chauffant au rouge dans un creuset de porcelaine du fluosilicate de potassium (40 parties) mélangé de sodium en léger excès (8 parties) :



Quand le creuset est refroidi, on le casse, et l'on traite la masse par de l'eau froide; il se dégage en abondance de l'hydrogène provenant de l'excès de sodium, et le silicium se sépare et se dépose. On le lave à l'eau froide, puis à l'eau bouillante.

On peut l'obtenir aussi en faisant réagir le sodium sur du verre pilé, ou en faisant passer la vapeur de chlorure de silicium sur du sodium contenu dans une nacelle que l'on chauffe au rouge vif.

Le silicium amorphe constitue une poudre brune foncée, conduisant mal la chaleur et l'électricité. Au rouge il se transforme en silicium graphitoïde; il fond au rouge blanc et cristallise. Durant cette transformation, 28 grammes de silicium dégagent 8 Calories.

(b) *Silicium graphitoïde.* — On le prépare en chauffant le silicium amorphe sous une couche de sel marin. Deville l'a produit d'abord en électrolysant le chlorure double d'aluminium et de sodium: dans cette expérience, il se déposait au pôle négatif une sorte d'alliage d'aluminium, fusible et cristallisable, qui attaqué par l'acide chlorhydrique, laissait du silicium sous forme de lamelles métalliques brillantes semblables à de la limaille de platine.

On peut obtenir le silicium graphitoïde en paillettes hexagonales gris de plomb analogues au graphite et, comme lui, conductrices de l'électricité.

(c) *Silicium cristallisé ou octaédrique.* — Le silicium cristallise soit au rouge blanc, soit lorsqu'on le produit en présence d'un métal qui le dissout à chaud et le laisse ensuite séparer à l'état cristallin. Dans un creuset de terre porté au rouge cerise, on verse un mélange de fluosilicate de potasse bien sec (15 parties), sodium en petits fragments (4 p.), zinc en grenaille (20 p.). On maintient au rouge vif le creuset fermé. Bientôt la réaction se déclare, la masse entre en fusion; on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il y ait un commencement de volatilisation du zinc. Après refroidissement on casse le creuset et l'on en retire un culot de zinc métallique pénétré d'aiguilles de silicium cristallisé. On dissout ce culot dans l'acide chlorhydrique, on traite les parties insolubles par de l'acide nitrique, puis par de l'acide fluorhydrique, on lave le silicium qui reste seul et on le sèche.

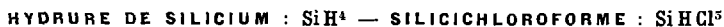
Ses cristaux presque microscopiques sont formés de prismes hexaédriques à pointements trièdres, ou d'octaèdres. Ils sont doués d'un vif éclat. Leur densité est de 2,40. Leur dureté est extrême, mais moindre que celle du diamant. Ils fondent vers 1200 degrés.

Propriétés chimiques du silicium. — Le silicium amorphe est une poudre brune qui brûle au contact de l'air en donnant de l'acide silicique et dégageant 219^{Cal} , 2 pour 28 grammes, poids atomique de Si. S'il est *graphitoïde* ou *cristallisé*, il ne s'oxyde au rouge que fort lentement et dégage 211 Calories. Une solution concentrée de potasse ou de soude le dissout peu à peu avec production d'hydrogène.

Au rouge naissant, il brûle dans le chlore et donne du chlorure de silicium SiCl_4 . Le brome et l'iode réagissent de même; le fluor s'unit à lui à froid avec incandescence.

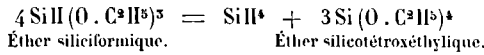
Il n'est attaqué par aucun acide, si ce n'est par un mélange d'acide fluorhydrique et nitrique; toutefois l'acide fluorhydrique suffit pour dissoudre la variété amorphe. La potasse fondue le transforme en silicate avec dégagement d'hydrogène.

L'acide chlorhydrique attaque lentement le silicium au rouge: il se fait ainsi un composé bouillant à 37 degrés qui répond à la formule SiHCl_3 , composé remarquable de formule analogue à celle du chloroforme CHCl_3 . C'est le *silicichloroforme* de MM. Friedel et Ladenburg.



Hydruure de Silicium. — Il a été découvert par Wœhler et Buff en attaquant par l'acide chlorhydrique le siliciure de magnésium qu'on prépare aisément en chauffant au rouge vif la silice bien sèche (4 p.) avec le magnésium (2 p.). Mais ainsi préparé il est mêlé d'hydrogène. MM. Friedel et Ladenburg l'ont obtenu à l'état pur en faisant agir le

sodium sur l'éther siliciformique :



Dans cette transformation, l'action du sodium reste inexpliquée.

L'hydrure de silicium est un gaz incolore, insoluble dans l'eau, spontanément inflammable s'il est mêlé d'un autre gaz, ou s'il se dégage à une pression moindre que celle de l'atmosphère, ou bien s'il est mis en présence d'un corps chauffé à 100 degrés. Si l'accès de l'air est insuffisant, du silicium se dépose en même temps qu'il se fait de la silice.

Cet hydrure, décomposable au rouge, est facilement attaqué par le chlore. Il fait naître un dépôt de siliciures métalliques avec les solutions de cuivre ou d'argent qu'il réduit partiellement.

La potasse donne avec lui un silicate de potassium avec dégagement de 4 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'hydrogène silicié.

Silicichloroforme SiHCl^3 . — On le prépare en soumettant à la distillation fractionnée le produit de l'acide chlorhydrique sec sur le silicium porté au rouge. C'est un liquide mobile, fumant à l'air humide qui le décompose, bouillant à 35 degrés. Il est combustible. Traité par l'eau froide, il donne l'anhydride siliciformique $(\text{SiH})^2\text{O}^3$ qui répond au chloroforme CHCl^3 .

SILICE OU ACIDE SILICIQUE : SiO^2

Nous avons dit que les combinaisons de l'acide silicique formaient une partie importante de la masse des assises profondes du globe ; la silice libre ou combinée s'y rencontre sous les formes les plus diverses.

Le *quartz* ou *cristal de roche* est de la silice à l'état pur ou presque pur, cristallisé, blanche ou quelquefois colorée.

Les *grès* sont constitués par des grains cristallins de silice réunis par un ciment amorphe généralement de même composition, plus rarement calcaire.

L'*opale* est le nom générique qu'on applique à diverses variétés de silice hydratée : l'*opale noble* à reflets irisés ; l'*opale de feu* ; l'*opale commune* ; l'*hydrophane*, qui devient transparente en s'imbibant d'eau ; la *geysérite*, silice déposée par les geysers se présentant en masses fibreuses ou rognonnées ; le *tripoli*, farine fossile formée de carapaces de diatomées, dépouilles d'algues microscopiques qui continuent à se déposer encore de nos jours dans les mers où se fait le mélange des eaux douces et salées.

La silice se rencontre dans la plupart de nos eaux courantes et dans les eaux minérales, etc. Dans les temps géologiques, les phénomènes geysériens, que continuent sur une petite échelle les volcans d'eau

chaude de l'Islande et de la Nouvelle-Zélande, paraissent avoir été fort répandus et très puissants et avoir amené au jour d'immenses quantités de silice gélatineuse empruntée aux roches profondes par les eaux qui la dissolvaient aux dépens des silicates naturels grâce à l'acide carbonique et à la pression (v. p. 340). La silice se dépose quelquefois à l'état cristallin, comme dans l'eau minérale de Maubouret (Cauterets).

Silice cristallisée et amorphe ; silice soluble et insoluble. — L'acide silicique cristallisé anhydre et pur se présente sous forme de prismes à six pans, souvent un peu aplatis parallèlement à l'une des faces du prisme et terminés, lorsqu'ils sont complets, par une double pyramide hexagonale. L'éclat de ces cristaux est vitreux ; leur cassure est conchoïdale, avec indices de clivages parallèles aux faces du rhomboèdre. Leur densité est de 2,64 à 2,66. Ils sont fusibles au chalumeau oxyhydrique et s'étirent alors en fils comme du verre. Vers 580 degrés le quartz éprouve un subit accroissement de son coefficient de dilatation ; au-dessus, il se contracte légèrement (*Le Chatelier*).

Les divers échantillons de quartz naturel dévient, tantôt à droite, tantôt à gauche, le plan de la lumière polarisée. Les facettes hémihédriques rhombes placées sur les angles de la base sont tournées vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, suivant le sens de la rotation que le cristal imprime à la lumière polarisée (voir fig. 168, p. 398).

Le quartz naturel est souvent incolore ; quelquefois il est comme enfumé par des traces de bitume ; coloré en violet il constitue l'*améthyste commune* ; en rose, le *rubis de Bohême* ; en jaune, la *fausse topaze* ; en rouge brun, l'*hyacinthe de Compostelle* ; en brun, le *quartz enfumé*.

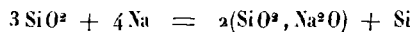
On connaît deux autres formes cristallines de l'acide silicique : 1° la *tridymite*, qui cristallise en lamelles hexagonales groupées le plus souvent parallèlement aux diagonales de l'hexagone. Sa densité est de 2,2. On la trouve quelquefois dans les roches trachytiques ; 2° la *crystalbite* en groupes de cristaux présentant les inclinaisons des faces de l'octaèdre régulier. Sa densité est de 2,34.

On peut préparer artificiellement la silice hydratée ou anhydre, insoluble ou soluble, cristallisée ou amorphe. Si l'on verse un acide dans un silicate alcalin dissous dans l'eau, on obtient un précipité gélatineux tandis qu'une partie de la silice reste dissoute : celle-ci est en proportion d'autant plus grande que la liqueur était plus étendue. Le précipité ainsi produit par les acides se transforme, après lavage, puis évaporation à température et pression ordinaires, dans l'hydrate $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans le vide il paraît se former l'hydrate $(\text{SiO}_2)^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A 100 degrés l'hydrate silicique correspond à la formule $(\text{SiO}_2)^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La proportion d'eau s'abaisse ainsi de plus en plus et devient à peu près nulle à 370 de-

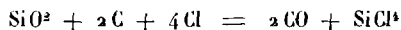
grès. Les hydrates siliciques naturels : *opale*, *résinite*, *hyalite*, *hydrophane*, correspondent à ces diverses compositions.

La *silice soluble* se prépare en plaçant sur un dialyseur (voir fig. 32, p. 78), une solution de silicate de soude étendue qu'on a légèrement acidulée puis filtrée. Le sel marin et l'acide en excès passent petit à petit, à travers la membrane dialysante, dans l'eau extérieure qu'on renouvelle; la silice hydratée reste seule. Quand sa solution s'est ainsi purifiée, on peut l'évaporer dans le vide ou même en chauffant modérément dans un ballon. On obtient alors une masse vitreuse, transparente, répondant à la formule $\text{SiO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Elle prend avec le temps une dureté supérieure à celle du verre. Ces solutions de silice se coagulent immédiatement sous l'influence d'une trace de certains sels : carbonate sodique, bicarbonate de chaux, etc. L'eau de chaux, l'alumine, l'hydrate de fer colloïdal, la gélatine, etc., la précipitent. Ces solutions sont acidules; insapides d'abord, elles produisent ensuite une sensation désagréable.

Propriétés chimiques de la silice. — L'acide silicique est attaqué au rouge vif par les métaux alcalins, ainsi que par l'aluminium, le magnésium, etc., qui mettent le silicium en liberté :

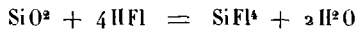


Le carbone ne suffit pas à réduire la silice; mais en présence du chlore et du charbon il se fait au rouge du chlorure de silicium :



Le platine attaque la silice au rouge naissant et forme un siliciure de platine fusible au contact des silicates et phosphates des cendres. Aussi est-il dangereux de chauffer directement sur les charbons ardents, toujours siliceux, un creuset de platine.

Seul de tous les acides, l'acide fluorhydrique attaque la silice anhydre, libre ou combinée, pour donner du fluorure de silicium volatil :



Chauffée avec les hydrates et carbonates alcalins ou terreux, la silice même calcinée forme les silicates correspondant. Elle chasse au rouge de leurs sels tous les acides volatils.

La silice hydratée se dissout aisément, même à froid, dans les acides étendus, mais elle perd cette propriété lorsqu'on la calcine légèrement ou lorsqu'on la maintient quelque temps à 100 degrés. On connaît les deux phosphates de silice $\text{SiO}^2, 2\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SiO}^2, \text{P}^2\text{O}^5$, analogues à ceux de zircon.

L'acide silicique donne un grand nombre de silicates doubles ou triples, hydratés ou non, qui constituent les silicates naturels.

Usages. — Le quartz hyalin, le jaspe, l'agate, l'opale, l'améthyste, etc., sont employés dans la bijouterie ou comme pierres dures à graver ou polir. On s'en sert à faire des brunissoirs, des mortiers, des couteaux de balance de précision, etc.

Le quartz en beaux échantillons transparents sert à faire des verres à lunettes difficiles à rayer, et des pièces d'appareils d'optique divers, tels que les quartz rotatoires du saccharimètre.

Tout le monde connaît les usages du silex pyromaque ou *Pierre à fusil* , de la meulière, des grès, du tripoli et autres poudres à polir.

La dynamite résulte de l'imbibition de la nitroglycérine dans une sorte de terre cendreuse naturelle très riche en silice d'origine organisée.

Les sables siliceux les plus purs entrent dans la composition des poteries, faïences, porcelaines, pâtes tendres, émaux, et surtout des verres de toute sorte. On y reviendra en parlant des verres et porcelaines.

Les sables siliceux ordinaires servent à la confection des ciments et mortiers.

SULFURE DE SILICIUM : SiS^2

Le sulfure de silicium a été obtenu par M. Fremy en faisant passer au rouge vif des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange de charbon et de silice.

C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles soyeuses, que l'eau décompose immédiatement en silice et hydrogène sulfuré.

CHLORURES, BROMURES, IODURES DE SILICIUM

Perchlorure de silicium SiCl^4 . — On l'obtient, ainsi qu'on l'a déjà dit p. 363, par l'action simultanée du chlore et du carbone sur la silice :



On prend de la silice précipitée bien lavée et séchée qu'on mélange de la moitié de son poids de noir de fumée; on ajoute assez d'huile pour faire une pâte consistante; on la partage en petits blocs qu'on saupoudre de noir et qu'on calcine au rouge vif dans un creuset fermé. Après refroidissement, on introduit ces boulettes dans une cornue de grès (fig. 143) à tubulure assez longue pour saillir hors du fourneau à réverbère, et l'on fait arriver par cette tubulure un courant de chlore bien sec: le chlorure de silicium qui se forme se condense dans un serpentín entouré d'un mélange réfrigérant tandis que le gaz oxyde de carbone se dégage.

Le perchlorure de silicium est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur piquante, d'une densité de 4,52 à 0 degré. Il bout à 59° Sa densité de vapeur est de 5,94.

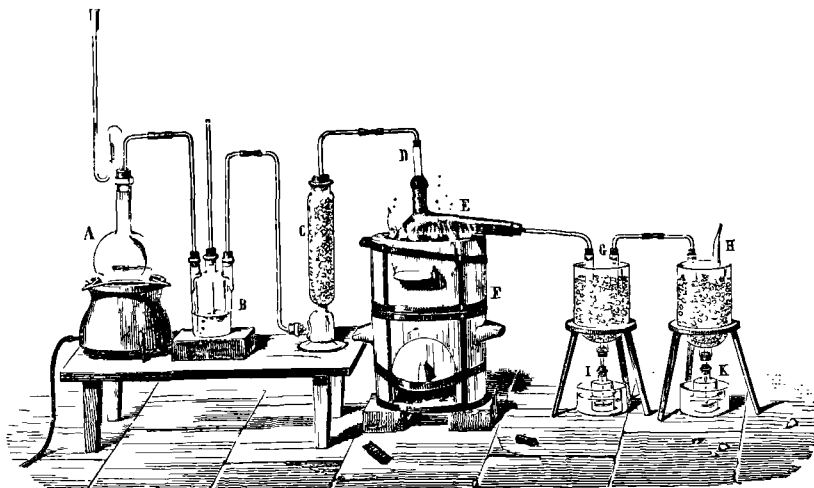
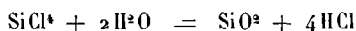


Fig. 145. — Préparation du chlorure de silicium.

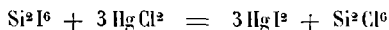
L'eau en excès le décompose en silice et acide chlorhydrique :



Avec de moindres quantités d'eau, il se fait des *oxychlorures de silicium* encore mal définis; le plus abondant bout de 136 à 139 degrés.

Chauffé au rouge vif en présence de l'oxygène ou de certains oxydes, le perchlorure silicique donne de l'oxychlorure SiOCl_2 .

Sesquichlorure de silicium Si^2Cl^6 . — On l'obtient soit en faisant agir à haute température le chlorure précédent sur du silicium fondu, soit plutôt en chauffant le sesquiodure de silicium (*voir plus bas*) avec du bichlorure de mercure :



C'est un liquide incolore, très mobile, d'une densité de 4,58 à 0 degré, cristallisable en lamelles à -14° ; bouillant à 146 degrés.

Au contact de l'eau glacée il donne un hydrate de sesquioxyde $\text{Si}^2\text{O}^3, \text{H}_2\text{O}$. Avec la potasse il dégage de l'hydrogène et forme un silicate.

Bromures, iodures de silicium. — On connaît un *tétra-bromure* Si^2Br^4 , bouillant à 150 degrés; un *sesquibromure* Si^2Br^6 , bouillant à 240 degrés; un *tétraiodure* SiI^4 , solide, fusible à 120 degrés, distillant vers 190 degrés; un *sesquiodure* Si^2I^6 cristallisé en prismes

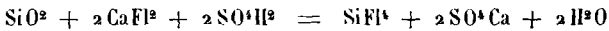
hexagonaux fusibles à 250 degrés. Ce dernier se produit lorsqu'on traite le tétraiodure de silicium par de l'argent en poudre.

FLUORURE DE SILICIUM : Si F1⁴

Ce corps fut découvert par Scheele en 1771. Il prend naissance lorsque l'acide fluorhydrique agit sur la silice ou sur un silicate :



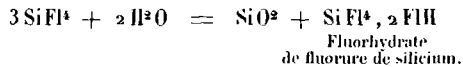
Pour le préparer, on place dans un ballon de verre un mélange à parties égales de fluorure de calcium et de sable siliceux ou de grès bien pilé. On arrose le tout d'un excès d'acide sulfurique et l'on chauffe modérément. Il se fait du sulfate de chaux et du fluorure de silicium :



On recueille sur la cuve à mercure le gaz qui se dégage.

Il est incolore, fumant à l'air, d'odeur et de réaction acides. Sa densité est de 3,37. Il est liquéfiable et se solidifie à — 140 degrés. Il éteint les corps en combustion, et n'attaque point le verre.

Au contact de l'eau, ce fluorure se décompose et donne du fluorhydrate de fluorure de silicium, ou *acide hydrofluosilicique*, et de la silice :



La potasse hydratée ou carbonatée produit de même avec le fluorure de silicium du fluorure double de silicium et de potassium SiF⁴.2FK.

Les métaux alcalins décomposent à chaud le fluorure de silicium et mettent le silicium en liberté.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE : Si F1⁴, 2FH

On le prépare en faisant arriver le gaz fluorure de silicium au fond d'une large éprouvette contenant un peu de mercure sous lequel se rend le tube à dégagement que la silice qui se forme engorgerait rapidement sans cette précaution. Il suffit de filtrer la liqueur, après l'avoir chauffée dans le but d'insolubiliser toute la silice gélatineuse, pour obtenir la solution d'acide hydrofluosilicique. Cet acide n'est connu que dissous dans l'eau. On peut le concentrer à consistance de sirop; mais, au delà, il se détruit en émettant du fluorure de silicium gazeux.

L'acide hydrofluosilicique est employé dans les laboratoires pour séparer la baryte et surtout la potasse, précipités par lui à l'état de fluosilicates insolubles. On se sert aussi de cet acide pour enlever la

potasse à son chlorate et à son perchlorate et obtenir les acides chlorique et perchlorique libres. On l'utilise en teinture comme mordant.

Les hydrofluosilicates d'alumine, de zinc, de magnésie, de cuivre, de fer et de chrome sont solubles. On les a employés à enduire les surfaces calcaires et à leur donner la dureté et l'aspect du marbre lorsqu'on polit ces surfaces après les avoir colorées par l'un de ces sels (*Kessler*). Les surfaces pierreuses ainsi fluosilicatées sont désormais à l'abri des agents atmosphériques, de la gelée en particulier.

AZOTURES DE SILICIUM

H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont signalé deux azotures de silicium, l'un blanc Az^3Si^4 , l'autre vert clair Si^2Az^3 . Celui-ci correspond au *cyanogène du silicium*. Ils se forment aux dépens de l'azote de l'air lorsqu'on chauffe le silicium au rouge blanc dans un creuset brasqué.

GERMANIUM

Nous dirons ici un mot de ce métalloïde parce qu'il constitue le terme de passage des vrais métalloïdes de la famille du carbone, aux métaux qui leur ressemblent le plus : le zirconium et l'étain.

Cl. Winckler découvrit en 1886 le germanium dans un arsénio-sulfure d'argent de Freyberg, l'*argyrodite*. On fond au rouge un mélange d'argyrodite (10 parties), salpêtre (6 parties) et carbonate de potasse (8 parties); l'argent se sépare et le germanium passe dans la scorie. On l'épuise par l'eau, on sature la solution par l'acide sulfurique, on évapore et on calcine. L'oxyde de germanium reste insoluble, on le purifie en le faisant passer à l'état de fluogermanate de potassium qu'on décompose par l'acide sulfurique; en calcinant le produit, l'oxyde de germanium reste pur. Réduit par un courant d'hydrogène, il fournit le germanium libre.

Il fond à 900 degrés; il cristallise en octaèdres gris brillants, de densité = 5,47, inattaquables à l'acide chlorhydrique. L'acide azotique le convertit par calcination en oxyde. Au rouge sa vapeur présente des raies brillantes dans l'orangé et des bandes dans les autres parties du spectre.

Le germanium donne deux oxydes : l'oxyde germaneux GeO et l'oxyde germanique GeO^2 , correspondants à CO et CO^2 ou à SnO et SnO^2 . L'oxyde germaneux, GeO , s'obtient en traitant le produit provenant de la calcination du sulfate par de l'acide chlorhydrique et précipitant par la potasse. C'est une poudre orangée peu soluble dans l'acide sulfurique. Cet oxyde paraît constituer une base faible. L'oxyde GeO^2 est une poudre blanche qui s'obtient par la combustion du germanium dans l'oxygène.

C'est un acide soluble dans les alcalis, analogue à l'acide stannique SnO^2 ou silicique SiO^2 .

Le chlorure germaneux GeCl^2 s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure GeS . Il est liquide et bout à 72 degrés. Le chlorure germanique GeCl^4 s'obtient par l'action du chlore sur le précédent. Il bout à 86 degrés et fume à l'air humide en se décomposant.

Le germanium forme un fluorure GeFl^4 et un fluogermanate de potassium $\text{GeFl}^4, 2\text{KFl}$ correspondant aux fluorures et fluosilicates SiFl^4 et $\text{SiFl}^4, 2\text{KFl}$.

VINGT-HUITIÈME LEÇON

LES MÉTAUX

DÉFINITION. — CARACTÈRES. — GITES MÉTALLIQUES. — EXTRACTION

On désigne sous le nom de *métaux* ⁽¹⁾ les corps simples dont les propriétés les plus apparentes rappellent les caractères de ces matières auxquelles on a donné depuis une haute antiquité le nom de métalliques : l'or, le cuivre, l'argent, l'étain, le plomb, le fer, etc. Leurs propriétés communes les plus remarquables sont l'éclat, l'opacité, la densité, la sonorité, la conductibilité. Mais lorsqu'on eut étudié de près l'ensemble des corps simples, on s'aperçut que ces caractères n'étaient pas suffisants pour distinguer les métaux des autres éléments : la densité, l'éclat, la conductibilité peuvent varier pour un même corps simple suivant sa nature. L'éclat est l'apanage des corps les plus dissemblables : diamant, silicium, tellure, tungstène, antimoine; la densité est quelquefois très faible chez les métaux tels que le potassium, calcium, aluminium, et forte chez certains métalloïdes tels que le titane, tellure, tungstène; il en est de même de la conductibilité et des autres caractères physiques; ils sont insuffisants pour distinguer les métalloïdes des métaux.

Aussi doit-on fonder la classification des éléments en *métalloïdes* et *métaux* non sur les caractères physiques, mais sur les propriétés chimiques seules propres à servir de base à une classification rationnelle groupant les familles suivant l'ensemble des caractères spécifiques et fondamentaux des corps qui les composent.

CARACTÈRES FONDAMENTAUX DES MÉTAUX

Nous avons vu (4^e leçon, p. 34) que les corps simples métalliques

⁽¹⁾ La racine du mot *métal* est la même que celle du verbe grec μεταλλάσσω, je change, je permute, parce que les métaux, en barres ou en monnaie, ont été, dès les débuts des temps historiques, des moyens d'échange commerciaux.

possèdent tous l'importante propriété de donner une ou plusieurs bases, c'est-à-dire un ou plusieurs oxydes aptes à s'unir aux acides proprement dits pour former des sels. A ce caractère essentiel vient se rattacher comme conséquences : la formation de sulfures et chlorures métalliques aptes à s'unir aux sulfures et chlorures métalloïdiques, combinaisons nouvelles qui démontrent que le rôle chimique des métaux, fort différent de celui des métalloïdes, consiste à produire, lorsqu'ils s'unissent à l'oxygène, au soufre ou aux éléments de la famille du chlore, des corps doués d'aptitudes *basiques* ou *neutres* contrairement à ce qui se passe avec les éléments métalloïdiques qui, dans ces conditions, donnent toujours des corps acides.

Ce caractère important d'éléments électro-positifs aptes à former des bases salifiables en s'unissant à l'oxygène se présente avec toute sa pureté et sa plénitude dans certains métaux. Les protoxydes de sodium, de baryum, de magnésium, de plomb, s'unissent aux acides pour former des sels *neutres* et *saturés* même avec les acides les plus énergiques. Les sulfates de soude, de magnésie, de plomb, d'argent, etc., les nitrates de ces métaux, les phosphates, etc., sont neutres aux papiers et au goût, quelquefois même alcalins.

Mais il est d'autres métaux dont les oxydes, tout en s'unissant d'une façon stable aux mêmes acides, donnent des sels acides au goût et au tournesol. Tels sont l'aluminium, le cuivre, le mercure, etc. On peut affirmer que le pouvoir électro-positif de ces métaux est plus faible que celui des précédents et que leurs oxydes sont moins basiques. Aussi les voyons-nous former des sels où plusieurs molécules de la base concourent à saturer l'acide; quelquefois des sels doubles, surtout avec les acides énergiques, sels doubles qui témoignent que le pouvoir électro-négatif de l'acide qui entre dans leur constitution n'a pas été entièrement neutralisé dans une première combinaison avec la base. Ainsi s'explique l'existence des sulfates basiques, nitrates basiques d'alumine, de cuivre, de mercure, etc., caractère en rapport avec l'instabilité relative de ces sels sous l'influence de la chaleur ou de l'eau.

Enfin il est des métaux dont les oxydes sont encore plus faiblement basiques : tels sont l'étain, le bismuth, le molybdène, etc. Ils produisent des oxydes inférieurs SnO ; BiO et Bi^2O^5 ; MoO , qui peuvent, quoique fort imparfaitement, s'unir encore aux acides, mais ceux-ci s'en séparent déjà par dessiccation, par dissociation au sein de l'eau, ou par simple élévation de température. Ces métaux sont tout à fait sur la limite du groupe des substances métalliques; ils doivent être placés tout près des métalloïdes. Ils pourraient être rangés dans une classe intermédiaires avec l'antimoine, le tungstène, le titane, le zirconium, le germanium et quelques autres éléments semi-métalliques.

Cette gradation des métaux en groupes de moins en moins électro-positifs que nous révèlent leurs combinaisons avec l'oxygène, se reproduit dans le même sens avec le soufre. Les sulfures de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, et même le sulfure de plomb, se comportent comme de véritables bases en présence des sulfosels. On connaît les sulfocarbonates K^2S, CS^2 ; Na^2S, CS^2 ; CaS, CS^2 , etc., ainsi que le sulfure triple de plomb, d'antimoine et de bismuth, et les sulfantimoni-tes de sulfure de plomb naturels (*jamesonite, géocronite, plagionite*).

Au contraire les sulfures cuivrique et mercurique, moins basiques, ne s'unissent plus à ces mêmes acides sulfurés. Bien mieux, on connaît des combinaisons de sulfure de mercure avec les sulfures alcalins, combinaisons où le cinabre joue le rôle d'acide. Quant aux sulfures d'étain SnS^2 , de bismuth Bi^2S^5 , etc., ce sont de véritables *acides sulfurés*.

Les mêmes considérations s'appliquent aux combinaisons des métaux avec les métalloïdes halogènes : *chlore, brome, iode, fluor*. Ces éléments forment avec les métaux alcalino-terreux des chlorures neutres, et donnent au contraire des chlorures acides avec les métaux qui se rapprochent des métalloïdes.

La propriété de former des combinaisons plus ou moins aptes à saturer les acides, lorsqu'ils se combinent aux métalloïdes mono- et biatomiques est donc la caractéristique de la grande classe des métaux. Ceux-ci s'éloignent d'autant plus des métalloïdes que leurs oxydes ou sulfures sont plus basiques.

AUTRES CARACTÈRES CHIMIQUES DES MÉTAUX

Laisser ou chauffer à l'air, la plupart des métaux s'oxydent, mais sauf pour le potassium peut-être, cette oxydation ne se produit pas, à froid, dans l'air parfaitement sec et privé d'acide carbonique. Il faut pour les oxyder, chauffer les métaux : le lithium vers 180 degrés, l'étain et le plomb à leur point de fusion ; le cuivre, le mercure, un peu avant le rouge. Encore cette oxydation n'est-elle que lente et superficielle si on ne renouvelle pas les surfaces.

L'argent, l'or, le platine ne s'oxydent pas directement ; le palladium, le rhodium, le ruthénium, le mercure ne s'oxydent que dans certaines limites de température ; leurs oxydes se décomposent à leur tour à une température plus élevée.

Si l'eau intervient, même en quantité minime, l'oxydation des métaux, surtout de ceux qui la décomposent, marche plus rapidement et déjà à froid : tel est le cas des métaux alcalins (potassium, sodium, lithium) ; des alcalino-terreux (calcium, baryum, strontium, magnésium) ; de ceux de la famille du fer (fer, zinc, cobalt, nickel). Tous ces métaux

s'oxydent en présence de l'eau et la décomposent, mais les derniers ne la décomposent rapidement qu'au rouge sombre; l'étain et le titane au rouge vif. Les autres métaux ne la décomposent pas.

Si l'eau est aiguisée d'acides, elle est décomposée non plus à chaud par les métaux qui agissaient sur elle dans ces conditions de température seulement, mais à froid. Dans ce cas, l'oxyde formé s'unit aussitôt à l'acide. Les métaux qui ne décomposaient l'eau ni à chaud, ni à froid (cuivre, plomb, argent, or...) ne sont pas oxydés dans ces conditions.

En parlant plus loin des oxydes, chlorures, sulfures et sels métalliques, nous donnerons des détails nouveaux sur l'aptitude des métaux à contracter ces diverses combinaisons.

CHALEURS DE COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC DIVERS MÉTALLOÏDES

Des caractères précédents il faut rapprocher l'aptitude plus ou moins grande des métaux à s'unir aux divers métalloïdes, aptitude mesurée par les quantités de chaleur qu'ils dégagent en contractant ces combinaisons. Ces données nous seront utiles pour prévoir les conditions de stabilité relative et de dissociation de ces combinaisons. Nous les réunissons dans le tableau suivant que nous empruntons à M. Berthelot.

Calories dégagées par la formation des diverses combinaisons métalliques à partir de leurs éléments.

(Ces calories sont rapportées à l'état solide sauf pour hydrates et sulfures alcalins).

OXYDES	CHLORURES	BROMURES	IODURES	SULFURES
KOH 82,3 ⁽¹⁾	KCl 105	KBr 100,4	KI 85,4	K ² S 112,6 ⁽²⁾
NaOH 77,6 ⁽¹⁾	NaCl 97,5	NaBr 90,7	NaI 74,2	Na ² S 113,2 ⁽²⁾
LiOH 83,3 ⁽¹⁾	LiCl 93,5	AzH ⁴ Br 83,7	AzH ⁴ I 70,5	(AzH ⁴) ² S 95,8 ⁽²⁾
CaO 132	AzH ² Cl 91,2	CaBr ² 151,6	CaI ² 118,6	CaS 92
SrO 131	CaCl ² 170,2	SrBr ² 168	Al ² I ⁶ 173,6	SrS 99,2
Mg(OH) ² 149,3	SrCl ² 184,6	Al ² Br ⁶ 265,2	ZnI ² 60	MnS 45,2
MnO 95,3	MgCl ² 151	ZnBr ² 86,2	CdI ² 55,3	FeS 23,3
MnO ² 117,2	Al ² Cl ⁶ 321,3	CdBr ² 84,2	PbI ² 52,3	ZnS 43
Al ² O ³ 391,6	MnCl ² 112	PbCl ² 77	Cu ² I ² 53,3	CdS 34
FeO 69,0	FeCl ² 82	CuBr ² 42,3	Hg ² I ² 51,4	CoS 21,3
Fe ² O ³ 191,2	Fe ² Cl ⁶ 192	HgBr ² 60,3	HgI ² 44,3	NiS 19,4
ZnO 86,4	ZnCl ² 97,2	AgBr 27,7		PbS 17,3
PbO 51,0	CdCl ² 93,2	AuBr ³ 43,2		CuS 10,2
CuO 58,4	PbCl ² 85,2	SnBr ² 71		HgS 19,3
Cu ² O 42	CuCl ² 51,6	SnBr ⁴ 117,4		AgS 3,0
Bi ² O ³ 79,2	Cu ² Cl ² 63,2			
HgO 31,0	HgCl ² 62,3			
Ag ² O 7	Hg ² Cl ² 40,9			
Au ² O ³ -11,2	AgCl 29,2			
SnO 69,3	AuCl ³ 22,8			
SnO ² 135,3	SnCl ⁴ 139,2			

(¹) Ces trois chiffres sont rapportés à l'état dissous. Ils représentent par exemple, pour la potasse, l'union de K à O et H + nAq. — (²) État dissous.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES MÉTAUX

Les caractères physiques des métaux méritent une revision d'ensemble rapide. Elle nous permettra de les différencier encore des métalloïdes, et de distinguer, même à ce point de vue, les diverses classes de métaux dont nous venons de parler.

Tous les métaux sont doués d'*éclat* lorsqu'ils sont fraîchement préparés ou coupés, ou lorsque, réduits en poudre, on les frotte sous le brunissoir pour leur donner la cohésion et le poli. Cette propriété, que l'on retrouve dans quelques métalloïdes cristallisés (tellure, antimoine, silicium, bore), est intimement liée au caractère de l'*opacité*. Les métaux, même en lames extrêmement minces, sont *opaques*. Certains d'entre eux peuvent cependant laisser passer un peu de lumière lorsqu'ils sont en feuilles d'une minceur excessive. Telles sont les feuilles d'or, qu'on peut réduire à un millième de millimètre d'épaisseur et qui laissent filtrer une lumière verdâtre, et celles d'argent transmettent une lumière violette. Le plomb très divisé laisse passer une lueur jaune brun.

De l'*opacité* et de l'*éclat* des métaux il faut rapprocher leur *couleur*. Elle est jaune pour l'or, rouge pour le cuivre, etc. ; mais la plupart des métaux sont doués d'un éclat métallique blanc, avec reflets bleus, gris, jaunes, roses. Le platine, le palladium, le zinc, le plomb sont blanc bleuâtre ; l'étain, l'argent, blanc jaunâtre ; le bismuth est blanc rosé ; le fer, le nickel, blanc gris, etc. Cet éclat, où le blanc domine, vient de ce que, quelle que soit la couleur réelle du métal, la presque totalité de la lumière blanche qui tombe sur sa surface polie est réfléchi régulièrement avant d'avoir été notablement transformée. Mais si, comme l'a fait Bénédicte Prévost, on fait réfléchir huit à dix fois cette lumière dans un tube intérieurement recouvert de lames polies des métaux que l'on examine, chaque réflexion modifiant pour sa part la lumière blanche, l'œil reçoit, après ces réflexions répétées, l'impression de la couleur vraie du métal. L'argent apparaît alors d'un jaune pur ; le zinc, bleu indigo ; le fer, violet ; l'or, rouge ; le cuivre, écarlate.

La plupart des métaux peuvent *cristalliser*, et, chose remarquable, tous donnent des cristaux cubiques, si l'on en excepte le bismuth qui forme des *rhomboèdres très rapprochés du cube*.

Quelques métaux se rencontrent cristallisés à l'état natif : l'or, l'argent, le cuivre. D'autres cristallisent par fusion, comme le bismuth ; d'autres par sublimation, comme le zinc, le cadmium. La plupart peuvent cristalliser par voie humide. Grâce à un très faible courant électrique, on peut faire cristalliser le plomb, l'étain, l'argent, etc., de leurs solutions.

De la *crystallisation* des métaux l'on peut rapprocher leur *malléabilité*, leur *ductilité*, leur *ténacité*, leur *dureté*, leur *fusibilité*.

La plupart sont malléables, c'est-à-dire aptes à se transformer sous le marteau ou le laminoir en plaques et lames minces. Le bismuth, le molybdène, l'étain, dans certaines conditions, sont au contraire *cassants*. On dit qu'un métal est *ductile* lorsqu'à la filière il peut aisément s'étirer en fils : l'or, l'argent, le fer sont très ductiles.

Sous l'influence du laminage, du battage ou de l'étirage en fils les métaux tendent à cristalliser et à *s'écrouir*, c'est-à-dire à se fendiller en divers sens, et à devenir cassants. On remédie à cet inconvénient par le *recuit* ou chauffage au rouge sombre, suivi d'un lent refroidissement.

La *ténacité* des métaux est appréciée par la résistance qu'ils offrent aux changements de forme, au pliage et à la rupture. On la mesure généralement par le poids, exprimé en kilogrammes, nécessaire pour rompre un fil de 1 millimètre de rayon.

La *dureté* des métaux est proportionnelle à la résistance qu'ils présentent à tout agent qui tend à les rayer. Il en est, tels que le manganèse, le molybdène, le chrome, etc., ou plutôt leurs carbures, qui rayent l'acier ; d'autres, comme le fer, le cobalt, le nickel, le zinc, sont rayés par le verre. D'autres, comme le platine, le cuivre, l'or, l'argent, le bismuth, le cadmium, l'étain, etc., le sont par le carbonate de chaux cristallisé naturel. D'autres, comme le plomb, le sodium, etc., peuvent être rayés à l'ongle.

La *fusibilité*, ou propriété de fondre par la chaleur, est extrêmement variable suivant les métaux. L'osmium ne fond même pas à la température de fusion de l'iridium et du rhodium, qui sont moins fusibles eux-mêmes que le platine. Ce métal à son tour ne commence à se ramollir qu'aux feux de charbon les plus violents ; il ne fond bien que dans le mélange enflammé d'oxygène et d'hydrogène. Quelques-uns, le plomb, l'étain, fondent très aisément ; d'autres peuvent fondre à la température ambiante, comme le gallium, ou bien sont déjà liquéfiés comme le mercure.

Tous les métaux se vaporisent : le platine, l'iridium, dans l'arc électrique ; le palladium, au chalumeau oxyhydrique ; l'or, le cuivre, l'argent, le plomb, dès qu'on les chauffe sensiblement au-dessus de leurs points de fusion ; le zinc à 922°, le cadmium à 860°, le mercure, à 350°.

Les métaux possèdent presque tous une faible *chaleur spécifique*. On connaît la loi découverte par Dulong et Petit. Si A représente le poids atomique d'un corps, C sa chaleur spécifique, $AC = \text{Constante}$. Ce produit de la chaleur spécifique par le poids atomique se rapproche, en effet, toujours beaucoup du nombre 6,4. Il varie entre 5,5 (aluminium)

et 6,9 (molybdène). Le produit *AC*, pour les métalloïdes, n'est que moitié environ de celui des métaux (v. p. 29).

Enfin la *densité* des métaux offre aussi de grandes variations; tous, à l'exception du sodium, du potassium, du lithium, sont plus lourds que l'eau. Le platine fondu a pour densité 21,5, l'osmium 22,15. La densité des métaux augmente généralement par le martelage.

Entre la densité et les caractères chimiques des métaux existe une relation remarquable sur laquelle nous reviendrons quand il s'agira de les classer.

Le tableau suivant donne d'une manière précise un ensemble de renseignements numériques relatifs aux principales propriétés physiques des métaux.

Densités. — Chaleurs spécifiques. — Points de fusion des métaux.

NOMS DES MÉTAUX	DENSITÉS à 0°	CHALEURS SPÉCIF.	POINTS DE FUSION
Lithium	0,59	0,9408	180°
Potassium	0,86	0,1696	62,5
Sodium	0,97	0,2934	95,6
Rubidium	1,51	»	38,5
Calcium	1,60	0,1636	»
Magnésium	1,75	0,2499	vers 50°
Glucinium	2,1	»	»
Strontium	2,45	»	rouge naissant
Aluminium	2,56	0,2181	750
Gallium	5,9	»	30,15
Baryum	»	»	1400 à 1500°
Zinc	6,86	0,0956	410
Antimoine	6,715	»	450
Chrome	7,0	»	»
Indium	7,4	0,0574	176
Manganèse	7,20	0,1217	vers 1600°
Fer fondu	7,21	0,1138	1500
Étain	7,24	0,0562	249
Cadmium	8,60	0,0567	320
Cobalt	8,8	0,1070	vers 1500°
Nickel	8,80	0,1086	vers 1500°
Cuivre	8,81	0,0951	1200
Bismuth	9,8	0,0305	254
Argent	10,44	0,0570	1030
Plomb	11,35	0,0314	335
Thallium	11,80	0,0336	290
Palladium	11,80	0,0393	»
Mercure	13,6	0,0333	— 39°
Or	19,25	0,0324	vers 1250°
Platine fondu	21,50	0,0324	vers 2000°
Iridium	22,33	»	vers 2400°
Osmium	22,47	»	»

Ténacité. — Conductibilité des métaux.

NOMS DES MÉTAUX —	TÉNACITÉ	CONDUCTIBILITÉ	CONDUCTIBILITÉ
	en nombre de kilogr. pouvant rompre un fil de 1 ^{mm} de rayon	CALORIFIQUE Celle de l'argent — 1000	ÉLECTRIQUE Celle de l'argent = 1000
Cobalt.	432	»	»
Nickel	320	»	133
Fer.	250	119	168
Cuivre.	137	736	733
Platine	125	84	180
Argent	85	1000	1000
Or.	68	532	585
Zinc	50	190	290
Thallium	»	»	91,60
Étain	16	145	126
Plomb.	10	85	109
Bismuth.	cassant	18	12,3
Laiton.	»	236	215
Mercure.	liquide	très faible	16,3

GITES ET ASSOCIATIONS GÉOLOGIQUES DES PRINCIPAUX MINÉRAIS MÉTALLIQUES

Les métaux se rencontrent dans la nature, soit à l'état de *sulfures*, comme le plomb, le fer, le zinc, l'antimoine, l'argent, le mercure, le cuivre, et c'est là le cas le plus général; quelquefois à l'état de *sulfoarséniures*, comme le fer, le cobalt, le nickel, l'argent; souvent unis à l'oxygène, comme le manganèse, le fer, l'étain; sous la forme de *carbonates* ou de *sulfates*, tels que le baryum, le thallium, le calcium, le magnésium, le zinc, le plomb, le bismuth; dans d'autres cas, combinés au *chlore*, comme le potassium, le sodium, le magnésium, l'argent; à l'état de *silicates* ou d'*alumino-silicates*, tels que l'aluminium, le calcium, le potassium, le sodium, le fer, le cobalt, le zinc; rarement à l'état natif, comme l'or, l'argent, le bismuth, le cuivre, le platine, le mercure.

Un même métal, on le voit, peut se rencontrer sous diverses formes.

J'ai donné (p. 108) le tableau synoptique de la composition générale et des rapports des terrains géologiques: il mentionne les époques principales où les métaux ont apparu dans les couches terrestres et les filons.

Les minerais métalliques sont venus au jour à travers les fractures du globe: 1° très rarement par *injection directe*, apportés avec les matériaux des roches éruptives qui s'écoulaient à travers ces fentes: l'étain et, en quelque cas, le fer natif, l'or et le platine peut-être, sont ainsi arrivés jusqu'à la surface; 2° par *sublimation*, ou plutôt par volatilisation de leurs sels les moins fixes grâce à la vapeur d'eau surchauffée et à l'acide carbonique comprimé qui entraînaient leurs chlorures et fluorures; 3° par *circulation d'eaux minérales*. Cette troisième origine a été de beaucoup la plus générale et la plus puissante. Grâce aux eaux mi-

nérales qui dissolvaient leurs combinaisons, la plupart des métaux sont arrivés jusqu'à la surface à l'état de carbonates, silicates, silico-aluminates, sulfates, chlorures. Ces eaux les déposaient ensuite après le départ ou la volatilisation du dissolvant. Ainsi se sont formées ces assises puissantes de carbonates ferreux, de silico-aluminates ferreux de l'oolithe, de carbonate de fer et de zinc, de sulfate de plomb, etc. Quelquefois la précipitation du métal a été due à l'oxydation des matériaux métalliques des eaux minérales dont les sels solubles sont passés à l'air à l'état de sesquioxides ou de bioxydes insolubles. Tel est le mode de formation des oxydes de fer et de manganèse. D'autres fois, les dépôts métalliques ont été déterminés par la dissociation des chlorures, provoquée par la vapeur d'eau surehauffée, ce qui paraît avoir été le cas de l'or et du platine inclus dans les roches acides.

En résumé, presque tous les gisements métalliques doivent leur origine indirecte aux éruptions des roches internes fondues, aux émanations gazeuses et surtout aux phénomènes thermo-minéraux consécutifs et contemporains de ces éruptions.

D'après le tableau de la page 108, nous voyons que l'étain est venu au jour, vers la fin de la période dévonienne, à travers les failles des roches granitoïdes qui l'encaissent aujourd'hui. Il est toujours accompagné de roches acides, de fluorures, de borates, de silice.

Le fer, en particulier le fer oxydulé et le fer carbonaté, se rencontrent dans le terrain *permocarbonifère* superposé au silurien. Le fer oxydulé paraît avoir pour origine l'action de l'eau sur les vapeurs de chlorure de fer émanées du noyau central. Le carbonate ferreux a été déposé par les eaux minérales. Il en est de même des profonds et puissants dépôts de silico-aluminate de fer qui, plus tard, et sur les anciens rivages géologiques, par une lente oxydation à l'air, ont formé ces banes superficiels d'oxyde ferrique hydraté mêlé d'argile, qui constituent le fer oolithique.

Les roches basiques (*diorites, serpentines, trapps*) paraissent avoir été les véhicules des minerais de cuivre d'origine ignée. Ceux-ci sont venus au jour probablement à l'état de sulfures. Tel est le cas du célèbre gîte cuprifère de *Monte Catini* en Toscane où le cuivre sulfuré est englobé dans une roche serpentineuse qui a fait irruption jusques dans la nummulitique. Mais c'est surtout à l'époque triasique que le cuivre s'est accumulé en quelques points et sous une autre forme. Dissociées par les mers du trias, les roches éruptives primitives ont été lentement corrodées, et les divers sulfures ou arséniures de cuivre, et même le cuivre natif provenant de ces roches, dissous d'abord dans les eaux, grâce à leur salure, se sont ensuite précipités, soit à l'état de carbonate, soit à l'état de sulfure résultant de l'abondance de l'hydro-

gène sulfuré formé au cours de cette époque géologique durant laquelle un grand nombre d'espèces animales et végétales anciennes ont disparu.

Le plomb est arrivé dissous dans des eaux minérales acidulées ou salées et s'est déposé sous forme de concrétions successives dans les failles à travers lesquelles s'écoulaient ces eaux. Ce phénomène a eu lieu à partir de l'époque triasique et, plus particulièrement, pendant les dépôts du lias. Les eaux de sources qui amenaient ces minerais se sont souvent épanchées, comme dans le Morvan et la Prusse rhénane, au milieu des sédiments triasiques et infraliasiques. Plus tard, à l'époque des dissociations de l'éocène, alors que s'élevaient les Pyrénées et les Alpes, le même phénomène s'est reproduit quoique sur une moindre échelle. Il est à présumer que le plomb a été dissous d'abord à l'état de sels doubles, de chlorures doubles en particulier, et qu'il a été ensuite lentement précipité à l'état de sulfure par des émanations sulfureuses venues de la profondeur ou provenant des putréfactions animales ou végétales. On doit admettre la même origine pour les dépôts de sulfure d'argent.

Il semble à peu près inadmissible qu'une partie de ces métaux soit arrivée à travers les failles sous forme d'injections directes de sulfures fondus. Ils paraissent bien plutôt avoir existé d'abord sous forme de chlorures doubles que l'hydrogène sulfuré a décomposés.

L'or et le platine sont venus jusqu'à nous à l'état de chlorures ou de sulfures, en tout cas dissous dans les eaux minérales qui parcouraient les filons de la roche éruptive où on les trouve quelquefois *encaissés*, comme on le voit dans les gîtes aurifères de Transylvanie. L'or australien se trouve surtout dans des filons de quartz qui traversent les schistes siluriens. La venue de l'or date de deux époques : le silurien supérieur, où l'or a suivi les éruptions des granits et des diorites, et la fin de l'âge tertiaire. Les alluvions pliocènes contiennent l'or de la dernière époque.

Nous avons vu que l'alumine, la potasse, la soude, la magnésie, la chaux, le fer, déposés d'abord sous forme de granits, de mica, etc., se sont dissous les uns à l'état de chlorures ou de sulfates, les autres à l'état de bicarbonates dans les eaux des mers primitives. Ils y sont restés en grande partie en solution ; mais dans quelques bassins ne communiquant avec la mer que par des chenaux étroits, ces eaux se concentrant peu à peu, grâce à l'évaporation solaire, il en est résulté ces immenses dépôts salins du permien et du trias principalement formés de chlorure de sodium, de chlorure et sulfate de potassium, calcium, magnésium, etc. Quant à l'alumine des granits et micas, restée insoluble à l'état d'oxyde ou de silicates basiques, elle a formé les puissants dépôts argileux de ces époques anciennes et des suivantes.

La magnésie est arrivée surtout durant la période dévonienne, puis à la fin du trias et au commencement du lias, lorsque se formaient les grandes assises de dolomies qui caractérisent ces terrains.

Le calcium, à l'état de carbonate provenant du carbonate de chaux dissous dans les eaux salées, douces ou minérales, des détritits de coraux, coquilles, etc , s'est déposé au fond des océans depuis l'époque reculée où se formaient les premières strates des terrains sédimentaires jusqu'à nos jours où ce phénomène se continue encore sur une immense échelle dans nos mers modernes.

Tel est l'ensemble des circonstances et des conditions chimiques ou géologiques qui ont accompagné l'apparition des gîtes et dépôts des différentes roches minérales et la formation des filons métallifères proprement dits.

EXTRACTION DES MÉTAUX — PRINCIPES DE MÉTALLURGIE

Nous n'avons pas à indiquer ici en détail les procédés très variés qui

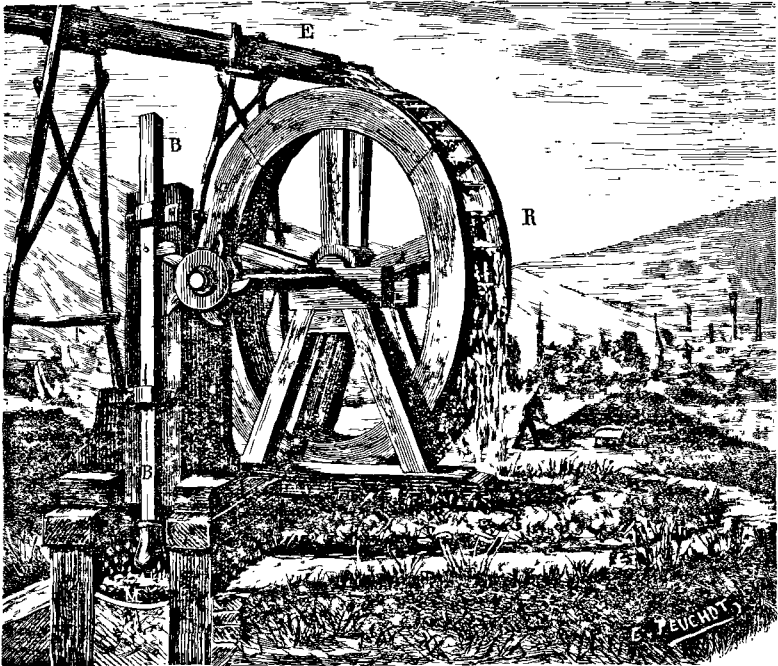


Fig. 144. — Préparation des minerais. — Bocardage.

permettent de séparer les minerais de leurs gangues pour en retirer les métaux. A propos de chacun d'eux nous dirons ce qui est particu-

lier et indispensable. Nous nous bornerons pour le moment à donner une idée générale de la métallurgie, c'est-à-dire des méthodes principales d'extraction et de production des matières métalliques.

Elles peuvent se résumer en quelques traits. Le minerai arrivé à la surface du sol, on commence par le soumettre à un triage à la main pour séparer le mieux possible les parties riches et la roche encaissante. On arrive quelquefois mécaniquement à ce résultat en broyant d'abord grossièrement les matières au moyen de cylindres concasseurs, puis soumettant le minerai au *bocardage*, c'est-à-dire à une trituration imparfaite obtenue au moyen des bocards ou pilons rangés en ligne sur le même arbre de couche et généralement mus par une chute d'eau (fig. 144). La poudre grossière ainsi obtenue est versée soit dans des

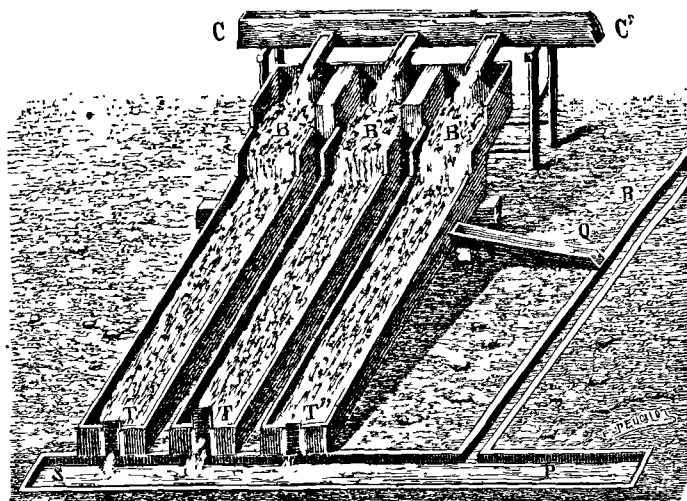


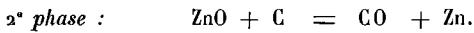
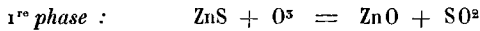
Fig. 145. — Caisses à tombeaux à l'usage des minerais.

caisses dites à tombeaux, soit sur des *tables dormantes* (fig. 145) où coule un courant d'eau qui entraîne les substances terreuses les plus légères et concentre en arrière les parties métalliques les plus lourdes.

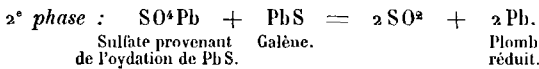
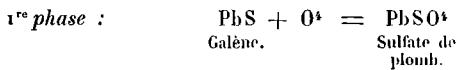
Après avoir été ainsi séparé en grande partie de la roche ou *gangue* qui l'encaissait, le minerai est soumis à diverses opérations chimiques, variables suivant sa nature, mais qui tendent à mettre le métal en liberté en le transformant d'abord généralement en oxyde, seule combinaison apte à être réduite ensuite par le charbon.

A cet effet, s'il s'agit de sulfures ou de sulfarséniures, on les grille soit à l'air libre, soit dans des fours particuliers où l'air arrive abondamment. Le soufre et l'arsenic s'oxydent et se volatilisent en se transformant en acides sulfureux et arsénieux, tandis que le métal passe à l'état

d'oxyde fixe sur lequel peut dès lors agir le charbon. Ainsi procède-t-on pour les minerais de zinc ou de cuivre :



Quelquefois le grillage à l'air laisse un mélange de sulfures et de sulfates, mélange qui peut directement se réduire à l'aide d'un excès de minerai sulfuré. C'est ainsi que s'obtient le plomb en partant de son sulfure, *la galène* :



Si le minerai naturel consiste en *sels métalliques* déjà oxydés tels que : carbonates ferreux, silicates de zinc, silico-aluminates de fer ou de nickel, etc., on les chauffe directement dans des fours à réverbère avec des *fondants* et du charbon. Ces fondants sont le plus souvent, et suivant les cas, de l'argile ou du carbonate de chaux, quelquefois du sable ou du fluorure de calcium ; ils varient avec la nature de la gangue composée de substances tantôt basiques tantôt acides qu'il s'agit de fluidifier et de séparer du métal. Ils ont pour effet de former avec la gangue un verre fusible, ou *scorie*, qui viendra surnager le bain métallique ; si l'on recourt au carbonate de chaux, ce fondant s'empare de la silice du minerai et met en liberté, au rouge, des oxydes que le charbon pourra réduire à l'état métallique en se changeant lui-même en oxyde de carbone ou en acide carbonique qui s'échappent.

Dans quelques rares cas, on peut recourir à un métal à bas prix pour retirer de son minerai un métal plus précieux, soit qu'on agisse par voie sèche, comme lorsqu'on chauffe le sulfure d'antimoine avec le fer pour mettre l'antimoine en liberté ; soit qu'on procède par voie humide, comme lorsqu'on précipite le bismuth électrolytiquement ; ou lorsqu'on traite le sulfure d'argent par le fer et le mercure dans la méthode saxonne ; ou bien encore lorsqu'on recourt à l'amalgamation pour retirer l'argent ou l'or de leurs minerais par la méthode américaine.

Enfin, s'il s'agit de métaux existant à l'état natif, leur extraction se fait directement et par simple fusion : c'est ainsi que l'on sépare le bismuth natif de sa gangue pierreuse. Quelquefois même les triages ou lavages mécaniques suffisent ; le cuivre, l'or et le minerai de platine peuvent être séparés mécaniquement.

En général les métaux obtenus par l'un de ces divers procédés

retiennent une certaine quantité des impuretés qui les accompagnaient dans le minerai : soufre, silicium, phosphore, arsenic, métaux étrangers divers, ainsi qu'une petite quantité de carbone employé à réduire le métal. Ils demandent donc à être purifiés, *affinés*, par une série d'opérations variées et complexes, mais qui consistent, en principe, à les soumettre après coup à une oxydation ménagée, en présence d'un excès de leurs propres oxydes, quelquefois des oxydes de calcium ou de magnésium. Le soufre, l'arsenic, le charbon finissent ainsi par se volatiliser ou s'oxyder, tandis que le phosphore, le silicium, le soufre passent dans ces conditions à l'état d'acides phosphorique, silicique, sulfureux qui s'unissent à la base ambiante ou se dégagent. Ainsi purifié de ses impuretés le métal est dit *fin* ou *affiné*.

Les règles ci-dessus s'appliquent surtout à l'extraction des métaux usuels. Quant aux autres, on verra qu'on réduit les métaux alcalins de leurs carbonates, par le charbon, à très haute température, et qu'ils servent à leur tour à préparer plusieurs des métaux alcalino-terreux : calcium, aluminium, etc., en déplaçant ceux-ci au rouge de leurs chlorures ou iodures.

Enfin dans ces dernières années on est parvenu à extraire industriellement un certain nombre de métaux en soumettant à l'action d'un puissant flux électrique les bains de chlorures ou même de silicates métalliques fondus. On obtient aujourd'hui par cette méthode l'aluminium, le sodium, etc.

VINGT-NEUVIÈME LEÇON

PRINCIPALES COMBINAISONS MÉTALLIQUES ALLIAGES. — OXYDES. — SELS. — LOIS DE BERTHOLLET

Nous allons donner dans cette Leçon quelques renseignements généraux sur les propriétés des principales familles de combinaisons que les métaux forment entre eux ou avec les métalloïdes ainsi que sur les réactions réciproques de ces combinaisons.

ALLIAGES

L'association intime de deux ou plusieurs métaux fournit les *alliages*, véritables *métaux composés* doués de propriétés sensiblement différentes de celles de chacun des composants. Obtenir des matières métalliques complexes plus fusibles, plus malléables, plus résistantes à l'écrasement et au frottement, plus tenaces, plus dures, plus légères, plus aptes au polissage, plus brillantes, plus faciles à travailler, etc.,

que les métaux fournis par la nature, tel est le but poursuivi dans la fabrication des alliages.

On les prépare généralement en fondant ensemble, soit au creuset, soit au four à réverbère, les métaux qu'on veut allier.

Nous fabriquons dans ce creuset du *bronze des monnaies* en fondant ensemble 95 p. de cuivre, 4 p. d'étain et 1 p. de zinc. Il suffirait de couler cet alliage dans des moules et de le soumettre à la frappe pour le transformer en médailles. Nous avons ainsi allié ces trois métaux en un métal commun, sans que rien d'apparent nous indique s'il y a ici combinaison ou mélange intime par fusion réciproque. Mais si nous introduisons rapidement 2 pour 100 de potassium dans un bain de mercure légèrement chauffé, le métal alcalin s'unira au mercure avec une très vive élévation de température. Il en serait de même si nous fabriquons le *bronze d'aluminium* en fondant 10 p. d'aluminium avec 90 de cuivre.

Ces dégagements de chaleur qui se produisent ainsi au moment de la formation de certains alliages, montrent que ce ne sont point là de simples mélanges par fusion ou dissolution réciproque, mais bien de véritables combinaisons auxquelles vient généralement s'ajouter l'excès de l'un ou de l'autre métal. Lorsque dans la fabrication de l'amalgame de potassium j'ai introduit 2 à 3 pour 100 du métal alcalin dans le mercure un peu chaud, si après que le phénomène d'incandescence s'est produit je laisse refroidir la matière, j'obtiens une masse compacte et cristalline contenant un excès de mercure. Mais avec quelques précautions, je puis séparer de ces cristaux, avant refroidissement complet, l'excès de mercure liquide qui les baigne et obtenir de belles aiguilles brillantes d'un amalgame qui répond à la formule $Hg^{24}K^2$.

L'alliage d'argent Ag^2Hg^5 se rencontre dans la nature sous forme de dodécaèdres réguliers (*mercure argenté*). On connaît l'alliage défini de plomb et d'étain $PbSn^3$, dont le point de fusion constant est de 187 degrés, et beaucoup d'autres alliages semblablement constitués.

Le phénomène de la *liquation* vient éclairer à son tour la constitution des alliages. Si l'on chauffe à une température un peu inférieure à son point de fusion un alliage qui, au moment de sa fabrication, avait été brusquement refroidi, on le voit se liquéfier par places, et l'on peut arriver à décanter les parties qui fondent les premières. Elles constituent la combinaison moléculaire la plus fusible de cet alliage. Après elle, se liquéfient successivement, à des points de fusion de plus en plus élevés, les parties qui, dans l'alliage, résultent de l'union en d'autres proportions des métaux qui le constituent. Ces combinaisons se séparent ainsi suivant l'ordre de leur moindre fusibilité, et le résidu reste de plus en plus mélangé à l'excès de l'un des métaux. L'alliage total, ainsi disséqué

à chaud, paraît donc formé de l'association des divers composés qui se sont successivement liquéfiés.

On recourt dans l'industrie à ce phénomène de la liquation pour séparer des alliages, ou des métaux bruts, les parties métalliques les plus précieuses ; l'argent, par exemple, se retire ainsi du plomb légèrement argentifère.

Composition des principaux alliages usuels.

La composition des alliages les plus importants est résumée dans le tableau suivant :

Monnaie d'or.	{ Or. 900	Bronze d'alumi-	{ Cuivre. 900
	{ Cuivre 100	nium	{ Aluminium. . . 100
Bijoux d'or.	{ Or. 750	Alliage des den-	{ Cuivre. 50
	{ Cuivre 250	tistes	{ Platine 950
Monnaie d'argent	{ Argent 900	Laiton (moyen) .	{ Cuivre. 670
(pièces de 5 fr.)	{ Cuivre 100		{ Zinc. 330
Monnaie division-	{ Argent 825		{ Plomb. 2 à 3
naire.	{ Cuivre 165	Maillechort . . .	{ Cuivre. 500
Vaisselle d'argent.	{ Argent 950		{ Zinc . . . 310 à 250
	{ Cuivre 50		{ Nickel. . 186 à 250
Bijoux d'argent. .	{ Argent. 920 à 750		{ Étain . 885 à 1000
	{ Cuivre. 80 à 250	Métal anglais . .	{ Antimoine . 71 à 80
Platine iridié du	{ Platine. . . . 900		{ Bismuth. . 35 à 10
mètre étalon. . .	{ Iridium. . . . 100		{ Cuivre. . . . 90 à 40
Bronze des mon-	{ Cuivre 950	Caractères d'im-	{ Plomb. 80
naies.	{ Étain 40	primerie.	{ Antimoine . . 20
	{ Zinc. 10	Mesures, gobelets	{ Plomb. . . 50 à 100
Bronze des canons.	{ Cuivre 1000	d'étain des hô-	{ Étain . . 950 à 900
	{ Étain 8 à 11	pitaux	
Bronze des cloches.	{ Cuivre 780	Alliage fusible de	{ Plomb. 50
	{ Étain 220	Darcet.	{ Étain 30
Métal des télesco-	{ Cuivre 770		{ Bismuth. . . . 80
pes.	{ Étain 33	Soudure des plom-	{ Plomb. 67
	{ Arsenic. . un peu	biers	{ Étain 33

On voit que le cuivre entre dans un très grand nombre d'alliages. Il donne de la dureté aux métaux précieux. Il forme avec l'étain des bronzes dont on peut faire varier à volonté les propriétés : alliages résistants, pour les bronzes des bouches à feu ; sonores, pour les cloches ; presque blancs, durs et prenant un très beau poli, pour les miroirs de télescopes ; légers et de couleur d'or, pour la vaisselle et les objets en bronze d'aluminium ; assez durs et en même temps assez résistants, pour fabriquer les coussinets de machines à vapeur. L'addition au bronze de 2 à 7 de phosphore pour 1000, le rend dur, résistant à la flexion et à l'arrachement. Le bronze phosphoré sert à faire les engrenages,

essieux, canons. Le chrome confère aux alliages une dureté considérable. Le cuivre en petite quantité favorise l'union de beaucoup de métaux. Il rend l'alliage plus homogène et moins cassant. Tel est le cas du *métal anglais*.

Les *laitons* sont plus fusibles que le cuivre pur, plus faciles que lui à couler dans des moules et à travailler à la lime qu'ils ne graissent pas. On en connaît les multiples usages.

Le *maillechort* est plus fusible encore que le laiton et plus dur que lui ; il sert à faire de petits objets que l'on peut ensuite dorer et argenter.

Les caractères d'imprimerie sont fusibles, faciles à mouler, résistants à l'écrasement. Les alliages de plomb et d'étain, qu'on emploie malheureusement encore quelquefois pour fabriquer les vases destinés à conserver les liquides alimentaires, sont plus faciles à travailler, moins cassants que l'étain pur, plus durs et plus résistants que le plomb.

Le *bismuth* donne à ses divers alliages une fusibilité particulière. Celui qui se compose de 15 parties de *bismuth* ; 8 parties de *plomb* ; 4 parties d'*étain* ; 3 parties de *cadmium*, se ramollit de 55 à 60 degrés et entre en pleine fusion un peu au-dessus de cette dernière température.

Propriétés des alliages. — Les alliages sont tantôt plus denses, tantôt moins denses, que la moyenne de leurs métaux composants. Il y a contraction, et en même temps élévation de température, lorsqu'on unit l'argent au zinc, au plomb, à l'étain, au bismuth, à l'antimoine ; ou l'or au zinc, à l'étain, au bismuth. Il y a au contraire dilatation, et par conséquent diminution de densité de l'alliage par rapport à la densité moyenne des métaux qui le composent, lorsqu'on unit l'or à l'argent, au cuivre, au plomb ; le cuivre à l'argent, au plomb ; l'étain à l'antimoine, au plomb ; le zinc à l'antimoine ; le fer au bismuth, à l'antimoine, au plomb.

En général, les alliages plus légers que la moyenne des métaux qui les forment absorbent de la chaleur en se produisant. Ils sont endothermiques et plus électropositifs que les métaux qui les composent (*J. Regnault*). L'alliage métallique de Cooke, formé de 57 parties d'antimoine et de 43 parties de zinc dégage, lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau, un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Les alliages sont presque tous plus durs, moins tenaces, moins ductiles que les métaux dont ils sont formés.

Ils sont généralement plus fusibles que le moins fusible des métaux qui entrent dans leur constitution. Quelques-uns même fondent à une température plus basse que le plus fusible de ces métaux composants. La fusibilité augmente avec le nombre de ceux qui entrent dans l'alliage. L'alliage de Darcey (voir le tableau de la page précédente) fond à 94 degrés, tandis que l'étain, le plus fusible des métaux qui le forment,

ne fond qu'à 228 degrés. Le bismuth et le cadmium augmentent surtout la fusibilité des alliages.

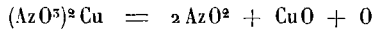
Plusieurs se conduisent comme de vrais éléments de pile; ils décomposent l'eau alors qu'aucun de leurs métaux ne le fait isolément. L'alliage formé de 2 atomes d'antimoine et de 3 atomes de zinc décompose l'eau à 100 degrés. On peut rapprocher de cet alliage le zinc dit *platiné*, zinc ayant reçu à sa surface un dépôt de platine très divisé; il dégage l'hydrogène de l'eau à froid. Cette décomposition de l'eau par les alliages a surtout lieu pour ceux qui se produisent avec diminution de densité. Ceux au contraire qui se font avec contraction des métaux composants et production de chaleur sont en général moins accessibles à l'action des réactifs que ne le sont chacun des métaux alliés. Le bronze d'aluminium est moins altéré par l'acide chlorhydrique que ne l'est l'aluminium. Le platine contenant 5 à 10 pour 100 d'iridium est presque inattaquable à l'eau régale. L'alliage de cuivre et de zinc ne décompose pas l'acide sulfurique étendu. L'alliage d'or et d'argent ne se laisse attaquer par l'acide nitrique que si sa teneur en argent est au moins double de celle de l'or.

OXYDES MÉTALLIQUES

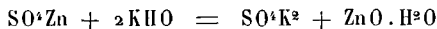
Origine et préparation. — On rencontre dans la nature quelques oxydes métalliques. Les plus importants sont ceux de fer, de manganèse, d'étain, de cuivre. Les deux premiers peuvent être anhydres, tels sont *le fer oligiste* Fe^2O^3 , *l'oxyde magnétique* Fe^3O^4 ; ou bien hydratés, comme *la limonite* $Fe^2O^3 \cdot Aq$; *l'acérodèse* $Mn^2O^3 \cdot H^2O$.

Presque tous les métaux s'oxydent directement lorsqu'on les chauffe à l'air. Nous avons déjà donné à ce sujet les renseignements nécessaires.

Tous les métaux, à l'exception de l'or et du platine, chauffés avec les acides oxygénés, donnent des sels qui permettent de préparer immédiatement les oxydes qui leur correspondent; il suffit de détruire ces sels par la chaleur. Tel est le cas des azotates, sulfates, carbonates, etc. Exemple :



Si ces oxydes sont insolubles, il suffit de précipiter leurs sels solubles par les bases alcalines; il se fait dans ce cas des hydrates d'oxydes :



Classification. — Il existe toujours, parmi les combinaisons qu'un même métal peut former avec l'oxygène, un ou plusieurs oxydes

doués de la propriété de s'unir aux acides pour former des sels, mais tous les oxydes métalliques ne possèdent pas cette propriété. Prenons comme exemple les oxydes du fer et du manganèse; on connaît :

FeO et MnO .	Protoxydes basiques.		»	MnO ² . . .	Oxyde singulier.
Fe ² O ³ et Mn ² O ³ .	Sesquioxydes basiques.		»	FeO ³ et MnO ³ . . .	Oxydes acides.
Fe ³ O ⁴ et Mn ³ O ⁴ .	Oxydes salins.		»	Mn ² O ⁷ . . .	Oxyde acide.

Ces deux métaux donnent donc chacun deux oxydes *salifiables* ou *basiques*. Les types : $\overset{M}{M}O$, $\overset{M}{M}O$ et $\overset{M}{M}O^5$ (en exprimant par $\overset{M}{M}$ un métal monoatomique et par M'' un métal diatomique quelconque) répondent seuls aux bases salifiables. Les plus énergiques de ces bases correspondent au type $\overset{M}{M}O$ ou $\overset{M}{M}O$. Tels sont les deux oxydes CuO et Cu²O.

Les autres oxydes sont indifférents, quelquefois même *acides*. On citera les *ferrates* FeO⁵, K²O et FeO⁵, BaO; les *manganates* et *permanganates* MnO⁵, K²O, Mn²O⁷, K²O; les *plombates* PbO², K²O et *chromates* CrO⁵, K²O, etc. C'est qu'en effet, à mesure que l'oxygène s'accumule dans une combinaison, la tendance vers l'état acide s'accroît et va jusqu'à produire avec les métaux, aussi bien qu'avec les métalloïdes, des acides puissants.

Parmi les oxydes intermédiaires il faut distinguer :

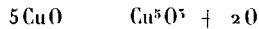
1° Les *oxydes salins*, tels que Mn³O⁴... Fe³O⁴... Pb³O⁴; ils résultent de l'union d'un composé franchement basique MnO... FeO... PbO, etc., à un oxyde pouvant jouer le rôle d'acide Mn²O³... Fe²O³... PbO². On connaît, en effet, des ferrites de potassium, de magnésium, de zinc, tels que Fe²O³, MgO et Fe²O³, ZnO; des plumbites de plomb Pb³O⁴ ou PbO², 2PbO, des manganites de manganèse Mn²O³, MnO.

2° Les *oxydes indifférents* sont ceux qui peuvent jouer tantôt le rôle de bases tantôt celui d'acides, suivant les circonstances. Les sesquioxydes Mn²O³... Fe²O³... Al²O³ peuvent s'unir aux acides forts et aux bases fortes; l'alumine est le type des oxydes indifférents.

3° Enfin les *oxydes singuliers* sont ceux qui ne s'unissent ni aux acides ni aux bases : tels sont les bioxydes de manganèse MnO² ou de baryum BaO². Ces oxydes donnent, en présence des acides, de l'oxygène et un sel de protoxyde.

Propriétés générales des oxydes. — Les oxydes sont fixes, à l'exception de SbO³, OsO⁴ et RuO⁴ qui peuvent être volatilisés. Les oxydes de beaucoup de métaux lourds sont colorés. Il en est de même de ceux qui sont suroxygénés, comme le tétroxyde jaune de potassium K²O⁴, les sesquioxydes basiques bruns de fer Fe²O³, de manganèse Mn²O³, le minium Pb³O⁴, etc. Leurs couleurs peuvent varier suivant leur mode de préparation, leur degré d'hydratation, la température, etc.

Quelques rares oxydes sont fusibles (PbO ; Al^3O^5 ; SnO^2), mais la plupart sont infusibles ou presque infusibles (CaO ; Fe^2O^3 ...), la magnésie MgO , le plus infusible de tous, ne fond pas encore à 3 500 degrés. Quelques oxydes sont essentiellement décomposables par la chaleur qui laisse des sous-oxydes et dégage de l'oxygène :



Tel est surtout le cas des suroxydes comme : MnO^2 ; BaO^2 , PbO^2 ou des oxydes salins.

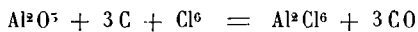
Les oxydes des métaux nobles (Ag , Hg , Au , Pt ...) se décomposent entièrement par la chaleur.

Certains oxydes, lorsqu'ils sont *modérément* chauffés, s'unissent à une nouvelle dose d'oxygène et se suroxydent : l'oxyde de baryum BaO donne au rouge naissant BaO^2 ; le protoxyde d'étain SnO brûle à l'air pour former SnO^2 ; le protoxyde de plomb PbO absorbe l'oxygène à une température assez basse et se change en minium Pb^5O^4 , etc.

Parmi les corps simples, autres que l'oxygène, qui peuvent réagir sur les oxydes métalliques, il faut distinguer ceux qui, tels que le chlore, le brome, l'iode, sont incapables de s'oxyder eux-mêmes directement, de ceux qui, tels que l'hydrogène, le soufre, le carbone, le phosphore et beaucoup de métaux, peuvent s'empêcher avidement de l'oxygène.

Le chlore et le brome déplacent au rouge l'oxygène de presque tous les oxydes. Les composés volatils qui tendent à se produire ainsi, et les considérations des chaleurs de formation, expliquent ces résultats. L'iode, tantôt déplace, tantôt ne déplace pas l'oxygène des oxydes métalliques. Le tableau de la page 371 donne la clef de ces diverses réactions.

L'alumine Al^2O^3 et l'oxyde de chrome Cr^2O^3 sont décomposés au rouge par le chlore avec l'aide du charbon :



Le chlore donne des hypochlorites et des chlorures, ou des chlorates et des chlorures, avec les solutions des hydrates alcalins et alcalino-terreux. Les hypochlorites se forment si ces dissolutions sont étendues et froides ; les chlorates, si les liqueurs sont concentrées ou chaudes. Exemples :

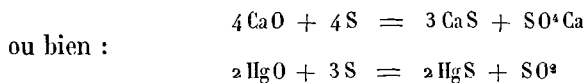


L'hydrogène réduit au rouge les oxydes qui se sont produits avec dégagement d'une quantité de chaleur inférieure à celle de la formation de

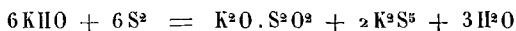
l'eau, soit 59 calories. Tel est le cas des oxydes de presque tous les métaux lourds.

Le carbone est, par excellence, le réducteur des oxydes. Il les décompose tous, sauf ceux d'aluminium, de chrome et des métaux alcalino-terreux. Quand la réduction a lieu à haute température, le carbone enlève l'oxygène sous forme d'oxyde de carbone. Lorsqu'elle se passe à température plus basse, il se fait de l'acide carbonique.

Le soufre décompose tous les oxydes, sauf l'alumine, l'oxyde de chrome et les acides stannique et titanique, pour donner des sulfates et des sulfures, ou des sulfures seulement si les sulfates sont décomposables à chaud. Ainsi l'on a :



En présence de l'eau et des oxydes solubles, le soufre donne naissance à des sulfures ou polysulfures et à des hyposulfites :



Tous les oxydes sont changés en sulfures au rouge sous l'influence du sulfure de carbone (*Fremy*).

Le phosphore exerce une action analogue; lorsqu'on fait bouillir les oxydes avec une dissolution alcaline, il se fait des hypophosphites et il se dégage de l'hydrogène phosphoré.

Les métaux se déplacent les uns des autres de leurs oxydes suivant l'ordre de leur pouvoir électropositif, les métaux alcalins se substituant à tous les autres, à l'exception toutefois des métaux alcalino-terreux, ce que permettent de calculer et prévoir les nombres du tableau de la page 371.

En s'unissant à l'eau avec plus ou moins d'énergie les oxydes forment des *hydrates*. La baryte, la chaux caustique, par exemple, se combinent à l'eau avec une grande avidité et une haute élévation de température. Ces hydrates, sauf ceux de potassium et de sodium, se décomposent par une chaleur peu élevée ou dans le vide.

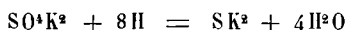
En s'unissant aux acides, les oxydes basiques donnent les *sels*, dont il sera question plus loin.

SULFURES MÉTALLIQUES

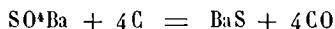
Origine et préparation. — Les sulfures métalliques sont les minerais les plus communs : citons comme exemples, la *galène*, ou sulfure de plomb; le *cinabre* ou sulfure de mercure; la *pyrite* ou bisulfure

de fer, FeS^2 ; la *chalcopyrite* ou sulfure double de fer et de cuivre; le *mispickel* FeAsS ou arséniosulfure de fer. Les sulfures métalliques sont généralement cristallins, cassants, brillants, opaques et quelquefois translucides (*blende, cinabre*).

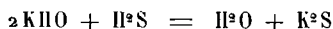
Les sulfures s'obtiennent tantôt directement par l'action du soufre sur le métal (on peut obtenir ainsi FeS et FeS^2 , CuS , HgS , PbS , SnS^2 , etc.), tantôt par réduction des sulfates au rouge au moyen de l'hydrogène ou du charbon. On a par exemple :



ou bien :



On produit les sulfures solubles en traitant les bases solubles par l'hydrogène sulfuré :



ou en précipitant les dissolutions salines par l'hydrogène sulfuré si ces sulfures sont insolubles dans les acides, ou bien en les précipitant par les sulfures alcalins, s'il s'agit de sulfures solubles dans les acides étendus.

Classification des sulfures. — Comme les oxydes, on peut classer les sulfures en *basiques, acides, salins* et *singuliers*.

Les *sulfures alcalins* et tous les sulfures aptes à s'unir aux sulfures acides, sont des sulfures *basiques*. Ils répondent en général au type R^nS ou R^2S .

Les *sulfures acides*, tels que les sulfures d'étain SnS^2 , d'antimoine Sb^2S^3 , de platine PtS^2 , d'or Au^2S^3 , sont caractérisés par leur aptitude à s'unir aux sulfures basiques pour donner des sulfures doubles, véritables sels sulfurés où ces sulfures acides jouent le rôle électro-négatif.

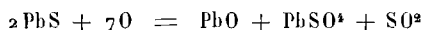
Les *sulfures salins* résultent de cet assemblage. Ils peuvent contenir un seul métal, comme le sulfure Fe^2S^4 qui peut s'écrire FeS , Fe^2S^2 , ou en contenir deux, comme le *sel de Schlippe* $\text{Sb}^3\text{S}^3, 3\text{Na}^2\text{S}$.

Les *sulfures singuliers* tels que la *pyrite* FeS^2 et les polysulfures K^2S^2 ou K^2S^3 ... se dédoublent en soufre et monosulfures lorsqu'on les traite par les acides ou qu'on les chauffe fortement.

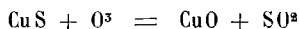
Propriétés des sulfures. — Ils sont généralement fusibles, fixes et insolubles dans l'eau. Les sulfures alcalins et alcalino-terreux seuls sont solubles; encore le sulfure de calcium l'est-il fort peu. Le sulfure de manganèse est soluble.

Calcinés à l'air, les sulfures alcalins et alcalino-terreux se transforment en sulfates. Les autres sulfures donnent généralement par grillage un mélange d'oxyde et de sulfate, ou de l'oxyde pur si le sulfate est faci-

lement décomposable à chaud :

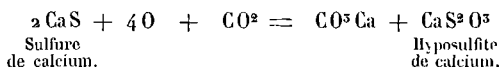


ou



On a vu que cette propriété des sulfures de se changer par leur grillage à l'air en composés oxydés est sans cesse utilisée en métallurgie pour extraire les métaux.

En présence de l'air et de l'eau, les sulfures solubles donnent des carbonates et des hyposulfites mélangés de sulfates :



Les sulfures insolubles eux-mêmes sont oxydés à l'air humide. Les sulfures de fer naturels se transforment ainsi en sulfates. S'ils sont réunis en masse, cette oxydation est accompagnée d'une notable élévation de température et de la formation d'acide sulfurique.

Le chlore attaque tous les sulfures et les transforme en chlorures en dégageant du chlorure de soufre.

L'hydrogène naissant réduit quelques-uns des sulfures des métaux des dernières sections : sulfures d'antimoine, de bismuth, de mercure, d'argent, etc. Le soufre passe alors à l'état d'hydrogène sulfuré.

Les métaux décomposent les sulfures métalliques selon l'ordre de leur affinité pour le soufre : chacun des métaux suivants :

fer, étain, zinc, plomb, argent, etc.,

déplace de son sulfure tous ceux qui le suivent dans cette liste. Dans une même famille naturelle, les métaux dont le poids atomique est le plus élevé manifestent une plus grande affinité pour le soufre.

La plupart des polysulfures, et tous les sulfures jouant le rôle de bases, sont décomposés par les acides minéraux avec formation d'hydrogène sulfuré et quelquefois dépôt de soufre.

Quant aux monosulfures, tous ceux des métaux qui décomposent l'eau, soit directement soit en présence des acides, sont attaqués par l'eau acidulée qui dégage de l'hydrogène sulfuré et donne le sel correspondant à l'acide. Les autres sulfures restent insolubles et inattaqués par les acides étendus.

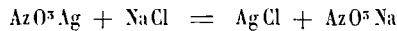
CHLORURES, BROMURES ET IODURES MÉTALLIQUES

Origine et préparation. — Les chlorures alcalins sont très répandus dans la nature. Le chlorure de magnésium est abondant dans l'eau des mers.

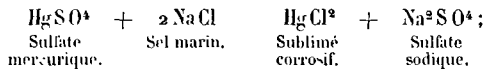
Les autres chlorures sont des produits artificiels. Tantôt et fort souvent, on les obtient par l'action du chlore sur le métal lui-même porté au rouge naissant (Fe^2Cl^6 ; SnCl^4 ; SbCl^5); tantôt on les prépare en attaquant le métal par de l'eau régale (PtCl^4 , AuCl^3); tantôt on les produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes métalliques ou sur leurs carbonates; quelquefois en attaquant le métal lui-même par l'acide, en particulier lorsqu'il s'agit des métaux qui décomposent l'eau au rouge :



D'autres fois on obtient les chlorures par double décomposition. Si le chlorure à obtenir est insoluble, on agit par la voie humide :



Si le chlorure est volatil, il suffit de soumettre à la sublimation le mélange des sels aptes à le produire par double échange :



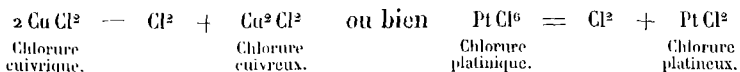
Classification des chlorures. — Les chlorures sont de véritables sels. Mais de même qu'il est des *sels neutres* et des *sels acides*, ainsi qu'on le verra bientôt, il est des *chlorures neutres* et des *chlorures acides*. Il est aussi des *chlorures indifférents* pouvant, suivant les cas, jouer le rôle positif ou négatif, basique ou acide.

Les chlorures alcalins et alcalino-terreux sont *neutres* et même aptes à s'unir aux chlorures *acides* tels que les chlorures de la famille de l'étain (SnCl^4 ; TiCl^4 ; ZrCl^4), du platine (PtCl^4), de l'or (AuCl^3).

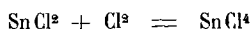
Il est des chlorures *indifférents*; ce sont ceux qui n'appartiennent pas aux classes précédentes.

Propriétés générales des chlorures. — Les chlorures sont le plus souvent solides (les perchlorures d'étain et d'antimoine exceptés), fusibles et *volatils* par la chaleur; beaucoup se volatilisent même au-dessous du rouge. Ils sont tous solubles, à l'exception du chlorure d'argent, du chlorure cuivreux, du chlorure mercurieux, des chlorures aureux et platinieux, auxquels on peut ajouter le protochlorure de thallium et le chlorure de plomb : encore ces deux derniers sont-ils un peu solubles.

Parmi les chlorures métalliques, ceux qui correspondent à un perchlorure se transforment souvent par la chaleur dans le chlorure inférieur correspondant. Ainsi :



Réciproquement les sous-chlorures passent à l'état de chlorures supérieurs en présence d'un excès de chlore :



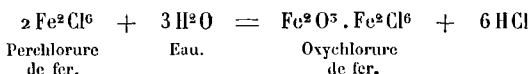
L'oxygène agit au rouge sur beaucoup de chlorures. Il attaque faiblement les chlorures alcalins. Il donne des oxychlorures avec les chlorures des métaux alcalino-terreux, et des oxydes avec les métaux de la famille du fer, du cuivre, de l'aluminium, dont il dégage le chlore.

L'hydrogène réduit aisément les chlorures des métaux usuels :



Les métaux décomposent par voie sèche ou par voie humide les chlorures des métaux moins électropositifs qu'eux. Le procédé d'extraction de l'argent par voie humide usité à Freiberg est fondé sur le déplacement par le fer de l'argent contenu à l'état de chlorure en dissolution dans les chlorures alcalins.

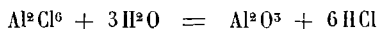
L'eau, qui dissout la plupart des chlorures, les décompose souvent pour donner des oxychlorures. Ainsi fait-elle des chlorures de bismuth, d'étain, d'antimoine et même de zinc, etc... Le chlorure de platine ne doit sa stabilité relative qu'à ce qu'il est constitué par un chlorhydrate de chlorure. Les perchlorures tendent aussi à se dissocier dans l'eau en acide chlorhydrique et oxychlorures, surtout si la masse d'eau est considérable et si l'on chauffe :



Le chlorure de calcium, et mieux encore ceux de magnésium, d'aluminium, de glucinium, de gallium (et l'on pourrait ajouter la plupart des chlorures sauf les alcalins et les insolubles), sont eux-mêmes décomposés partiellement par l'eau aidée de la chaleur ou de l'évaporation. On a :



ou bien :



Bromures et iodures métalliques. — Les règles relatives aux chlorures s'appliquent généralement aux bromures et iodures métalliques. Ils sont presque tous solubles et volatils, sauf ceux qui répondent aux chlorures insolubles. Ils sont décomposables par l'eau plus facilement encore que les chlorures. On les obtient par les mêmes méthodes.

SELS MÉTALLIQUES

Historique et définition des sels. — Van Helmont professait déjà en 1620 que chaque acide en s'unissant aux *chaux et alcalis* donnait un *sel*. Ce mot vague et mal défini s'appliquait alors aussi bien aux substances minérales analogues au sel marin, qu'à toute partie terreuse restée comme résidu de l'évaporation ou de la calcination d'une liqueur ou d'une substance animale ou végétale. La définition précise des sels ne fut donnée que cent ans après par G. F. Rouelle, qui, dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences en 1744, s'exprime ainsi : « J'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique ou une huile. »

La classe des sels était ainsi constituée et définie, et le dernier mot de Rouelle montre même qu'il avait conçu peut-être la nature saline des éthers. Rouelle prouve en 1754 qu'une même base peut s'unir à différentes proportions d'acide « et il faut qu'il y en ait une juste quantité », dit-il. Les idées de Rouelle étaient, on le voit, fort justes, à cela près que les acides ne s'unissent pas intégralement aux substances métalliques elles-mêmes, mais aux bases qui en dérivent. Nous savons aujourd'hui qu'ils ne se combinent aux métaux qu'avec perte d'hydrogène.

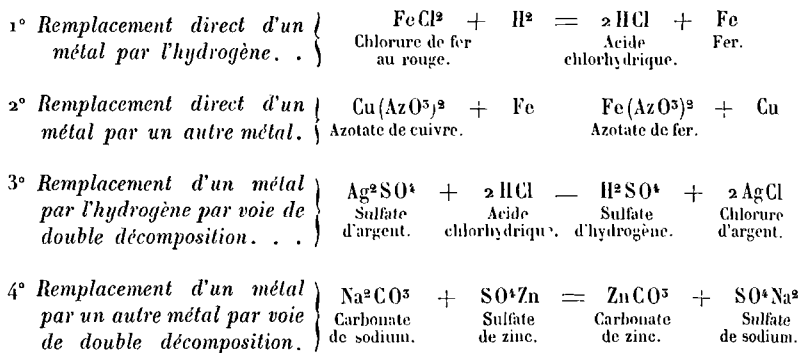
Lavoisier adopta ces idées. Il affirma de plus que toutes les bases, terres ou chaux salifiables, étaient des *oxydes métalliques*. Il est vrai que, généralisant cette pensée, il supposa que tous les acides étaient oxygénés, hypothèse exacte dans la majorité des cas, mais qui fut démontrée fautive pour les hydracides du chlore et de l'iode par les travaux de Humphry Davy et de Gay-Lussac et Thénard qui reconnurent que les hydracides ne contiennent pas d'oxygène et s'unissent aux oxydes salifiables *avec élimination d'une quantité d'eau d'où l'on peut extraire tout l'oxygène contenu dans la quantité de base qui se salifie*.

Cette manière de concevoir les sels comme le produit de l'union d'un acide à une base avec ou sans élimination d'eau, mettait en relief la façon dont les sels se forment et se décomposent habituellement plutôt que leur constitution proprement dite. H. Davy remarqua le premier, en 1815, que rien n'est plus analogue à la réaction d'un acide oxygéné sur une base, avec laquelle cet acide forme un sel avec élimination d'une molécule d'eau, que la réaction d'un hydracide, l'acide chlorhydrique par exemple, sur la même base à laquelle cet hydracide s'unit, aussi avec élimination d'une molécule d'eau, pour former un chlorure qui jouit de

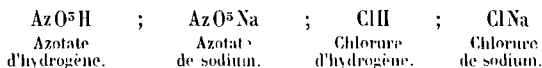
la plus grande analogie chimique et physique avec les *sels proprement dits*. Dulong, en 1816, fit observer que tous les acides renferment de l'hydrogène uni à un groupe de métalloïdes riche en oxygène ou bien à un élément halogène (chlore, brome, iode), en un mot, que tous les sels résultent de l'union de l'hydrogène à un radical négatif. Les sels dérivent, suivant lui, du remplacement par un métal de l'hydrogène qui dans ces acides est uni à ce radical. Reprise par Gerhardt et par Liebig, la conception de Dulong est aujourd'hui devenue classique. « Nous appellerons sels, dit Gerhardt, tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique, pouvant s'échanger par double décomposition. »

Pour nous, nous donnerons le nom de *sel* à tout composé formé par l'union d'un élément haloïde, ou d'un groupe d'éléments électronégatifs, à un métal qui peut être déplacé de cette combinaison par l'hydrogène ou par d'autres métaux, soit directement, soit par voie de double décomposition.

Les exemples suivants, dont nous nous bornons à donner les équations, expliquent cette définition :



Sels acides; sels neutres; sels basiques. — Si nous considérons l'hydrogène comme doué de propriétés métalliques, nous pourrions regarder les divers acides comme les sels de l'hydrogène. Dans cette hypothèse, l'acide azotique et l'azotate de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium ou celui d'argent se correspondent :



Or il existe des acides qui possèdent 1, 2, 3, n atomes d'hydrogène remplaçables par un atome de métal équivalent. On nomme ces acides *polyatomiques* ou *polybasiques*. Comme exemples, nous mettons ici en regard

les divers sels de sodium qui peuvent se produire avec divers acides grâce au remplacement de un ou plusieurs atomes H par un ou plusieurs atomes de ce métal dans trois acides monatomiques ou polyatomiques :

	Acides.	Sels correspondants.
1° Acides monatomiques à un seul atome H métallique.	AzO ³ H	AzO ³ Na
	Azotate d'hydrogène ou acide azotique.	Azotate de sodium.
2° Acide diatomique ou bibasique à 2 atomes H métalliques.	PII ² O ² H	PII ² O ² Na
	Acide hypophosphoreux.	Hypophosphate de Na.
3° Acide triatomique ou tribasique à 3 atomes H métalliques.	SO ⁴ H ²	SO ⁴ HNa
	Sulfate d'hydrogène ou acide sulfurique.	Sulfate de sodium et d'hydrogène. SO ⁴ Na ² Sulfate disodique.
3° Acide triatomique ou tribasique à 3 atomes H métalliques.	PO ⁴ H ³	PO ⁴ H ² Na
	Phosphate d'hydrogène ou acide phosphorique.	1° Phosphate de sodium et d'hydrogène. PO ⁴ HNa ² 2° Phosphate de sodium et d'hydrogène. PO ⁴ Na ³ Phosphate trisodique.

On nomme *chimiquement neutres* les sels dans lesquels tout l'hydrogène de l'acide susceptible d'être remplacé par des métaux a subi ce remplacement. Il importe peu pour la neutralité chimique que ces sels soient neutres, basiques ou acides au goût ou aux papiers de tournesol : le sulfate SO⁴Na² et le phosphate PO⁴Na³ sont *neutres* au point de vue de la définition chimique de la neutralité, aussi bien que le sulfate SO⁴Cu ou le chlorure AgCl, quoique le premier de ces sels soit neutre, le second basique, le troisième acide aux papiers et au goût, le quatrième insoluble. On nomme *acides* les sels où persistent un ou plusieurs atomes d'hydrogène aptes à être remplacés par un métal, que ces sels soient acides ou alcalins aux papiers réactifs. Le sulfate SO⁴NaH et les phosphates PO⁴Na²H et PO⁴NaH² sont chimiquement des *sels acides*. Ils jouissent, en effet, à la fois de la double fonction saline et acide, un ou plusieurs atomes d'hydrogène pouvant encore y être remplacés par des métaux⁽¹⁾.

On appelle *basiques* les sels qui résultent de l'union d'un sel neutre à un excès de base. Nous avons dit que cette union se réalisait pour certaines bases et en présence de certains acides. On connaît des *azotates basiques* tels que (AzO⁵)²Cu, 2CuO, H²O ; ou (AzO⁵)²Hg, HgO, H²O ; il existe des *sulfates basiques* comme SO⁴Cu, CuO, ou SO⁴Cu, 2CuO, 2H²O,

(1) Cette définition des sels *neutres* et *acides* n'est pas tout à fait celle qu'on donne habituellement, mais c'est la seule qui satisfasse logiquement à la notion très claire de l'*acidité* et des *fonctions mixtes* (V. t. II, p. 214).

ou encore $\text{SO}^{\cdot}\text{Hg}, 2\text{HgO}$ ou $\text{SO}^{\cdot}\text{Pb}, \text{PbO}$. Les terrains anciens contiennent de très nombreux silicates basiques naturels.

Propriétés générales des sels.

Il est difficile d'exprimer d'une façon un peu générale ce qui a trait aux propriétés physiques des sels : saveur, couleur, solubilité, etc. Nous allons essayer toutefois de donner quelques règles propres à résumer ces propriétés.

Saveur, couleur. — Certains sels ont une saveur qui les fait facilement reconnaître : les sels d'alumine, de glucine, et surtout de plomb, sont doux, puis astringents ; les sels de fer sont atramentaires, ils ont un goût d'encre ; ceux de magnésie sont amers ; les sels alcalins, ceux de soude en particulier, sont salés ; ceux de potasse sont salés et légèrement amers ; les sels des métaux vénéneux : argent, cuivre, mercure, etc., sont styptiques, nauséabonds, désagréables au goût, etc.

La couleur des sels dépend le plus souvent des oxydes : tous les sels de cuivre sont bleus ou verts, tous les sels ferreux sont verts, les sels ferriques jaune brun, les sels manganeux rosés, ceux de chrome vert foncé, ceux de nickel verts, ceux de cobalt rouges ou bleus ; cependant l'oxyde de mercure qui est orange, celui d'argent qui est brun verdâtre, donnent des sels incolores. Tout sel à acide coloré prend la couleur de son acide : les chromates sont jaunes ou rouges ; les permanganates violets, les chloroplatinates jaunes, etc.

Formes cristallines. — Les sels présentent généralement des formes régulières ou cristallines. Ces formes appartiennent à l'un des sept systèmes ou types cristallins dont nous représentons ici pour chaque système ou famille cristallographique les figures géométriques les plus simples avec la notation correspondant à chaque forme et facette modificatrice ⁽¹⁾.

(1) Nous ne pouvons donner dans cet ouvrage élémentaire ni les principes de la classification des cristaux, ni ceux de leur notation, nous serions entraîné trop loin. Nous nous bornerons à dire qu'en principe, dans un corps cristallisé, le mode de distribution de la matière, variable autour de chaque point considéré, reste identique sur une même direction ou sur toutes les directions parallèles, quel que soit le point de départ de ces directions. Dans les corps cristallisés non seulement toutes les molécules sont identiques à elles-mêmes, mais toutes sont orientées suivant la même direction, et toutes sont équidistantes en chacune de ces directions. Mais la forme de la molécule dernière du cristal étant généralement variable autour de son centre, il y a, pour chaque direction partant d'un point du cristal, des distances intermoléculaires, des propriétés optiques, et d'une manière générale, un ensemble de propriétés physiques variables : l'arrangement du cristal est le même sur la même direction, mais diffère, en général, si la direction change.

Les plans de symétrie d'un cristal sont ceux qui partagent le cristal de façon que ses sommets soient situés deux à deux sur des perpendiculaires à ce plan et à égale distance de part et d'autre de ce plan.

Les axes de symétrie sont des lignes telles que, si le cristal tourne sur l'un de ces axes, tous

I. — Système cubique et ses principales formes.

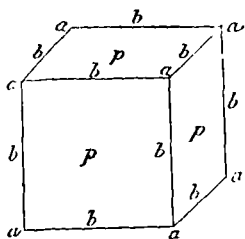


Fig. 146. — Cube ppp avec la notation des arêtes et des angles suivant les conventions adoptées (voir note p. 596).

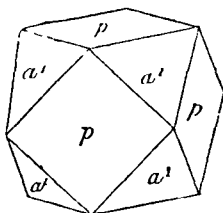


Fig. 147.

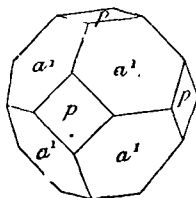


Fig. 148.

Cube modifié par les facettes a' de l'octaèdre. Cubo-octaèdre.

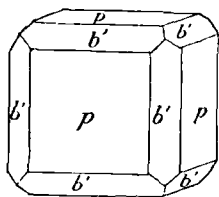


Fig. 149. Cube modifié par les facettes du rhombododécaèdre b' .

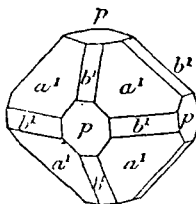


Fig. 150. Combinaison du cube ppp avec l'octaèdre a' et le rhombododécaèdre b' .

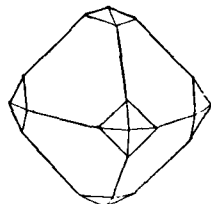


Fig. 151.

Octaèdre dominant avec facettes modificatrices du trapézoèdre.

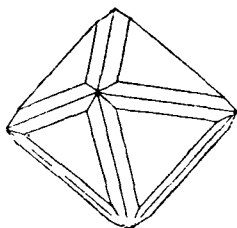


Fig. 152.

Octaèdre dominant avec facettes modificatrices du rhombododécaèdre.

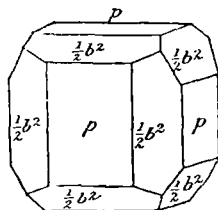


Fig. 153.

Dodécaèdre pentagonal $\frac{1}{2}b^2$ en combinaison avec le cube.

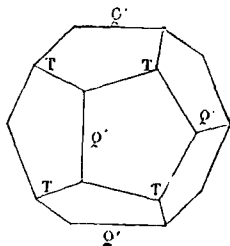


Fig. 154.

Dodécaèdre pentagonal.

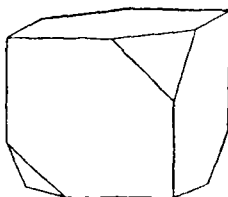


Fig. 155.

Tétraèdre $\frac{1}{2}a^2$ en combinaison avec le cube p .

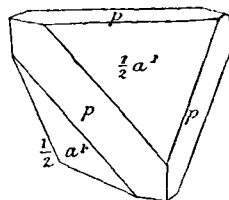


Fig. 156.

II. — Système hexagonal.

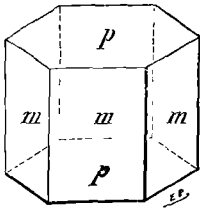


Fig. 157.
Prisme hexagonal.

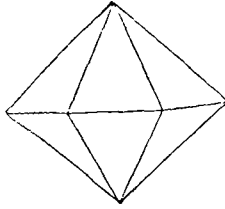


Fig. 158.
Protoïsoèdre.

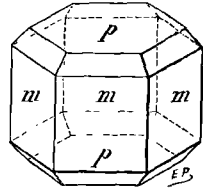


Fig. 159.
Prisme hexagonal avec facettes
sur les arêtes des bases.

III. — Système quadratique.

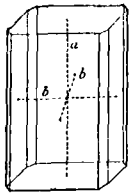


Fig. 160.
Prisme droit
à base carrée.

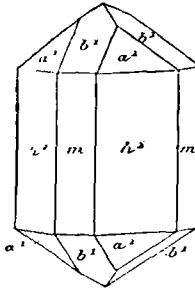


Fig. 161. — Double prisme m et h'
avec les pyramides a' et b' .

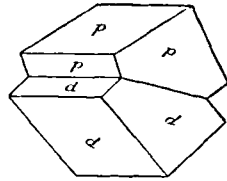


Fig. 162.
Cristal quadratique
hémiprote.

IV. — Système ternaire ou rhomboédrique.

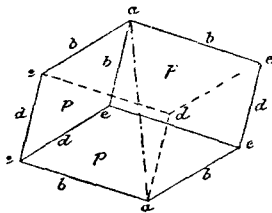


Fig. 163.
Rhomboèdre primitif.

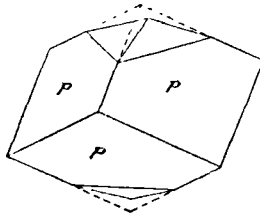


Fig. 164.
Rhomboèdre modifié par les facettes
d'un rhomboèdre surbaissé.

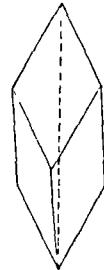


Fig. 165.
Rhomboèdre
inverse aigu.

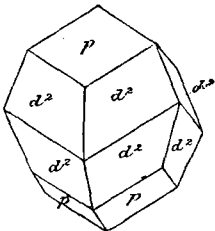


Fig. 166.
Scalénoèdre métastatique.

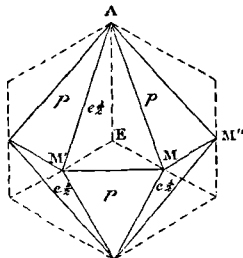


Fig. 167.
Birhomboèdre.

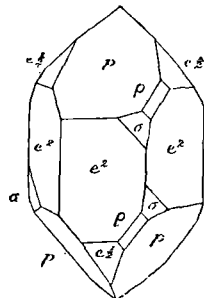


Fig. 168.
Forme hémisymétrique avec
face rhombe ρ et plagièdre σ .
(Forme du quartz.)

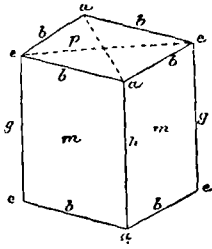


Fig. 169.
Prisme orthorhombique.

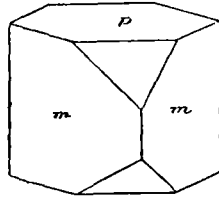


Fig. 170.
Modifications sur les angles.

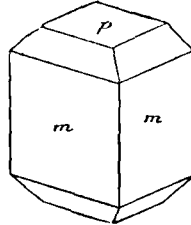


Fig. 171.

Modifications sur les arêtes.

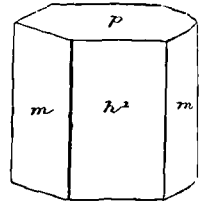


Fig. 172.

VI. — Système clinorhombique.

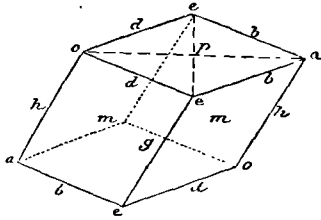


Fig. 173.
Prisme clinorhombique.

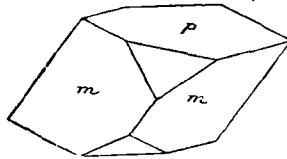


Fig. 174.

Troncatures sur les angles.

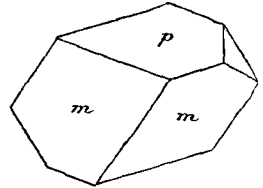


Fig. 175.

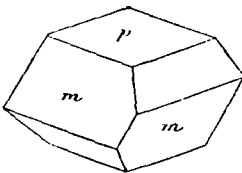


Fig. 176.

Troncatures sur les arêtes.

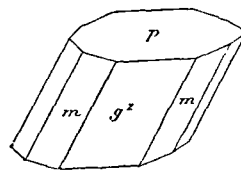


Fig. 177.

VII. — Système triclinique ou asymétrique.

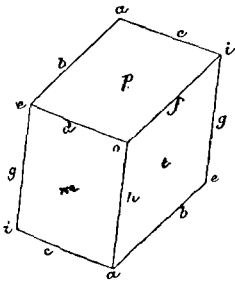


Fig. 178.
Prisme triclinique, $p m t$.

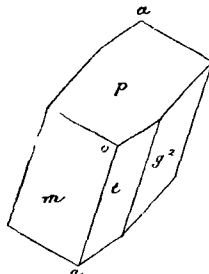


Fig. 179.

Troncatures parallèles aux arêtes du prisme.

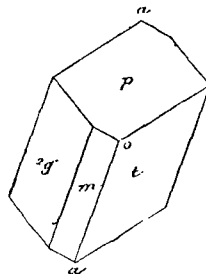


Fig. 180.

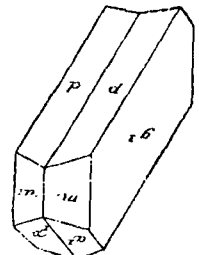


Fig. 181.
Hémitropie des feldspaths.

Cette cristallisation, ou disposition régulière des molécules d'un sel, s'obtient soit par dissolution du sel dans l'eau bouillante, qui généralement le laisse déposer à l'état cristallisé en se refroidissant, soit par évaporation lente du dissolvant, soit par sublimation, lorsque, comme c'est le cas pour le bichlorure de mercure, le chlorure ferrique, les sels ammoniacaux, etc., ces sels sont volatilisables. Quant aux matières salines insolubles que la nature nous présente souvent à l'état cristallisé, on peut les obtenir sous cette forme par diverses méthodes dont la principale est leur fusion ignée dans un dissolvant approprié, le plus souvent salin, ou par ébullition avec une liqueur acide. C'est ainsi qu'on a obtenu cristallisés les sulfates insolubles de plomb et de baryum en les faisant longtemps bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

Isomorphisme. — On donne le nom d'*isomorphes* aux sels, et plus généralement aux composés, qui ont la propriété non seulement de pouvoir cristalliser sous les mêmes formes et avec des angles égaux ou presque égaux, mais encore de pouvoir se remplacer mutuellement dans un même cristal, pendant qu'il se forme, et en quantités quelconques (*Mitscherlich*). C'est ainsi que les peroxydes anhydres Fe^2O^3 et Al^3O^3 sont isomorphes ; que les carbonates de chaux et de magnésic, de zinc et de fer le sont aussi ; qu'il en est de même des sulfates de chaux, de baryte, de strontium et de plomb ; des phosphates et arséniate de potasse et d'ammoniaque ; de la plupart des aluns. C'est à cette propriété de l'isomorphisme que les substances minérales naturelles doivent d'être fort souvent constituées par des mélanges complexes formés par l'union de corps isomorphes en quantités quelconques, observation qui avait fait autrefois mettre en doute par Berthollet que la composition des corps fût définie.

les sommets du polyèdre se trouvent substitués, après la rotation, à des places autour desquelles tout est identique à ce qui existait avant la rotation, chaque sommet étant venu simplement prendre la place du précédent. Si pour obtenir un tel résultat, il faut décrire la moitié d'une circonférence, ou 180° , on dit l'axe *binnaire* ; s'il faut en décrire le tiers ou 120° , on dit l'axe *ternaire*.

Dans un cristal, tous les angles, toutes les arêtes et toutes les faces parallèles, perpendiculaires ou également placées ou inclinées par rapport à un axe de symétrie s'équivalent cristallographiquement ; c'est-à-dire que toute modification qui apparaîtra sur l'un de ces angles, sur l'une de ces arêtes ou l'une de ces faces, devra également apparaître sur tous les autres angles, arêtes et faces correspondant aux axes de symétrie semblables. Telle est la *loi de symétrie* de Haüy.

Les faces du solide fondamental sont généralement notées par les lettres *p*, *m*, *t* (principales lettres du mot *Primitif*), lorsque ces trois faces sont perpendiculaires à trois axes de symétrie différents ; elles sont notées *p*, *m*, *m* si elles correspondent à deux axes semblables et à un axe différent ; enfin *p*, *p*, *p*, si les axes ou faces sont toutes semblables. Les arêtes sont représentées par les consonnes *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, *h*. Les facettes qui remplacent les arêtes ou les angles portent les lettres de ces arêtes ou angles du solide primitif. Les angles solides sont indiqués par les voyelles *a*, *e*, *i*, *o*, *u*, ainsi que les facettes substituées à ces angles.

Les notations a' , $a^{\frac{1}{2}}$, b' , $b^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{3}{2}}$, etc..., indiquent que les facettes correspondantes coupent les axes à des distances égales ou qui sont entre elles comme 1 est à 2, ou 1 est à 3, etc.

Eau de cristallisation. — Les sels solubles sont tantôt *anhydres*, tantôt *hydratés* : un même sel peut exister sous ces deux états. L'eau dite de *cristallisation*, constante pour un sel formé dans des conditions déterminées, varie si la température varie elle-même, l'eau possédant une tension de dissociation fixe avec chaque température et chaque hydrate, et augmentant si la température s'élève. Le sulfate sodique cristallise à + 5 degrés avec 7 molécules d'eau, $\text{SO}^4\text{Na}, 7\text{H}^2\text{O}$: vient-on à le laisser sécher à l'air, il s'effleurit, perd son eau et devient anhydre. Redissous dans l'eau et mis à cristalliser entre 10 et 33 degrés, ce sulfate prend 10 molécules d'eau de cristallisation $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. A partir de 40 degrés la plus grande partie du sel qui se dépose par évaporation est *anhydre*. Des faits analogues se reproduisent avec la plupart des sels hydratés : ainsi le sulfate de magnésie garde $7\text{H}^2\text{O}$ à la température de 15 à 20 degrés, et cristallise avec $12\text{H}^2\text{O}$ au-dessous de 0°.

L'eau de cristallisation forme avec la partie anhydre des sels de vraies combinaisons; mais elle peut être plus ou moins fortement liée à la molécule saline. C'est ainsi que le sulfate de cuivre $\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$, perd d'abord à 15 degrés et dans le vide deux molécules d'eau et devient $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$; il en perd deux molécules encore à 100 degrés, et forme ainsi le monohydrate $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$, lequel ne se déshydrate plus définitivement qu'à la température de 230 degrés en se transformant en sulfate anhydre SO^4Cu . Ce sel anhydre en s'unissant de nouveau à l'eau produit une notable élévation de température. C'est donc par des affinités de différentes grandeurs que les diverses molécules d'eau de cristallisation sont retenues dans les sels hydratés. Mais cette affinité pour être plus faible que celle qui lie l'eau, par exemple, aux anhydrides phosphorique ou sulfurique dans les acides PhO^4H^3 ou SO^4H^2 , ou même à la force qui réunit l'acide à la base dans les sels eux-mêmes, n'en est pas moins du même ordre. L'eau des sels n'est considérée comme *eau de cristallisation* que par définition, lorsque sa tension de dissociation, sensible déjà à la température ordinaire, à 100 degrés ou dans le vide, permet de la séparer du reste de la molécule sans détruire l'équilibre du groupement qui constitue la partie spécifique du sel que l'on considère.

Efflorescence. — Déliquescence. — On nomme *efflorescents* les sels qui, abandonnés à l'air, se recouvrent d'une poussière sèche de cristaux en perdant tout ou partie de leur eau de cristallisation : les sels de soude, par exemple, sont efflorescents. On appelle *déliquescents* les sels qui attirent l'humidité de l'air et tombent en déliquescence. Tels sont le carbonate de potasse, le chlorure de zinc, l'azotate de chaux, etc.

Solubilité, insolubilité des sels. — L'eau dissout beaucoup de sels, ce sont les sels *solubles*; d'autres ne s'y dissolvent pas : ils sont *insolubles*. Quelques règles, présentant fort peu d'exceptions, per-

mettent, en chimie minérale, de prévoir la solubilité ou l'insolubilité des sels, propriété importante qui régit le mécanisme des doubles décompositions, ainsi qu'on le verra plus loin. Voici ces règles :

I^e RÈGLE. — *Les sels des métaux alcalins sont tous solubles.* Seuls le perchlorate et le fluosilicate de potassium, le pyroantimoniate de sodium, le phosphate et le carbonate de lithium, échappent à cette loi. Encore ces sels sont-ils un peu solubles.

II^e RÈGLE. — Si l'on met de côté les sels des métaux alcalins régis par la I^e Règle, on remarque que la solubilité d'un sel dépend, dans presque tous les cas, de son acide. *Les acides qui peuvent se former par la combustion directe de leur métalloïde donnent des sels insolubles ; les acides qui ne peuvent être directement obtenus par la combustion de leur métalloïde donnent des sels solubles.*

Prenons des exemples : le soufre donne deux acides principaux, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique. Le premier peut s'obtenir directement par la combustion du soufre ; donc suivant la II^e Règle tous les sulfites seront *insolubles*, à l'exception toutefois des sulfites alcalins prévus par la I^e Règle. Au contraire, l'acide sulfurique ne peut être directement obtenu par l'oxydation du soufre, donc tous les sulfates devront être *solubles*.

D'après cette II^e Règle tous les sulfates, séléniates, chlorates, hypochlorites, perchlorates et les sels correspondants du brome et de l'iode ; tous les azotites et azotates, seront *solubles*. Au contraire, tous les sulfites, sélénites, phosphites, phosphates, arsénites, antimonites, borates, carbonates, silicates, seront *insolubles*, à l'exception toujours des sels alcalins. Il n'y a d'exceptions à cette Règle que pour les trois sulfates de baryte, de plomb et de protoxyde de mercure, et pour les arsénates qui ressemblent tant aux phosphates et ne sont solubles qu'à l'état des sels acides ; les autres sels peuvent quelquefois être peu solubles, mais ils n'échappent pas à la loi.

III^e RÈGLE. — *Tous les sulfures sont insolubles (sauf les sulfures alcalins et alcalino-terreux compris dans la I^e Règle). Tous les chlorures et bromures sont solubles.* Il n'y a d'exception que pour les chlorures et bromures cuivreux, mercurieux et argentique, et pour ceux de plomb qui sont seulement peu solubles, ainsi que pour quelques *sous-chlorures* des métaux rares, tels que le protochlorure de platine.

Coefficients de solubilité. — La solubilité d'un sel dans l'eau varie avec la température et augmente, en général, avec elle. Il est toutefois des sels qui sont moins solubles à chaud qu'à froid, par exemple le sulfate de chaux, le sulfate anhydre de soude. Il en est d'autres dont la solubilité ne varie presque pas à froid ou à chaud : le sel marin est dans ce cas. Pour d'autres enfin la solubilité augmente très

rapidement avec la température, par exemple l'azotate de potasse.

On appelle *coefficient de solubilité* d'un sel le rapport qui existe entre le poids P de ce sel et le poids P' de l'eau nécessaire pour le dissoudre à chaque température.

Si, comme l'a fait M. Étard, on construit une courbe dont les ordonnées représentent les quantités de sel dissous dans 100 parties de solution (P poids du sel + P' poids de l'eau qui tient P en solution = 100) et dont les abscisses sont proportionnelles aux températures, chacun des points de cette courbe donnera, pour la température correspondante, les quantités relatives de sel P contenu dans 100 parties de la solution. La quantité d'eau sera toujours, 100 - P et le coefficient de solubilité $\frac{P}{P'}$ ou $\frac{P}{100 - P}$.

Si l'on dresse de telles courbes (fig. 182) pour un grand nombre de

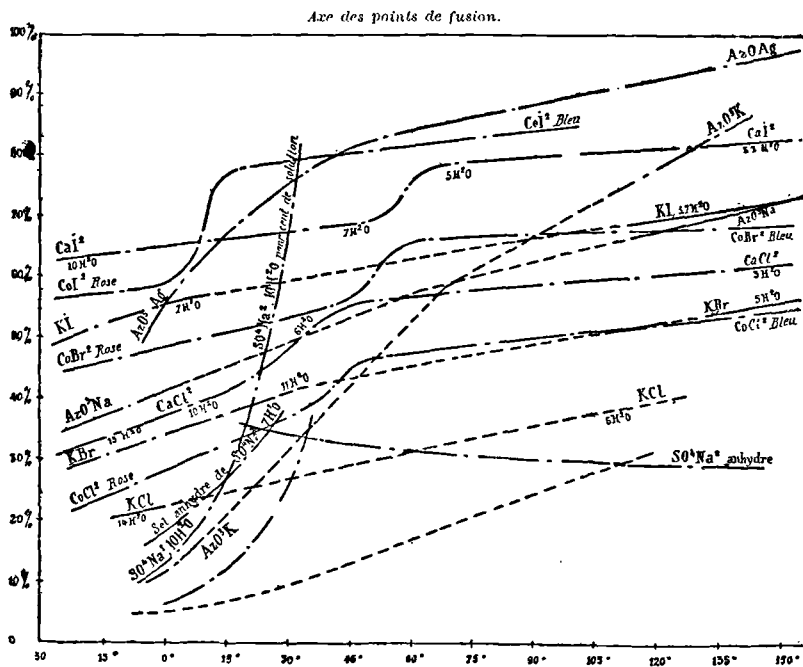


Fig. 182. — Courbes de solubilité des sels, d'après M. Étard.

sels solubles, on remarque, d'après M. Étard, que quelle que soit la nature du sel employé, anhydre ou hydraté, sa solubilité dans un intervalle de température déterminé est toujours représentée à peu près par une droite faisant avec l'axe des abscisses ou des températures un angle plus ou moins grand. Cette droite représente géométriquement la loi de

solubilité normale de la substance dissoute, loi déterminée à chaque température par l'équilibre qui s'établit entre les substances en présence, l'eau et le sel dissous. Elle montre que dans l'intervalle de température considéré, la substance dissoute, ou son hydrate, reste de composition constante. Mais la température t continuant à s'élever, on peut atteindre une température t' où un nouvel équilibre, un nouvel hydrate tendra à s'établir ou à se former. Dans ce cas, pour une faible variation de température, la ligne représentative des solubilités s'altère, s'infléchit, indiquant ainsi les variations brusques de solubilité de la substance dissoute durant cet état transitoire. Mais bientôt un nouvel équilibre s'établit encore, indiquant qu'un autre hydrate salin s'est définitivement produit; la solubilité redevient proportionnelle à la température et durant un nouvel intervalle compris en t' et t'' , une seconde *ligne droite*, raccordée à la première par une inflexion, et différemment inclinée sur l'axe des x , exprime la proportionnalité suivant une loi nouvelle, des quantités de sels dissoutes dans 100 parties de liqueur aux diverses températures.

En un mot, d'après M. Étard, si l'on exprime par p la quantité du sel anhydre ou hydraté contenu dans 100 parties de solution, par m la quantité centésimale de ce sel dissoute à t degré dans 100 parties d'eau, par c un certain coefficient constant pour chaque sel ou chaque hydrate stable entre deux limites de température déterminées t' et t , enfin par Q les quantités de sels dissous entre ces limites de température, l'on aura :

$$Q = m + c(t'-t)$$

le coefficient c ne change que s'il se produit un nouvel hydrate; il prend alors la valeur c' , qui redevient de nouveau constante entre des limites nouvelles t' et t'' de température.

M. Étard a fait aussi l'importante remarque que si les courbes de solubilités ainsi obtenues sont prolongées, soit expérimentalement, soit par extrapolation, jusqu'à la rencontre de la ligne des 100 pour 100 menée de la hauteur 100 des ordonnées ⁽¹⁾ parallèlement à l'axe des abscisses (fig. 182), le point où la courbe des solubilités de chaque sel rencontre cette parallèle indique le point de fusion de la substance. La solubilité se confond donc à cette température avec la fusion ignée (*Rev. des Sciences*, 15 mai 1892).

Mélange de sels. — De l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre un autre. Si cet autre sel est formé d'une base et d'un acide différents de ceux du premier sel, il se dissoudra en plus forte proportion que dans l'eau pure et la liqueur qui était auparavant saturée du sel primitif

(1) C'est-à-dire du point répondant au sel entièrement exempt d'eau, ou à la solution contenant 100 pour 100 de la substance dissoute.

pourra en redissoudre de nouveau une certaine quantité. Ces faits trouvent leur explication dans le double échange des bases et des acides qui se produit dans toute solution. Nous y reviendrons.

Sursaturation. — Un corps cristallisable, et en particulier un sel, peut être tenu en dissolution dans une quantité de liqueur insuffisante pour le dissoudre, sans que cette substance cristallise. C'est ainsi que le sulfate de soude, l'alun ammoniacal, l'hyposulfite de soude, le sucre, corps bien plus solubles à chaud qu'à froid, peuvent ne pas cristalliser quoique leur solution ait été faite et saturée à chaud, puis refroidie. De même, le soufre qui fond à 110 degrés, liquéfié d'abord, puis refroidi à 100 degrés, peut ne point cristalliser. On dit que ces liqueurs ou liquides sont *sursaturés*.

D'une façon très générale, la sursaturation cesse dès qu'un cristal *solide*, de même nature que ceux que pourrait fournir la solution sursaturée, vient au contact de cette solution. Faisons une solution, concentrée à 45 degrés, d'hyposulfite de soude, sel très soluble qui fond déjà dans son eau de cristallisation. Pourvu qu'on ne laisse sur les parois du vase aucun cristal solide de ce sel, cette dissolution se conservera indéfiniment liquide. Elle cristallisera au contraire en masse aussitôt qu'on laissera tomber dans cette solution sursaturée un cristal aussi petit qu'on voudra d'hyposulfite sodique.

Mais ce que ce phénomène présente de fort remarquable, c'est que deux corps *isomorphes*, c'est-à-dire doués d'une forme et d'une *constitution cristallines* identiques, ou presque identiques, peuvent se remplacer pour faire cesser la sursaturation. Les aluns sont isomorphes, donc la sursaturation de l'alun d'ammoniaque cessera au contact d'un cristal d'alun de potasse, d'alun chromo-potassique ou de tout autre alun isomorphe. De même, la solution saturée de sulfate de soude $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ cristallisera dès qu'elle sera touchée par un cristal de séléniate de soude $\text{SeO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$, isomorphe du sel précédent, tandis qu'elle ne cristalliserait point en présence du sulfate de soude à 7 équivalents d'eau $\text{SO}^4\text{Na}^2, 7\text{H}^2\text{O}$ ou du sulfate anhydre SO^4Na^2 , qui n'ont pas même forme cristalline.

On voit que le phénomène si remarquable de la sursaturation permet, dans quelque cas, de résoudre la question de l'isomorphisme des sels, et par conséquent de leur attribuer la formule et la composition qui expliquent le mieux leurs analogies chimiques.

Points d'ébullition des solutions salines. — Les points d'ébullition des solutions salines sont généralement plus élevés que ceux de l'eau pure; les sels qui élèvent le plus la température d'ébullition sont ceux qui ont la plus grande affinité pour l'eau. Voici un petit tableau des points d'ébullition des solutions saturées de divers sels :

	Poids de sel dissous dans 100 d'eau.	Points d'ébullition.
Chlorure de baryum.	60,1	104,4
Carbonate de soude.	48,5	104,6
Chlorure de sodium.	41,2	108,4
Azotate de potasse.	335,1	115,9
Azotate de soude	224,8	121,0
Carbonate de potasse.	205,0	135,0
Chlorure de calcium.	325,0	179,5

Mélanges réfrigérants. — Lorsqu'on dissout un sel dans l'eau, de solide il devient liquide en absorbant une certaine quantité de chaleur. Mais il peut se faire, en même temps, que l'union à l'eau du sel qui se dissout dégage de la chaleur, les actions chimiques étant généralement accompagnées d'une perte d'énergie. De là deux actions contraires ; la variation de température résultant de la dissolution du sel dans l'eau mesurera la différence de ces deux effets. En général, un sel anhydre apte à s'unir à l'eau se dissout avec élévation de température ; ainsi le chlorure de calcium CaCl^2 , qui peut donner l'hydrate $\text{CaCl}^2, 10\text{H}^2\text{O}$, s'échauffe en se dissolvant. Un sel déjà hydraté se dissout, au contraire, en produisant du froid : l'hydrate $\text{CaCl}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ se dissout dans l'eau avec abaissement de température.

On utilise l'abaissement de température produit par la dissolution des sels dans l'eau ou dans d'autres liquides, pour obtenir du froid artificiel. Les mélanges réfrigérants les plus efficaces et les plus usités dans l'industrie ou dans les laboratoires sont notés au tableau suivant. Les abaissements de température indiqués doivent être comptés à partir de la température du milieu ambiant où se fait la dissolution :

Tableau des mélanges réfrigérants les plus usuels.

Proportions du mélange.	Abaissements de température.	Proportions du mélange.	Abaissements de température.
<i>Chlorure de calcium cristallisé</i> 3	45°	<i>Sulfate de soude cris- tallisé</i> 8	28°
<i>Neige</i> 2		<i>Acide chlorhydrique.</i> 5	
<i>Salpêtre</i> 7	26°	<i>Sulfate de soude cris- tallisé</i> 3	29°
<i>Eau</i> 16		<i>Acide azotique.</i> 2	
<i>Nitrate d'ammonia- que</i> 1	25°, 5	<i>Phosphate de soude cristallisé</i> 9	34°
<i>Eau</i> 1		<i>Acide azotique ordi- naire</i> 4	
<i>Azotate d'ammonia- que</i> 1	31°, 6	<i>Phosphate sodique cristallisé</i> 9	39°
<i>Carbonate de soude cristallisé</i> 1		<i>Azotate d'ammonia- que</i> 6	
<i>Eau</i> 1		<i>Acide azotique ordi- naire</i> 4	

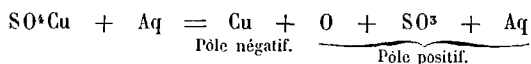
Le nitre et le nitrate d'ammoniaque, souvent employés à produire du froid, ont l'avantage de pouvoir être ensuite récupérés par l'évaporation de leurs solutions.

Action de la chaleur sur les sels. — Beaucoup de sels hydratés perdent leur eau lorsqu'on chauffe leur dissolution; à plus forte raison s'ils sont exposés à l'air et à 100 degrés. Quelques-uns toutefois conservent, même au delà de 100 degrés, une ou plusieurs molécules d'eau : tels sont le gypse, $\text{SO}^4\text{CaO}, 2\text{H}^2\text{O}$, les sulfates de cuivre, de fer, de magnésie, etc. Plusieurs, avant de se déshydrater, fondent dans leur eau de cristallisation : c'est le cas de la plupart des sels hydratés très solubles. Si l'on continue à élever la température, un grand nombre de sels, après s'être déshydratés et complètement desséchés, finissent par subir la *fusion ignée*, mais beaucoup sont décomposés avant ce terme. Les sels les plus aptes à fondre sous l'influence de la chaleur sont ceux qui contiennent des halogènes ou des acides volatils décomposables à chaud (chlorures, bromures, carbonates, azotates, chlorates). En général les sels à acides et bases fixes résistent bien à la fusion et à la décomposition ignée.

Action de l'électricité sur les sels. — Tous les sels, qu'ils soient en dissolution ou fondus, sont décomposés par un courant électrique de tension suffisante. C'est en électrolysant leurs chlorures fondus au rouge que Bunsen obtint le premier le baryum et le strontium.

Dans cette décomposition des sels par électrolyse, le métal se porte toujours au pôle négatif, et le reste du sel, savoir l'acide anhydre et l'oxygène, vont au pôle positif.

Électrolysons du sulfate de cuivre SO^4Cu dissous dans l'eau et placé dans un tube en U. Sur la lame de platine négative se dépose le métal, tandis qu'un gaz, l'oxygène, se dégage au pôle positif. La liqueur qui baigne le pôle positif jouit maintenant de la propriété de dégager l'acide carbonique des carbonates terreux; elle s'est enrichie en acide sulfurique. La décomposition du sulfate de cuivre s'est donc faite suivant l'équation :



Si nous électrolysons du sulfate de soude ou de potasse (fig. 182), l'oxygène irait au pôle positif, le sodium métallique se rendrait au pôle négatif, mais comme il décompose l'eau, il se produirait de la soude et il se dégagerait de l'hydrogène. Dans ce cas particulier, la réaction se passe en deux phases, dont la première seule est attribuable à l'action électrolytique :

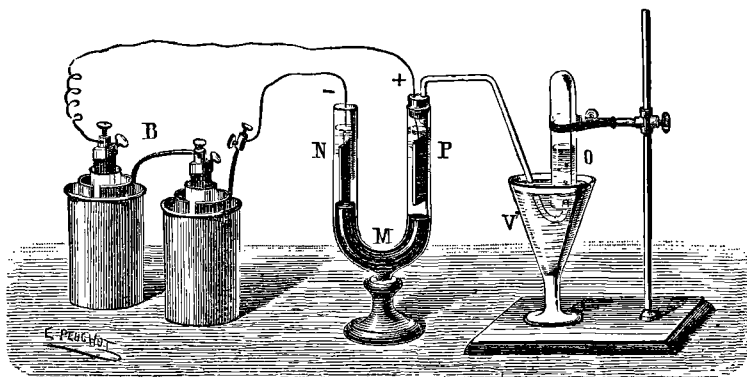
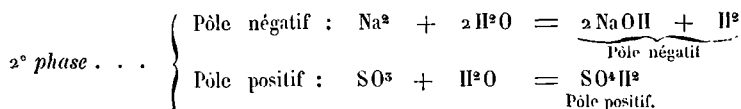
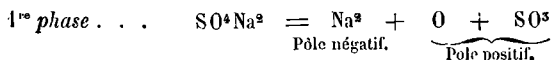


Fig. 183. — Électrolyse du sulfate de sodium avec pôle négatif en mercure.

Grâce au dispositif indiqué dans la figure 183, on peut recueillir à

la fois le sodium au pôle négatif et l'oxygène au pôle positif. Il suffit de placer dans le fond du tube en U, relié à l'électrode positive, une couche de mercure avec lequel le sodium vient former un amalgame qui, lorsqu'on le distille fournit le métal alcalin. Ce procédé de déplacement a été transformé en méthode d'analyse quantitative (fig. 184).

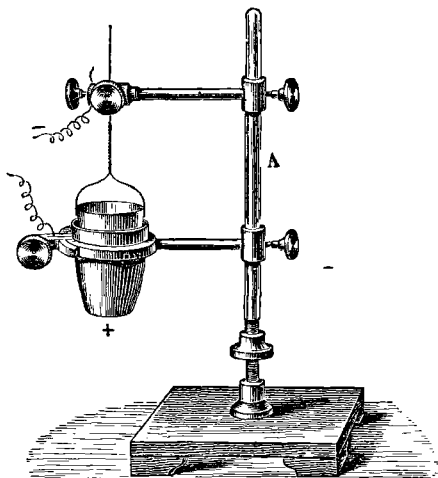


Fig. 184.

Appareil de M. Riche pour les analyses électrolytiques.

La solution métallique est versée dans le creuset mis en rapport avec le pôle positif; le métal déplacé par électrolyse se dépose sur la lame négative qui plonge dans le creuset sans le toucher.

Action des métaux sur les sels. — De la décomposition des sels par le courant électrique il faut rapprocher l'action des métaux sur les sels. Un métal mis au contact d'un sel le dé-

compose s'il est plus électro positif que le métal du sel que l'on consi-

dère, c'est-à-dire si la quantité de chaleur produite par ce déplacement est supérieure à celle qu'avait donnée la combinaison du métal du sel avec son métalloïde ou avec le radical acide qui le constitue.

En partant de cette considération, et en se fondant sur les nombres donnés par les expériences thermo-chimiques, on trouve que les métaux doivent se déplacer de leurs solutions dans l'ordre suivant :

Zinc ; fer ; étain ; bismuth ; plomb ; cuivre ; mercure ; argent ; platine ; or.

Chacun de ces métaux est, en effet, déplacé par ceux qui le précèdent.

L'action des substances métalliques sur les sels permet d'obtenir quelquefois les métaux à l'état cristallisé (*arbre de Saturne ; arbre de Diane*, fig. 185 ; plomb et argent cristallisés). Ils prennent des formes arborescentes lorsqu'on met un autre métal plus électro-positif en contact avec leurs solutions.

Ce déplacement des métaux de leurs sels les uns par les autres est utilisé en métallurgie (*extraction de l'argent* par le fer ; *affinage de l'argent* par le cuivre ; *production du bismuth* par la voie humide au moyen du zinc).

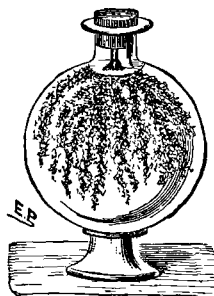


Fig. 185
Arbre de Saturne.
Plomb cristallisé déplacé
de son acétate par du cuivre.

ACTIONS RÉCIPROQUES DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS SUR LES SELS
LOIS DE BERTHOLLET. — THERMODYNAMIQUE DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS

Les réactions réciproques d'où résulte la formation de composés nouveaux, réactions que l'on remarque lorsqu'on mélange intimement, par solution ou par fusion, un sel métallique avec un acide, une base ou un autre sel, ont été étudiées, pour la première fois d'une manière méthodique et dans leur ensemble par Berthollet, et exposées méthodiquement par lui, en 1803, dans son *Traité de Statique chimique*. Ces recherches mémorables ont eu le mérite de faire ressortir avec évidence l'influence que les propriétés physiques, telles que la solubilité, l'insolubilité, la volatilité, la masse, la température, etc., des corps exercent sur les réactions chimiques. Dans ces dernières années, M. Berthelot a généralisé, expliqué et complété les importantes lois relatives aux décompositions réciproques des corps en faisant intervenir dans l'étude de leurs actions mutuelles la mesure des quantités de chaleur produites par les échanges qui se font entre les divers composés en

présence. Il a montré les conséquences qu'on peut tirer de cette mesure au point de vue de la prévision des réactions qui peuvent se produire entre les corps que la dissolution, la volatilisation ou la fusion mettent en contact intime.

En nous éclairant de ces belles recherches, nous allons étudier les actions réciproques qu'exercent les acides, les bases et les sels sur les combinaisons salines. Mais nous devons établir d'abord deux propositions préliminaires indispensables pour éclairer ce sujet.

1^{er} lemme. — En réagissant sur les divers sels, un corps acide, basique, salin ou métallique tend toujours à faire naître un composé de même fonction que lui.

Un acide fort peut mettre en liberté un acide faible; une base, déplacer la base d'un autre sel; un sel produire un nouveau sel par échange de son acide et de sa base avec la base et l'acide du sel qu'il décompose, un métal peut remplacer un autre métal, qui devient ainsi libre, mais un acide ne mettra en liberté ni une base ni un métal. De même une base pourra déplacer une autre base; un sel, s'il réagit sur un autre sel, ne produira généralement qu'un nouveau sel.

2^e lemme. — Tout acide, base ou sel mélangé à une substance saline, soit par dissolution, soit par fusion, soit par volatilisation, produit toujours en quantité aliquote, et suivant la règle indiquée dans notre 1^{er} lemme, tous les déplacements et doubles décompositions possibles résultant de l'union de chaque acide à chacune des bases ou du remplacement de chaque acide ou de chaque base par l'acide ou la base nouvelle.

Quelques exemples vont faire comprendre cette seconde proposition et en donner les preuves.

Voici une dissolution de sulfate de cuivre d'un beau bleu. Je l'additionne d'acide chlorhydrique; elle prend aussitôt le ton vert clair du chlorure de cuivre. Ce dernier sel s'est formé en certaine proportion comme l'indique le changement de couleur. L'acide chlorhydrique a déplacé une partie de l'acide sulfurique.

Je prends, d'autre part, une solution de métaphosphate de soude. Elle ne coagule point l'albumine que coagulerait l'acide métaphosphorique libre; je l'additionne d'acide acétique, acide qui pris isolément ne la coagule pas davantage; mais aussitôt le mélange fait, le coagulum albumineux se produit. C'est que l'acide acétique, quelle que soit sa faible tendance à séparer l'acide métaphosphorique de son sel de soude, ne s'en est pas moins emparé d'une certaine portion de la base, mettant corrélativement en liberté une partie équivalente de l'acide métaphosphorique qui dès lors coagule l'albumine. Autres exemples : dans cette solution jaune de chromate de potasse neutre je fais passer un courant

d'acide carbonique; la liqueur se colore bientôt en rouge orange grâce à la formation de bichromate. L'acide le plus faible, l'acide carbonique, s'est donc emparé d'une certaine portion de la potasse, déplaçant ainsi l'acide chromique. A une solution un peu concentrée de chlorure de calcium j'ajoute de la potasse; il se fait du chlorure de potassium, tandis que l'oxychlorure de calcium peu soluble se précipite. La potasse déplace donc ici une partie de la chaux, base qui peut elle-même, si la liqueur est étendue, déplacer la potasse de son carbonate.

Prenons enfin un mélange moléculaire de chlorure de potassium et de sulfate de magnésium dissous dans la plus faible quantité d'eau possible. Il me serait facile de vous montrer que la solution, saturée d'abord de chlorure de potassium, est devenue apte à dissoudre une nouvelle proportion de ce même sel dès que le sulfate de magnésium est intervenu, preuve indirecte qu'une partie du chlorure potassique est passée sous son influence à l'état de sulfate. Pour vous en donner une preuve plus directe, je verse ce mélange dans de l'alcool : plus de la moitié du chlore reste dissous sous forme de chlorure de magnésium, en même temps qu'il se précipite du sulfate de potasse. Chacun des deux acides s'était donc combiné à chacune des deux bases.

Nous pourrions ajouter que ces déplacements se font toujours dans des proportions relatives constantes dépendant des conditions déterminées où se passent ces réactions.

On conçoit maintenant que si l'un des corps ainsi produits échappe, grâce à son insolubilité ou à sa volatilité, aux réactions réciproques qui régissent le système, un nouveau partage se fera qui donnera lieu à la production d'une nouvelle quantité du composé insoluble ou volatil, et cela indéfiniment. Telle est la conséquence logique du 2^e lemme, conséquence prévue d'abord par Gay-Lussac⁽¹⁾ et établie par les recherches de Berthollet et plus tard de Malagutti.

Il nous est facile de résumer maintenant en une seule proposition les actions réciproques qu'exercent entre eux les acides, les bases et les sels lorsqu'on vient à les mélanger par dissolution ou par fusion ignée.

RÈGLE UNIQUE : *Lorsqu'un acide, une base ou une substance saline sont mélangés à un sel par voie de dissolution ou de fusion, toutes les combinaisons pouvant résulter de l'échange mutuel des métaux ou de l'hydrogène métallique des divers sels, bases ou acides en présence se produiront; mais de toutes ces combinaisons celles-ci*

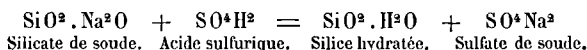
(1) Le préparateur de Berthollet à la Société d'Arcueil, et le collaborateur de Delaroché, M. Bérard, dont j'ai été moi-même autrefois le préparateur, m'a raconté comme en ayant été le témoin personnel, que telle fut la manière dont Gay-Lussac essaya, devant lui, d'expliquer logiquement à Berthollet le phénomène de la double décomposition.

seront définitives et presque exclusives qui seront insolubles ou volatiles dans les conditions déterminées de l'expérience.

Si l'on applique à l'étude des réactions réciproques des acides, des bases et des sels sur les sels la *règle du travail maximum* (p. 16), à savoir que : *tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur* ; et si l'on tient en même temps compte de notre 2^e *lemme* ci-dessus, on retombera presque toujours sur l'explication des faits que prévoit la *Règle unique* que nous venons de donner. C'est-à-dire qu'en *dehors de l'intervention d'une énergie étrangère au système*, les doubles échanges qui tendent à former des composés insolubles étant ceux qui se produisent avec le plus grand dégagement de chaleur, sont aussi ceux qui deviennent définitifs et prépondérants.

Il nous reste maintenant à montrer par quelques exemples particuliers l'application des deux systèmes de lois ou règles précédentes à l'étude détaillée des réactions qui se produisent entre les acides, les bases ou les sels et les substances salines.

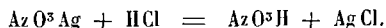
Action des acides sur les sels. — Mélangeons du *silicate de soude* et de l'acide sulfurique, l'un et l'autre en solution aqueuse. D'après ce qui précède, l'acide sulfurique devra déplacer l'acide silicique, et le déplacera complètement en effet, vu l'*insolubilité de l'acide silicique* :



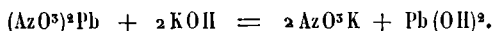
D'autre part, prenons le sulfate de soude ainsi formé et fondons-le avec de la silice : celle-ci finira, vu la *volatilité de l'acide sulfurique* dans ces conditions nouvelles, par déplacer complètement cet acide au rouge.

Faisons une solution concentrée de borax et versons-y de l'acide sulfurique : l'acide borique fort peu soluble cristallisera, déplacé qu'il est par l'acide sulfurique. Il le serait déjà en vertu de la loi du travail maximum, même s'il ne se précipitait pas. Mais prenons d'autre part ce sulfate de soude et chauffons-le au rouge avec l'acide borique en excès ; en raison de sa volatilité, l'acide sulfurique sera chassé par l'acide borique.

Enfin, mélangeons du nitrate d'argent et de l'acide chlorhydrique, il y aura double échange du métal et de l'hydrogène, échange prévu par la loi de Berthollet, en raison de l'*insolubilité du chlorure d'argent* qui tend à se produire. Mais la cause déterminante de cette double décomposition, c'est qu'en passant du premier système au second il y a dégagement de chaleur et plus grande stabilité dans le système final que dans le système initial. On aura donc :



Action des bases sur les sels. — Mélangeons des solutions de potasse caustique et de nitrate de plomb; l'hydrate alcalin déplacera l'hydrate de plomb vue l'*insolubilité de cet hydrate* :



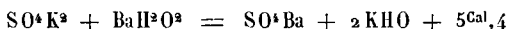
Ajoutons de la potasse à une solution concentrée de sel ammoniac : il se développera aussitôt l'odeur ammoniacale de la base mise en liberté,



Suivant Berthollet, le phénomène a lieu *en raison de la volatilité de l'ammoniaque*. Mais remarquons encore ici que lorsque nous faisons réagir la potasse sur le sel ammoniac en solution étendue, l'ammoniaque est déplacée à peu près complètement par la potasse, *quoiqu'elle ne se volatilise point* et quoique, restant dissoute, elle participe dans ces conditions à l'état général du système (*Berthelot*). La cause déterminante de ce déplacement est donc bien celle qu'indique la règle du travail maximum.

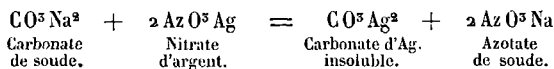
D'autre part, prenons une solution étendue d'azotate de cuivre et faisons-la bouillir avec un petit excès d'oxyde d'argent; celui-ci déplacera peu à peu l'oxyde de cuivre, et comme preuve, la liqueur se décolorerà. Une base *insoluble*, l'oxyde d'argent, a donc déplacé une autre base *insoluble*, parce que de ce déplacement résulte un dégagement de chaleur positif.

Faisons réagir l'eau de baryte sur du sulfate de potasse; il y aura réaction et déplacement de la potasse par la baryte; nous savons en effet que le sulfate de baryte qui tend à *se former est insoluble*; mais les tableaux thermiques (p. 415) nous apprennent qu'encore ici cette réaction est apte à dégager de la chaleur :

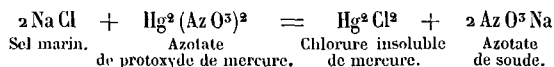


Action des sels sur les sels. — Deux sels se décomposent mutuellement lorsque du double échange des acides et des bases, ou, ce qui revient au même, du remplacement réciproque des métaux, peut résulter un *sel insoluble ou volatil*.

Voici deux exemples de formation de sels insolubles :

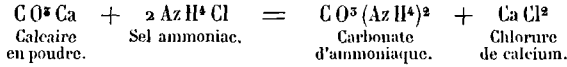


ou bien :

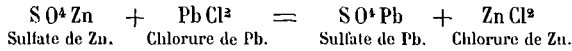


Deux sels se décomposent aussi mutuellement lorsque du double échange de leurs métaux résulte un *sel volatil*. Telle est la raison d'être

des deux réactions suivantes, qui ne sont complètes qu'à chaud, parce qu'à température un peu élevée, le carbonate d'ammoniaque et le chlorure de zinc sont volatils :



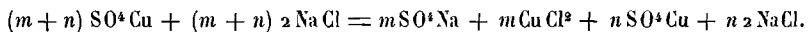
ou bien :



Toutes ces réactions sont conformes à la règle du travail maximum.

Mais, comme nous le disions plus haut, dans tout mélange d'un ou plusieurs acides avec une ou plusieurs bases, tous les échanges possibles ont lieu, de telle sorte que chaque acide s'unit à chacune des bases, qu'il y ait ou non formation de composés insolubles. La règle du *travail maximum*, aussi bien que l'expérience directe, montrent que, dans tous ces cas, les associations d'acides aux bases se font de façon que les acides forts s'unissent en grande partie aux bases fortes et les faibles aux faibles, suivant des coefficients proportionnels aux masses en présence. Ainsi se produira à la fois le maximum de chaleur et l'équilibre le plus stable. En voici des exemples comme preuves :

Mélangions deux solutions de sulfate de cuivre et de sel marin. Nous obtiendrons une solution présentant la couleur verte du chlorure de cuivre, caractère qui suffirait à démontrer la double décomposition partielle qui s'est produite suivant l'équation :



De même ajoutons de l'acétate de soude à une solution de chlorure ferrique, le mélange prendra le ton rouge sang qui caractérise l'acétate ferrique qui s'est formé.

Dans ces doubles décompositions où aucun corps ne se précipite, l'équilibre varie pour chaque température, dilution, masses relatives. Par refroidissement ou concentration du mélange on voit cristalliser successivement les sels les moins solubles, observation importante sur laquelle Balard a fondé l'exploitation des eaux mères des marais salants.

Actions réciproques des sels solubles sur les sels insolubles. — Lorsqu'on fait bouillir dans l'eau un sel soluble avec la poudre très fine d'un sel insoluble, il y a toujours double échange que règlent à la fois la puissance relative des acides et des bases, les masses en présence, la température et la cohésion. Ainsi, fait-on bouillir une molécule de carbonate de soude avec une molécule de sulfate de baryte, on aura, d'après Malagutti, au bout de 4 heures : $\frac{4}{5}$ de sulfate de baryte, $\frac{1}{5}$ de carbonate de baryte, $\frac{4}{5}$ de carbonate de soude et $\frac{1}{5}$ de sulfate de soude. Si l'on fait l'expérience avec du carbonate de baryte et du sulfate de soude, on aura dans les mêmes conditions : $\frac{2}{3}$ de sulfate de

baryte, $\frac{1}{3}$ de carbonate de baryte, $\frac{2}{3}$ de carbonate de soude et $\frac{1}{3}$ de sulfate de soude.

Les phénomènes de double échange se produisent donc toujours, que les sels réagissants soient solubles ou insolubles. Les mélanges de sels insolubles eux-mêmes, broyés intimement ou chauffés, sont soumis à des doubles décompositions partielles. A plus forte raison ces sels peuvent-ils agir les uns sur les autres par fusion réciproque.

Chaleurs de combinaisons des diverses bases avec les divers acides.

Les lois de Berthollet dérivent donc de ce principe tout à fait général que quel que soit l'état de solubilité, d'insolubilité ou de volatilité des corps mis en présence, il y a toujours échange entre chaque acide et chaque base, ou entre chaque métal et chaque groupe électro-négatif ou halogène, en vertu de la *puissance* de combinaison réciproque de chacun de ces acides, bases, métaux ou éléments halogènes, *puissance* qui a pour mesure les quantités de chaleur produites lors des combinaisons qu'ils contractent. Il est donc important pour l'application des lois de Berthollet de connaître ces quantités de chaleur. Nous avons donné (p. 371) celles qui répondent à l'union des métaux aux métalloïdes et en particulier aux halogènes.

Le tableau suivant indique en grandes calories les quantités de chaleur produites par l'union d'une molécule de base à une molécule d'acide, l'une et l'autre étendues et restant (sauf les cas des sels insolubles) en solution aqueuse étendue.

Calories produites par l'union de différentes bases à divers acides.

NOMS DES BASES	HCl	AzO ³ II	SO ⁴ II ² (3)	II ² S	CO ²	OXALATES	ACÉTATES
Soude.	13,7	13,7	31,75	7,73	20,4	28,6	26,6
Potasse	13,7	13,8	31,4	7,73	20,2	28,3	25,6
Ammoniaque	12,45	12,5	29,0	6,2	10,6	25,4	24,0
Chaux.	28,0	27,8	31,2	7,8	19,6 ⁽⁴⁾	27,0	25,8
Baryte.	27,7	27,8	36,8	»	22,2	33,7	26,8
Strontiane	28,2	27,8	30,8	»	21,0	35,2	26,6
Magnésie.	27,6	27,6	31,2	»	18,0	»	»
MnO	23,6	23,4	27,0	10,2 ⁽⁴⁾	13,6	28,6	22,6
FeO	21,4	»	25,0	14,6	10,0	»	19,3
CdO	20,2	20,2	23,8	»	»	»	»
ZnO	19,6	19,6	23,4	19,2	11,0	25,0	17,8
PbO	15,4 ⁽¹⁾	15,4	21,4 ⁽⁴⁾	26,6	13,4	25,6	13,0
CuO	15,0	15,0	18,4	31,6	4,8	»	12,4
HgO	18,9	»	»	48,6	»	»	»
AgO	20,1 ⁽²⁾	5,2	14,4	53,8	13,8	25,8	9,4
Al ² O ³	27,9	»	31,5	»	»	»	»
Fe ² O ³	17,7	17,7	17,1	»	»	»	9,0
Cr ² O ³	20,7	»	24,6	»	»	»	»

(1) PbCl² dissous en beaucoup d'eau. — (2) AgCl précipité. — (3) Quantité de chaleur répondant à une molécule de sulfates neutres formée. — (4) Précipité. Cette remarque s'applique à tous les cas des sels insolubles prévus dans ce tableau.

TRENTIÈME LEÇON

CARACTÈRES DES PRINCIPAUX GENRES DE SELS
TABLEAUX POUR LA RECHERCHE MÉTHODIQUE DE L'ACIDE ET DE LA BASE D'UN SEL

Nous passerons rapidement en revue dans cette Leçon les propriétés et caractères des principaux genres de sels, en suivant l'ordre adopté dans la classification des métalloïdes. Nous avons déjà donné quelques renseignements à ce sujet en faisant l'étude des divers acides.

Chlorures.

Ils sont généralement solubles et volatils. Ils donnent avec l'hydrate d'argent un précipité blanc, devenant peu à peu violacé à la lumière, très soluble dans l'ammoniaque et le cyanure de potassium, insoluble même dans les acides forts. Tout chlorure chauffé à l'état sec avec de l'acide sulfurique dégage des vapeurs fumantes d'acide chlorhydrique; si l'on ajoute au mélange un peu de bichromate de potasse, on recueille de l'acide chlorochromique CrO^2Cl^2 sous forme d'une vapeur jaune volatile décomposable par l'eau en donnant de l'acide chromique.

Bromures et iodures.

Ils sont généralement moins solubles que les chlorures correspondant. Les bromures précipitent par l'azotate d'argent un bromure d'argent jaunâtre, peu soluble dans l'ammoniaque. Les iodures donnent un précipité d'iodure d'argent jaune verdâtre, très peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique.

Les bromures chauffés avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique donnent naissance à des vapeurs brunes de brome, vapeurs denses et condensables sous l'eau froide.

Les iodures mêlés d'une solution d'empois frais, d'un nitrite alcalin étendu et d'acide sulfurique, donnent à froid la belle coloration bleue de l'iodure d'amidon.

Fluorures.

Introduits secs et pulvérisés dans une capsule de plomb et arrosés d'acide sulfurique concentré, ils dégagent déjà à froid un gaz acide qui corrode le verre. S'ils sont mêlés de silice ou d'un silicate, le gaz peut ne plus attaquer le verre, mais il est alors fumant, et si on le reçoit dans l'eau, il dépose de la silice gélatineuse.

Sulfures.

Ceux qui sont solubles (p. 402) ainsi que les sulfures de fer, de zinc et des métaux de leur famille, dégagent de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on les traite par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus. Attaqués par l'eau régale, les sulfures donnent une solution qui contient de l'acide sulfurique. Si on les fond avec du cyanure de potassium mêlé de carbonate de soude, et qu'on reprenne par l'eau acidulée, la liqueur donne par le perchlorure de fer la coloration rouge sang caractéristique des sulfocyanates.

Sulfites.

Les sulfites sont généralement insolubles, sauf les alcalins. Ils sont très oxydables et se transforment en sulfates à l'air ou par les réactifs oxydants. Les sulfites acides répondent à la formule SO^2RHO ; les sulfites neutres à la formule SO^2R^2O . Traités par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, ils dégagent du gaz sulfureux reconnaissable à son odeur.

Sulfates.

Ces sels sont assez répandus dans la nature : le sulfate de chaux ou *gypse* se rencontre dans les terrains secondaires et tertiaires, le sulfate de magnésie dans les eaux magnésiennes diverses, etc. On peut obtenir les sulfates en oxydant les sulfures naturels au moyen du grillage, ou bien par l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes, sur les carbonates et sur quelques sulfures. A l'état de sels neutres, ils répondent à la formule $SO^5.R^2O$; à l'état de sels acides ils ont pour formule générale $SO^5.RHO$.

Les sulfates alcalins et alcalino-terreux et le sulfate de plomb résistent à la chaleur rouge ; les autres se détruisent en laissant pour résidu les oxydes correspondants.

Les sulfates solubles précipitent par les sels de baryte. Ce précipité est insoluble dans les acides minéraux. Chauffés avec du charbon et du carbonate sodique, les sulfates donnent du sulfure de sodium, sel soluble qui dégage par l'acide chlorhydrique de l'hydrogène sulfuré facile à reconnaître à son odeur d'œuf couvi.

Hyposulfites ou thiosulfates.

Ces sels s'obtiennent généralement par l'oxydation des sulfures solubles ou peu solubles. Ils se forment aussi, avec dépôt de soufre, par l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures alcalins.

Ils sont presque tous insolubles, à l'exception des hyposulfites alcalins et de ceux des métaux alcalino-terreux qui sont peu solubles. Ils répondent à la formule $S^2O^3R^2$.

Traités par l'acide chlorhydrique, surtout à chaud, ils se décomposent en précipitant du soufre et donnant de l'acide sulfurique.

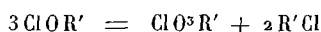
Chlorates.

Ils sont généralement solubles. Ils répondent à la formule générale ClO^3R' . La chaleur les décompose en produisant d'abord des perchlorates, s'ils sont alcalins ou alcalino-terreux; au rouge ils se détruisent tous en donnant de l'oxygène et un chlorure métallique. Ce sont des oxydants énergiques à chaud.

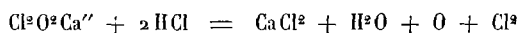
Leurs propriétés de *fuser* lorsqu'on les projette sur des charbons ardents, et de dégager de l'oxygène lorsqu'on les calcine en présence d'un peu d'oxyde de cuivre en même temps qu'ils laissent un résidu salin qui, dissous dans l'eau, forme avec le nitrate d'argent un précipité blanc insoluble dans les acides et soluble dans l'ammoniaque, suffisent pour les caractériser.

Hypochlorites.

Ces sels sont très instables. Par l'ébullition ils se transforment en chlorures et chlorates :



Les acides les plus faibles en dégagent de l'acide hypochloreux ou du chlore et de l'oxygène :



Leurs solutions acidulées décolorent l'indigo et la teinture de tournesol.

Azotites.

Tous les azotites sont solubles dans l'eau et cristallisables. Ceux d'argent, de plomb et de protoxyde de mercure sont peu solubles.

On les obtient généralement en chauffant les azotates alcalins au rouge, seuls ou en présence de plomb ou de zinc. Tous les acides les décomposent en mettant en liberté l'acide azoteux qui, en solution un peu concentrée, se détruit en donnant du bioxyde d'azote, de l'hypoazotide et de l'acide nitrique. En présence des acides, les solutions d'azotites mettent en liberté l'iode des iodures alcalins et décolorent le sul-

fate d'indigo. Acidulés par l'acide chlorhydrique ils donnent un dépôt de soufre par l'hydrogène sulfuré.

Azotates.

On les rencontre dans beaucoup de terrains et en banes exploitables dans les déserts arides du Chili et du Pérou.

On les prépare en faisant agir l'acide nitrique sur les oxydes métalliques, sur les métaux ou sur leurs carbonates. Leur formule générale est AzO^3R' .

Tous les azotates sont solubles dans l'eau. Tous se décomposent par la chaleur. Les azotates alcalins dégagent de l'oxygène et laissent des azotites; les autres donnent de l'oxygène, de l'hypoazotide, de l'acide nitrique ou nitreux, tandis que la base est mise en liberté.

Mêlés de corps combustibles, les azotates se décomposent, souvent avec une très grande vivacité. Avec le soufre, ils forment de l'acide sulfureux, de l'azote, des hyposulfites et des sulfures; avec le carbone, de l'acide carbonique et de l'azote; avec les métaux, des oxydes, ou des acides métalliques lorsque ces métaux sont susceptibles d'en former.

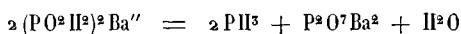
Tous les azotates *fusent* lorsqu'on les projette sur des charbons ardents. Traités par un peu de cuivre et d'acide sulfurique, ils donnent du bioxyde d'azote et des vapeurs nitreuses.

Si l'on fait un mélange de cristaux de sulfate ferreux pulvérisé, et d'acide sulfurique concentré, et si l'on ajoute à ce mélange une trace d'un azotate *sec*, il se produit immédiatement une coloration rose caractéristique des azotates et des azotites qui brunit par l'eau. Additionnés d'acides sulfurique concentré, les azotates colorent la brucine en rouge intense. Les chlorates donnent une coloration semblable.

Une trace d'azotate mélangée à une solution d'un peu de diphenylamine dans l'acide sulfurique concentré et pur donne une coloration bleue violacée magnifique.

Hypophosphites.

Ces sels sont monobasiques. La formule générale des hypophosphites est PII^2O^3R' . La plupart sont solubles et incristallisables. Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent en donnant de l'hydrogène phosphoré et des pyrophosphates :



Les hypophosphites sont colorés en bleu par le molybdate d'ammonium. Ils réduisent, même à froid, le nitrate d'argent.

Phosphites.

Les phosphites solubles s'obtiennent en unissant la base à l'acide phosphoreux en solution ; les insolubles, par double décomposition.

Les phosphites neutres sont insolubles, sauf les phosphites alcalins. Les solutions des phosphites alcalins ne s'altèrent pas à l'air. Ils réduisent à froid ou à chaud les sels d'argent, de mercure et d'or.

L'acide sulfureux est transformé par ces sels en hydrogène sulfuré.

Phosphates.

En parlant de l'acide phosphorique, nous avons donné (p. 287) les caractères différentiels des *phosphates ordinaires, neutres et acides*, des *pyrophosphates* et des *métaphosphates*.

Les sels alcalins exceptés, tous les phosphates, s'ils sont neutres, sont insolubles dans l'eau et s'obtiennent par double décomposition.

Les phosphates ordinaires à l'état de sels alcalins solubles se reconnaissent à ce que, traités par une solution de sel ammoniac et d'ammoniaque, puis par un sel de magnésie, ils précipitent, surtout par l'agitation, du phosphate ammoniaco-magnésien $\text{PO}^4\text{Mg}.\text{AzII}^4$, sel cristallin insoluble dans les liqueurs ammoniacales.

Si l'on ajoute à un phosphate une grande quantité d'acide nitrique, puis du molybdate d'ammoniaque en solution dans l'acide azotique, on obtient en chauffant vers 60-70 degrés, une coloration jaune, ou un précipité jaune cristallin, de *phosphomolybdate d'ammoniaque*. Cette réaction se produit mal en présence d'autres acides que l'acide nitrique.

Si dans une dissolution d'un phosphate mélangée d'acétate de soude et d'une goutte d'acide acétique, on verse de l'acétate d'urane, il se fait, surtout à chaud, un précipité blanc jaunâtre, gélatineux, de phosphate d'urane caractéristique.

Arsénites.

Les arsénites répondent, comme on l'a dit, aux formules générales AsO^3R^3 (*arsénites neutres*) ; AsO^3HR^2 et $\text{AsO}^3\text{H}^2\text{R}'$ (*arsénites acides*). Les sels des deux derniers types sont instables et mal étudiés.

Les arsénites neutres sont tous insolubles, sauf les alcalins.

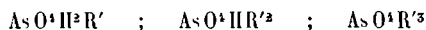
La chaleur décompose les arsénites des métaux proprement dits en mettant l'oxyde métallique en liberté et dégageant de l'acide arsénieux.

Les arsénites alcalins donnent avec le nitrate d'argent un précipité jaune d'arsénite AsO^3Ag^5 , et avec le sulfate de cuivre un précipité vert pré, le *vert de Scheele*. L'acide sulfhydrique précipite du trisulfure

jaune d'arsenic de la solution acide des arsénites. Les arsénites donnent un anneau d'arsenic par l'appareil de Marsh (voir p. 315).

Arséniates.

Les arséniates sont, en général, isomorphes avec les phosphates. On connaît des arséniates à un, deux et trois atomes de métal :



Les arséniates monométalliques sont très solubles dans l'eau. Parmi les arséniates bi- et trimétalliques, les seuls solubles sont les arséniates alcalins. Les métaux lourds tendent à former toujours des arséniates trimétalliques.

Leurs solutions acidifiées d'acide chlorhydrique ne déposent que lentement à chaud du sulfure jaune d'arsenic As_2S_5 . Acidifiées d'acide nitrique, elles produisent avec le molybdate acide d'ammoniaque, surtout à chaud, un précipité jaune d'*arsénio-molybdate d'ammoniaque*.

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à un arséniate alcalin, il se fait un précipité d'arséniate d'argent AsO_4Ag^3 de couleur rouge brique caractéristique.

Borates.

Les *orthoborates* répondant à la formule $\text{BoO}^5\text{R}'^3$ sont rares. Les *métaborates* $\text{BoO}^3\text{R}'$, dérivant de l'acide orthoborique BoO^5H^5 par perte d'une molécule d'eau ($\text{BoO}^5\text{H}^5 - \text{H}_2\text{O} = \text{BoO}^3\text{H}$), sont les plus nombreux et les mieux définis. Le borax ordinaire, ou biborate de soude, a pour formule $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2, 10\text{H}_2\text{O}$.

Les borates des métaux alcalins sont solubles et basiques aux papiers. Les autres sont insolubles.

Si l'on traite un borate par de l'alcool, puis par un petit excès d'acide sulfurique, et qu'on allume ensuite, l'alcool brûle avec une flamme verte qui caractérise l'acide borique. Acidulés d'acide chlorhydrique, les borates donnent une liqueur qui rougit fortement le papier de curcuma qu'on en imbibe puis qu'on sèche à 100° . La tache, brune avec l'acide chlorhydrique, passe à un noir bleuâtre par l'ammoniaque.

Carbonates.

Un grand nombre de carbonates se rencontrent dans la nature.

Il existe des carbonates neutres $\text{CO}^3\text{R}'^2$, des carbonates acides ou bicarbonates CO^3RH , enfin des carbonates basiques et des hydrocarbonates $\text{CO}^3\text{R}'^2, n\text{R}'^2\text{O}, m\text{H}^2\text{O}$: tel est celui de magnésic.

Tous les carbonates neutres sont insolubles, sauf les alcalins; les alcali-

lino-terreux se dissolvent dans l'acide carbonique en excès. Les bicarbonates sont solubles et dissociables à l'air ou en solution aqueuse.

A l'exception de ceux de potasse et de soude, les carbonates se décomposent par la chaleur en abandonnant leur base.

Tous les carbonates, même celui de potasse, chauffés au rouge vif avec du charbon, sont réduits à l'état métallique avec départ d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone, suivant la température.

Les acides décomposent les carbonates en donnant le sel correspondant au métal et mettant en liberté l'acide carbonique. Celui-ci se reconnaît à ce qu'il n'est ni coloré, ni odorant, et qu'il trouble l'eau de chaux en excès qui l'absorbe entièrement.

Silicates.

On est convenu d'appeler *orthosilicates* les silicates où l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base dans le rapport 1 : 1. Ainsi le *péridot* $\text{SiO}_2, 2\text{MgO}$ et l'*anorthite* $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ sont des *orthosilicates*. Dans les *bisilicates*, l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 2 : 1 : tels sont les *pyroxènes* $\text{SiO}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$, et l'*émeraude* $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}, 6\text{SiO}_2$. Dans les *trisilicates*, l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 3 : 1. Le *feldspath orthose* $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 6\text{SiO}_2$ et les autres *feldspaths* sont des *trisilicates*.

Les silicates sont tous insolubles, sauf ceux de potasse et de soude.

Un grand nombre de silicates sont décomposés par l'acide chlorhydrique. Ce sont en particulier les silicates hydratés et ceux qui ne renferment pas une trop grande proportion de silice. Quelques silicates donnent ainsi de la silice pulvérulente, d'autres, de la silice gélatineuse. Tous sont attaqués par l'acide fluorhydrique ou par fusion avec le fluorhydrate d'ammoniaque en perdant la totalité de leur silicium sous forme de *fluorure* SiF_4 , fumant à l'air et déposant au contact de l'eau de la silice gélatineuse caractéristique.

Un fragment de silicate mêlé d'un peu de phosphate d'ammoniaque et fondu au chalumeau au bout d'un fil de platine donne un squelette de silice qui apparaît au milieu de la perle transparente.

MARCHE A SUIVRE POUR LA RECHERCHE DE L'ACIDE D'UN SEL MÉTALLIQUE

Remarque préliminaire. — Pour appliquer la marche méthodique indiquée dans le tableau suivant, le sel à reconnaître doit être soluble, et à l'état de sel de soude autant que possible. Si le sel est insoluble, après s'être assuré de la présence ou de l'absence d'acide carbonique (que tous les acides dégagent sous forme d'un gaz incolore et inodore

entièrement absorbable par les alcalis), on fond le sel au rouge avec trois fois son poids de carbonate de soude pur, ou bien, ce qui est généralement suffisant en analyse qualitative, on fait bouillir quelque temps sa poudre avec une solution concentrée de carbonate de soude; dans les deux cas, on reprend par de l'eau chaude, on filtre et sur une petite quantité de la liqueur A, mise à part, on s'assure de la présence ou de l'absence des chlorures. Pour cela, après avoir sursaturé par de l'acide nitrique pur la petite fraction mise de côté, on y verse du nitrate d'argent, qui dans le cas des chlorures, donne un précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'acide nitrique en excès, soluble dans l'ammoniaque. Après avoir ainsi constaté la présence ou l'absence des carbonates et des chlorures, on neutralise la liqueur A par l'acide chlorhydrique et l'on examine cette liqueur (ou la liqueur primitive si l'on avait d'abord à faire à une solution saline), comme il va être dit :

1. — La solution saline est traitée par le **nitrate de baryte**. Elle donne un précipité : Voir (A), ou n'en donne pas : Voir (B).

(A). — La liqueur donne un précipité par l'azotate de baryte.

Dans ce cas, après acidulation de la solution du sel primitif par de l'acide chlorhydrique, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique et l'on fait bouillir quelque temps. Trois cas peuvent alors se présenter : ou bien il se fait un précipité coloré, voir (a); ou il ne se produit qu'un louche blanchâtre occasionné par du soufre qui passe à travers les filtres, voir (b), ou bien il ne se fait ni précipité, ni louche, voir (c).

(a). — S'il s'est fait un précipité coloré en versant ou faisant passer un courant de H²S dans la liqueur primitive, on recueille ce précipité et, après lavage, on le traite par l'acide chlorhydrique moyennement concentré :

1° Le sulfure reste insoluble : ACIDES DE L'ARSENIC.

La liqueur primitive neutralisée précipite en jaune par le nitrate d'argent. ARSÉNITE.

La liqueur primitive neutralisée précipite en rouge brique par le nitrate d'argent. ARSÉNIATE.

2° Le sulfure se dissout : ÉTAIN OU ANTIMOINE.

On ajoute du zinc pur à la liqueur chlorhydrique étendue. Il se fait un précipité noir métallique. On le reprend par l'acide chlorhydrique un peu fort; il se dissout. STANNATL.

Il ne se dissout pas. On évapore en présence d'un peu d'acide nitrique, on ajoute de l'acide tartrique; la liqueur obtenue traitée par H²S donne un précipité orange. ANTIMONIATE.

(b). — S'il se fait par l'hydrogène sulfuré un louche blanchâtre seulement, trois cas peuvent se présenter :

1° La liqueur primitive était incolore; sous l'influence de l'hydrogène sulfuré elle a d'abord louché et bruni, mais un excès de cet acide l'a décolorée. IODATE.

2° La liqueur primitive, jaune ou rouge, est devenue verte. CHROMATE.

3° La liqueur primitive verte, bleuâtre ou rosée, s'est presque décolorée } MANGANATE ou
par H²S (1) } PERMANGANATE.

(c). — *Il ne se fait, par l'hydrogène sulfuré versé dans la liqueur primitive acidulée de HCl, ni précipité ni louche.* On recueille le précipité produit par l'azotate de baryte suivant l'essai (A) ci-dessus ; on le lave à l'eau et on le traite par de l'acide chlorhydrique étendu. Trois cas peuvent se présenter (1°, 2° et 3°) :

1° *Le précipité est insoluble ou laisse un produit insoluble.*

La liqueur primitive traitée avec précaution par l'acide chlorhydrique donne un précipité gélatineux incolore, soluble dans un excès d'acide, se volatilissant entièrement par HFl pur SILICATE.

La liqueur primitive traitée par HCl donne un dépôt de soufre et dégage l'odeur de l'acide sulfureux. HYPOSULFITE.

La liqueur primitive ne donne aucune réaction par HCl. Le précipité barytique (A) insoluble dans les acides, calciné avec un peu de sucre et de carbonate de soude dans la flamme réductrice du chalumeau, donne un résidu qui, par les acides, dégage de l'hydrogène sulfuré. SULFATE.

2° *Le précipité se dissout sans effervescence.*

Le sel primitif sec ou celui qui reste quand on évapore la liqueur, dégage par addition d'acide sulfurique concentré un gaz qui corrode le verre FLUORURE.

Le sel primitif sec, additionné d'alcool et d'acide sulfurique brûle, si l'on allume, avec une flamme bordée de vert. BORATE.

La liqueur primitive additionnée d'un sel de chaux donne un précipité :
Soluble dans l'acide acétique. PHOSPHATE.

Insoluble dans l'acide acétique. OXALATE.

3° *Le précipité se dissout avec effervescence.*

Le gaz recueilli trouble l'eau de chaux ; il est inodore. CARBONATE.

Le gaz qui se dégage sent le soufre qui brûle. SULFITE.

(B). — **La solution du sel ne donne pas de précipité par l'azotate de baryte.** On continue comme il suit.

II. — *La liqueur primitive, qui ne précipitait pas par l'azotate de baryte, est traitée par l'azotate d'argent. Elle donne un précipité, voir (C), ou n'en donne pas, voir (D).*

(C). — **La liqueur précipite par l'azotate d'argent ; ce précipité ne disparaît pas lorsqu'on l'étend d'eau ; il est noir, jaune ou blanc.**

1° *Le précipité est noir.* La liqueur primitive chauffée, puis traitée par l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène sulfuré. SULFURE.

2° *Le précipité est jaune, jaunâtre ou blanc.*

On traite la liqueur primitive *avec ménagement* par un peu de chlore.

On agite avec du sulfure de carbone ; trois cas peuvent se présenter :

(a). — Le sulfure de carbone ne se colore pas. La liqueur primitive donnait

(1) Dans le cas des perchlorures et perbromures de fer et analogues, il se fait aussi un louche, dû au soufre, tandis que la liqueur se décolore presque absolument.

un précipité blanc par le nitrate d'argent, et ne dégageait aucune odeur sensible par l'acide sulfurique étendu	CHLORURE.
Le sulfure de carbone ne se colore pas. La liqueur primitive, traitée par l'acide sulfurique, donne une odeur cyanhydrique d'amande amère	CYANURE.
(b). — Le sulfure de carbone se colore en jaune rougeâtre ou brun. Le précipité argentique était jaune clair.	BROMURE.
(c). — Le sulfure de carbone se colore en violet. Le précipité argentique était jaune verdâtre, insoluble dans l'ammoniaque.	IODURE.

(D). — **La liqueur primitive ne précipite pas par l'azotate d'argent.**
On continue suivant III.

III. — *La liqueur primitive ne précipite ni par l'azotate de baryte, ni par l'azotate d'argent.*

Cette liqueur est concentrée et séchée. Le résidu salin déflagre sur les charbons ardents. Le sel primitif, traité avec précaution par l'acide sulfurique, dégage :

- 1° Des *vapeurs blanches*. En ajoutant du cuivre et de l'acide sulfurique, il apparaît des vapeurs rutilantes. AZOTATE.
- 2° Des *vapeurs jaunes*. Le sel, après calcination au rouge, précipite le nitrate d'argent en blanc. CHLORATE.
- 3° Des *vapeurs rouges*. Le résidu du sel calciné, repris par l'eau, précipite en jaune les sels d'argent BROMATE.

Lorsque, par l'application des réactions qui viennent d'être indiquées, on est arrivé à reconnaître l'acide d'un sel, on ne devra considérer cette détermination que comme approchée et encore incertaine. Il faudra chercher alors à vérifier l'ensemble des caractères que nous avons indiqués (p. 416 et suiv.) à propos de chaque sel, et, comme vérification, soumettre la substance donnée aux réactions définitives qui caractérisent le genre auquel on suppose que ce sel appartient. On ne considérera son acide comme déterminé que lorsque l'ensemble des réactions aura répondu à l'ensemble des caractères distinctifs du genre.

MARCHE A SUIVRE POUR DÉTERMINER LE MÉTAL DANS UN SEL

La détermination du métal qui entre dans la composition d'un sel *soluble* est un problème relativement simple. Si le métal existe, au contraire, dans une combinaison *insoluble* dans l'eau, ou s'il est contenu en minime proportion dans une grande masse de matière étrangère, comme il arrive presque toujours dans les recherches toxicologiques, il faut, avant d'essayer de le déterminer par ses réactions spécifiques, *le rendre soluble*, ou, s'il est en trop minime proportion, le *condenser* dans une petite quantité de dissolvant grâce à l'élimination des substances qui masquaient ou atténuaient ses réactions. Ce second

problème se présente sans cesse dans les recherches de chimie légale, d'analyse d'eaux minérales, etc.

Dissolution du composé métallique.

S'il s'agit d'un sel *insoluble* ou d'une matière métallique, on essaiera de dissoudre sa poudre dans l'eau distillée froide ou chaude. Elle y sera visiblement soluble, ou bien peu ou pas soluble. En cas de doute, on filtrera la liqueur et on l'évaporerà. S'il s'est fait une dissolution de la substance, même partielle, la liqueur laissera un résidu visible lorsqu'on la desséchera sur une lame ou dans une capsule de platine.

Si rien ne s'est dissous, ou seulement une partie minime, on traitera la matière par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Il pourra se dissoudre, dans ce cas, tout ou partie de la substance, et se dégager aussi des gaz (*acide carbonique, hydrogène sulfuré, acide sulfureux, hydrogène, etc.*); ils renseignent quelquefois sur la nature de l'acide du sel. On examinera séparément la solution chlorhydrique et la portion insoluble. Le résidu laissé par l'acide chlorhydrique affaibli sera traité par de l'acide concentré. Il se produira quelquefois du chlore ou de l'oxygène, indices de la présence des peroxydes. Il pourra se faire encore un dépôt de silice gélatineuse, indice d'un silicate.

Si l'acide chlorhydrique concentré ne dissout pas la matière, on essaiera sur elle l'action de l'acide azotique. Dans quelques cas, il se dégagera des vapeurs rutilantes avec ou sans dépôt de soufre (*sulfures, métaux libres*), ou bien il se produira, surtout à chaud, une poudre blanche (*sulfure de plomb se transformant en sulfate; acides stannique ou antimonique*).

On essaiera de traiter par de l'eau régale le résidu demeuré *insoluble dans les divers dissolvants* ci-dessus; l'or, le platine, etc., se dissoudront.

Mais il pourra se faire qu'il y ait encore des corps restés insolubles dans cette série de dissolvants acides. Parmi ces substances citons : le quartz et les variétés de *silice*, quelques *silicates*, le *corindon*, le *fer chromé*, l'*oxyde d'antimoine*, les *acides tungstique, molybdique et stannique*; les *sulfates de baryte et de strontiane*; les *chlorure, bromure et iodure d'argent*; l'*oxyde de chrome*; le *charbon*.

Dans ces cas, on reprendra le résidu inattaqué par quatre fois son poids d'un mélange de *carbonate de soude sec* (10 parties) et de *carbonate de potasse sec et pur* (13 parties); on placera le tout dans un creuset de platine et l'on chauffera au rouge tant que la matière en fusion dégagera des gaz. On fera bouillir ensuite avec de l'eau et l'on filtrera. *Sur le filtre resteront toutes les bases à l'état insoluble*; les acides passeront dans la liqueur à l'état de sels de soude. En reprenant

le résidu, *bien lavé*, resté sur le filtre, par un peu d'acide nitrique étendu, on obtiendra la dissolution, à l'état de nitrates, de l'ensemble des bases contenues dans la matière à examiner.

La substance primitive, quelle qu'elle soit, aura donc été définitivement dissoute soit par l'eau pure, soit par l'eau acidifiée ou par les acides purs, soit par l'eau après fusion avec les carbonates alcalins et reprise du résidu par l'acide nitrique étendu. On procédera alors d'après la marche suivante.

Recherche du métal dans un sel soluble.

Le métal étant dissous suivant les règles du précédent paragraphe, si l'on a été conduit à employer un acide en excès, on commence par le chasser en évaporant complètement la solution et reprenant le résidu par de l'eau très légèrement acidulée d'acide chlorhydrique. Si la dissolution du sel primitif s'était faite directement par l'eau pure, on acidulera cette solution d'un peu d'acide chlorhydrique.

L'emploi de deux réactifs, l'*hydrogène sulfuré* et le *sulfure d'ammonium*, suffit dès lors pour classer le métal, ou les métaux cherchés, dans l'un des quatre groupes indiqués au TABLEAU A suivant :

Tableau A. — Division des métaux en quatre groupes
pour la recherche de la base d'un sel.

Dans la liqueur acidulée d'acide chlorhydrique on fait passer un courant d'*hydrogène sulfuré*. IL Y A UN PRÉCIPITÉ (a), OU IL N'Y A PAS DE PRÉCIPITÉ (b) :

(a) Il y a un précipité. On recueille ce précipité, on le lave, et on le traite par une solution étendue de <i>sulphydrate d'ammoniaque</i> :	}	Le précipité se dissout :	1 ^{er} groupe. — Or, antimoine, arsenic, étain.
		Le précipité ne se dissout pas.	2 ^e groupe. — Platine, mercure, plomb, bismuth, cuivre, cadmium.
(b) Il n'y a pas de précipité. On neutralise la liqueur par l'ammoniaque et l'on ajoute un peu d'une solution de sulfure ammonique :	}	Il se fait un précipité.	3 ^e groupe. — Alumine, chrome, fer, nickel, cobalt, manganèse, zinc.
		Il ne se fait pas de précipité.	4 ^e groupe — Magnésium, baryum, strontium, calcium, ammonium, potassium, sodium, lithium.

Observations. — Il peut arriver que lorsqu'on acidule par l'acide chlorhydrique la solution qu'on examine, il se fasse un précipité. Ce cas se produit si la liqueur contient l'un des trois métaux suivants dont les chlorures sont insolubles ou peu solubles : *argent, mercure* au minimum, *plomb*. Dans ces cas, on séparerait par le filtre le précipité que donne l'acide chlorhydrique, on le laverait, et l'on en déterminerait la nature d'après les caractères suivants :

Le chlorure formé <i>se dissout</i> à chaud dans beaucoup d'eau.	PLOMB.
Le chlorure formé <i>ne se dissout pas</i> dans l'eau. On ajoute de l'ammoniaque.	{ Le chlorure se dissout. . . ARGENT. Le chlorure noircit sans se dissoudre. MERCURE.

Il peut se faire aussi que l'acidulation de la liqueur primitive ou le traitement par H²S produise un louche, et même un trouble blanc jaunâtre, passant à travers les filtres. Tel est le cas des polysulfures, des hyposulfites, de certains persels. Ce trouble est formé par du soufre très divisé. Dans ce cas il suffit de faire bouillir la liqueur trouble. Le soufre se coagule, on le recueille, et on le brûle pour s'assurer de sa nature. Il ne doit pas laisser de résidu et dégager du gaz sulfureux.

Ces essais préliminaires permettent donc de classer chaque métal dans un des quatre groupes précédents. Pour distinguer la nature précise du métal on recourra, suivant le groupe auquel on a reconnu qu'il appartenait, aux réactions indiquées dans le tableau qui suit.

Tableau B. — Distinction des métaux de chacun des groupes du tableau A.

1^{er} Groupe.

La couleur du sulfure, *obtenu suivant le Tableau A (a)* est :

Noire ou Brune.	{ (a) La liqueur primitive était jaune. Traitée par le sulfate ferreux à froid, elle donne un précipité d'or métallique, précipité rougeâtre à reflets verts bleu (b) La liqueur primitive était incolore. Par le sulfate ferreux à chaud, elle donne un précipité blanc	Or.
		ÉTAÏN. (au maximum).
Jaune ou Orange.	{ On lave ce précipité et on le traite par HCl moyennement concentré. (a) <i>Le précipité est soluble.</i> ÉTAÏN ET ANTIMOÏNE. On précipite la solution acide par une lame de zinc et on reprend ce précipité par l'acide chlorhydrique. Il se dissout Il ne se dissout pas. La liqueur versée dans l'appareil de Marsh donne un anneau d'antimoine. . . (b) <i>Le précipité est insoluble.</i> Il donne un anneau d'arsenic à l'appareil de Marsh.	ANTIMOÏNE (¹).
		ÉTAÏN. (au minimum).
		ARSENIC.

(¹) Le sulfure d'antimoine est soluble dans HCl bouillant, celui d'arsenic ne l'est pas.

2^e Groupe.

La couleur du sulfure, *obtenu suivant le Tableau A (a)* est :

<p>Jaune.</p>					<p>CADMIUM.</p>
<p>Noire. On ajoute de l'acide azotique au sulfure parfaitement lavé :</p>	<p><i>Le sulfure ne se dissout pas.</i></p>	<p>La liqueur primitive est jaune. Lorsqu'on la concentre et qu'on l'additionne de sel ammoniac, elle donne un précipité grenu, cristallin, d'octaèdres microscopiques.</p>	<p><i>Le sulfure se dissout :</i> On ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur primitive.</p>	<p>La liqueur primitive est incolore. Dans la dissolution, l'iode de potassium donne un précipité rouge, soluble dans un excès. <i>Il se produit un précipité blanc.</i> <i>Il ne se produit pas de précipité :</i> On ajoute de l'ammoniaque :</p>	<p>PLATINE. MERCURE. PLOMB. BISMUTH. CUIVRE.</p>
		<p>Il se fait un précipité blanc.</p>		<p>Il se fait un précipité qui se redissout facilement dans l'ammoniaque avec une belle couleur bleue.</p>	

3^e Groupe.

On fait bouillir le sulfure obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque d'après le **Tableau A**, Cas (b) avec de l'acide azotique mêlé de quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui peroxyde le fer, on évapore, on reprend par l'eau, et l'on ajoute du sel ammoniac et de l'ammoniaque :

<p>Il se fait un précipité.</p>	<p>couleur rouille blanc (1) verdâtre</p>	<p>FER. ALUMINIUM. CHROME.</p>
<p>Il ne se fait pas de précipité : Le sulfure obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque d'après le Tableau A était :</p>	<p>noir : avec le borax et une parcelle du sel on fait une perle au chalumeau (feu oxydant). <i>La perle est bleue.</i> Elle est brune Elle est couleur chair Elle est incolore</p>	<p>COBALT. NICKEL. MANGANÈSE ZINC.</p>

(1) Une liqueur contenant du phosphate de chaux pourrait, dans ces conditions, donner un précipité à la façon de l'alumine. Mais celle-ci se redissoudrait dans la potasse, ce que ne fait pas le phosphate calcique. De plus, ce dernier sel, dissous dans l'acide nitrique, précipiterait en jaune par le molybdate acide d'ammoniaque.

4^e Groupe.

Si la liqueur primitive ne précipite *ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque* (Tableau A; dernier cas), on l'additionne de carbonate de soude tant qu'elle fait effervescence. Deux cas peuvent se présenter (a) et (b) :

<p>(a) Il se fait un précipité :</p> <p>On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique en léger excès et l'on alcalinise de nouveau par du carbonate d'ammoniaque.</p>	<p>a. Pas de précipité.</p> <p>b. Précipité :</p> <p>On ajoute à la liqueur primitive du chromate de potasse neutre :</p>	<p>Précipité jaune.</p> <p>Pas de précipité :</p> <p>On ajoute à la liqueur du sulfate de chaux.</p>	<p>MAGNÉSIUM.</p> <p>BARYUM.</p> <p>STRONTIUM</p> <p>CALCIUM.</p>
<p>(b) Il ne se fait pas de précipité :</p> <p>On fait bouillir la liqueur primitive avec de la potasse.</p>	<p>a. Il se dégage de l'ammoniaque.</p> <p>b. Il ne se dégage pas d'ammoniaque :</p> <p>La liqueur un peu concentrée, additionnée de carbonate ou de phosphate de soude.</p>	<p>ne précipite pas :</p> <p>On traite la liqueur primitive par du chlorure de platine :</p>	<p>AMMONIUM.</p> <p>LITHIUM.</p> <p>POTASSIUM.</p> <p>Pas de précipité.</p> <p>La liqueur primitive, évaporée avec HCl et reprise par l'eau, précipite par le pyro-antimoniate de potasse.</p> <p>SODIUM.</p>

Remarque. — Lorsque, grâce à l'emploi des tableaux précédents, on est arrivé à distinguer un ou plusieurs métaux dans la substance qu'on examine, on ne considérera ces déterminations comme définitives que si la liqueur ou le sel primitif donnent toutes les réactions qui caractérisent complètement les métaux présumés. Ces réactions spécifiques et définitives seront indiquées plus loin à propos de chacune des substances métalliques.

Mélanges de sels. — Les tableaux précédents peuvent au besoin servir à reconnaître les mélanges de sels contenant plusieurs métaux : le cuivre et le fer dans un sulfure, par exemple dans une pyrite cuivreuse. Le cuivre, le fer, l'antimoine ou l'arsenic coexistant dans un sulfoarséniure ou un sulfoantimoniure, seraient, en suivant la méthode ci-dessus, séparés par l'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique, et classés chacun dans l'un des quatre groupes ci-dessus. Il serait dès lors facile de les déterminer successivement. Mais lorsqu'un mélange contient à la fois plusieurs métaux d'un même groupe, il faut, pour les séparer et les reconnaître tous à la fois, recourir aux méthodes de l'analyse quantitative que nous ne pouvons exposer ici.

ANALYSE SPECTRALE

L'une des plus belles découvertes de notre siècle sera d'avoir découvert la méthode qui permet de connaître la composition des corps minéraux par l'analyse de la lumière qu'émet leur flamme.

L'étude des flammes et des relations de leurs couleurs et longueur d'ondes avec la nature des corps qui les composent fut faite d'abord par Fraunhofer, Wollaston, Maçon et Foucault, qui reconnurent les principes généraux de cette science nouvelle. Mais c'est entre les mains de Bunsen et de Kirchhoff que la spectroscopie s'est transformée en une méthode générale de recherches analytiques exactes. L'invention de ce merveilleux instrument, le spectroscope, et la généralisation de ces études sont dues surtout à ces deux derniers savants.

Voici sur quels principes repose cette méthode. Lorsqu'un corps solide *non volatil*, tel que le platine ou la magnésic, est porté à une très haute température, il devient incandescent, et si l'on fait tomber sur un prisme la lumière qu'il émet, on obtient de cette lumière un spectre *continu*, c'est-à-dire tel que toutes les couleurs y sont représentées.

Il n'en est plus de même lorsque les corps incandescents arrivent à l'état de vapeurs ; ils émettent alors une lumière composée d'une ou de plusieurs couleurs spécifiques, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques de chacun des éléments du corps qui vibre. Faisons éclater l'étincelle d'induction dans un tube rempli d'hydrogène et, dans de bonnes conditions expérimentales, obligeons la lumière émise par ce gaz incandescent à traverser un prisme où elle se réfractera : à sa sortie du prisme recevons-la sur un écran. Elle va nous donner un spectre tout particulier : il se compose uniquement de quatre raies, l'une dans l'orangé ($\lambda = 652,2$), l'autre dans le bleu, très vive ($\lambda' = 486,1$), la troisième et la quatrième assez diffuses dans l'indigo et le violet ($\lambda'' = 434$ et $\lambda''' = 410,1$). Il n'y aura pas d'autres couleurs ni d'autres lumières dans le spectre de ce gaz *hydrogène* porté à l'incandescence (*).

De même prenons du sodium ou l'un de ses composés volatils, le chlorure par exemple ; introduisons-le dans la flamme de la lampe de Bunsen brûlant avec excès d'air, flamme sans éclat et à peu près sans

(*) Les longueurs d'ondes λ s'expriment en millièmes de millimètre. Voici les longueurs d'ondes λ des principales couleurs du spectre :

Rouge	{ 723	Bleu	{ 492
Orange	{ 617	Indigo	{ 455
Jaune	{ 585	Violet	{ 424
Vert	{ 575	Ultra-violet	{ 397
	{ 492		{ ...

spectre visible. Dès que ce chlorure sera volatilisé dans la flamme, nous verrons au spectroscope se produire le spectre du sodium. Il est uniquement formé de deux raies jaunes orangées très rapprochées et très brillantes ($\lambda = 589,5$ et $\lambda' = 588,9$). Les autres couleurs n'existent pas dans le spectre très simple de ce métal.

Comme le sodium et l'hydrogène, chaque métal et chaque métalloïde, à l'état de vapeur incandescente, donnent ainsi un spectre spécifique composé de *raies brillantes* dont la position, c'est-à-dire la réfrangibilité et par conséquent la longueur d'onde, sont caractéristiques pour chaque élément. Mais c'est en général à une température bien plus élevée que celle qui est nécessaire aux métaux, que les métalloïdes donnent les raies spectrales qui les caractérisent, et dans la recherche des composés métalliques par la méthode spectrale, on peut le plus souvent négliger la nature des métalloïdes qui les accompagnent.

L'expérience a démontré que, quelle que soit la température, et même la nature de la combinaison, chaque métal donne toujours les mêmes raies, chacune nettement définies par sa position dans le spectre, c'est-à-dire par sa longueur d'onde. L'ensemble de ces raies à longueurs d'onde invariables caractérisent donc le métal et peuvent servir à le reconnaître. Si la température augmentait beaucoup, on pourrait voir de nouvelles raies apparaître, surtout dans la partie la moins réfrangible du spectre, et les anciennes s'élargir un peu et même s'atténuer ou disparaître, mais *tout en gardant toujours exactement leur position* (*).

L'expérience a démontré aussi que les raies de deux éléments différents ne coïncident pour ainsi dire jamais. On cite à peine une raie du magnésium et une du fer, une raie du calcium et une du fer, qui semblent coïncider : encore ces quelques coïncidences sont-elles douteuses et ces raies différent-elles par leurs intensités relatives.

Lorsque plusieurs métaux sont introduits à la fois dans une même flamme, chacune des raies de chaque métal se produit simultanément, sans que les raies de l'un modifient celles de l'autre, et sans que les raies des métalloïdes, ou les combinaisons variables du métal, changent aucunement la position de ses raies spécifiques.

Il suit de ces diverses remarques que, quelle que soit la nature de leurs combinaisons, la température, le mode d'association ou de mélange des divers métaux, chacun d'eux est caractérisé par les longueurs d'onde de chacune de ses raies, ou, ce qui revient au même, par leur position relative dans le spectre.

Renversement des raies. — Si une flamme contenant la vapeur d'un métal est traversée par une lumière très vive provenant

(* Cette atténuation des raies d'un corps simple indique qu'il passe par divers états de dédoublements moléculaires ou atomiques aux très hautes températures.

d'un corps solide incandescent, et par conséquent possédant toutes les longueurs d'ondes lumineuses possibles, on obtiendra de cette lumière un spectre continu, mais les raies du métal existant à l'état de vapeur dans la flamme ainsi traversée par la lumière du corps solide porté au rouge lumineux se marqueront *en noir* sur le fond de ce spectre continu, et occuperont la place même où se formaient auparavant les raies brillantes caractéristiques de ce métal. De même, si l'on interpose une vapeur métallique sur le trajet d'un rayon de lumière apportant la raie caractéristique brillante du même métal, cette raie brillante deviendra noire. On peut faire aisément cette expérience avec une ampoule où l'on volatilise du sodium et que l'on place entre le prisme du spectroscopie et la flamme d'alcool salé que l'on vise. La double raie jaune D du sodium, raie très lumineuse, que l'on apercevait au spectroscopie, est aussitôt remplacée par une raie noire. Cette observation démontre que les vapeurs d'un métal absorbent précisément les ondes à l'unisson desquelles elles vibrent ou qu'elles sont aptes à émettre. En effet, par cela même qu'elles tendent à vibrer ou à être ébranlées par ces ondes, elles semblent les éteindre en transformant leur énergie; mais arrive un moment où la vapeur qui accumule ainsi de la force vive aux dépens de la lumière qui la met en vibration atteint une température suffisamment élevée pour qu'elle émette à son tour la lumière qu'elle a peu à peu ainsi absorbée sous forme de vibrations; elle émet dès lors cette lumière de longueur d'onde déterminée qui la caractérise.

Il suit de cette remarque que la formation des raies noires venant se produire dans les spectres lumineux *exactement à la place des raies brillantes*, caractérise tout aussi bien le métal que si ces raies étaient brillantes. La constatation dans les spectres lumineux du soleil, des étoiles et des nébuleuses de ces raies noires ou brillantes mais toujours de mêmes réfrangibilités a permis de reconnaître la nature des corps qui composent ces astres.

On a déterminé aujourd'hui l'existence et les longueurs d'ondes invariables de plus de quinze mille raies dans le spectre du soleil. Des observations spectroscopiques précises ont établi qu'il y existe de l'hydrogène, du sodium, du fer, du magnésium, du calcium, du baryum, du chrome, du nickel, du cuivre, du zinc, du titane. La présence dans cet astre du cadmium, du strontium, du cobalt, de l'aluminium, reste douteuse.

L'étoile *Aldébaran* contient de l'hydrogène, du sodium, du fer, du magnésium; *Bételgeuse* possède du sodium, du magnésium, du fer, mais pas d'hydrogène, au moins dans l'état où nous le connaissons sur la Terre ou autour du Soleil. Les *étoiles blanches* ont un spectre plus simple: elles ne contiennent guère que de l'hydrogène, des traces de magnésium et de fer, peut-être du sodium.

L'étude des raies de la lumière émise par les protubérances roses du soleil qui s'élèvent au-dessus de la photosphère nous apprend que ces flammes sont composées de gaz incandescents formés surtout d'hydrogène, et peut-être de magnésium, avec une raie très brillante placée près de D et qui n'appartient à aucun métal connu. C'est la raie de l'hélium.

SPECTROSCOPE

Le spectroscope est l'instrument destiné à observer et à distinguer les raies spectrales des corps portés à l'incandescence. On en a fait divers modèles ; je dirai seulement quelques mots du plus usuel.

Il se compose essentiellement d'un prisme P de *flint* (fig. 186), placé au centre d'une plate-forme de métal. La lumière arrive à ce prisme à

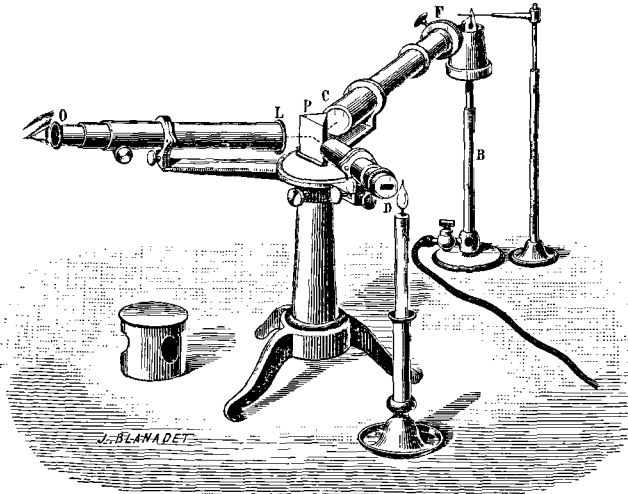


Fig. 186. — Spectroscope.

travers un appareil CF appelé *collimateur* formé d'un tube portant à son extrémité une fente parallèle aux arêtes verticales du prisme P, fente qu'on peut rendre plus ou moins étroite. L'extrémité interne du collimateur est munie d'un objectif placé de telle façon que la fente soit à son foyer principal de sorte que toute lumière émanant de cette fente sort de l'objectif à l'état de rayons parallèles pour tomber sur le prisme P. C'est devant cette fente qu'on place, dans une flamme chaude et incolore (bec Busen brûlant bleu), le corps lumineux à observer. La lumière qui en sort, après avoir traversé la fente et l'objectif du collimateur, traverse le prisme P où elle est déviée et dispersée. Elle tombe alors comme on le voit figure 186 sur l'objectif de la lunette astrono-

mique L, qui la renvoie à l'œil placé à l'oculaire O de cette lunette. L'observateur voit donc comme sur un écran les diverses raies du spectre lumineux qui se forment au foyer de l'objectif de la lunette. Chacune de ces raies est vue dans la direction et sur le point où converge le prolongement des pinceaux lumineux qu'elles envoient à l'œil.

Pour mesurer exactement la position de ces raies, le spectroscopie est muni d'un troisième organe, le *tube à micromètre* D. C'est une lunette au bout de laquelle se trouve une échelle micrométrique, photographiée sur verre, portant des divisions transparentes sur fond noir. Ces divisions sont placées au foyer principal de l'objectif de cette lunette micrométrique de façon qu'il ne sorte de cette lunette que des rayons parallèles. Les divisions de l'échelle micrométrique étant éclairées par une lampe, ou par une flamme de gaz brillante, la lumière qui en émane tombe sur l'objectif, traverse le collimateur de la lunette micrométrique, se réfléchit à la surface du prisme P, et arrive à l'œil à travers la lunette L. L'image des divisions micrométriques vient donc se superposer dans l'œil à celle des raies lumineuses émanées de la fente F et l'observateur n'a plus qu'à noter la position de ces raies qui se projettent sur les divisions numérotées de l'image du micromètre.

Pour faire une observation, après avoir réglé la lunette astronomique L directement sur l'infini, et placé la photographie du micromètre et la fente éclairée au foyer de leurs collimateurs respectifs, on fait tourner les deux lunettes FC et L, de façon que le prisme se présente à elles dans la position du minimum de déviation, et l'on s'assure de la *mise au point*, que l'on termine au besoin en observant la raie du sodium. Il suffit pour cela d'introduire dans la flamme du bec de Bunsen B, brûlant sans éclat lumineux, un peu de sel marin. On s'arrange généralement pour faire coïncider la double raie DD du sodium avec la division 20 du micromètre, division que l'on choisit du reste arbitrairement. En plaçant alors tous les métaux successivement, dans la flamme ou dans l'étincelle, on voit dans la lunette L, si la température est suffisante, les divers spectres qui caractérisent chaque métal. Les métaux alcalins et alcalino-terreux donnent généralement des spectres simples composés d'un petit nombre de raies brillantes; les autres parties du spectre restent obscures. Les métaux, tels que le fer, le manganèse, le bismuth, donnent des raies très nombreuses; mais généralement, pour chacun d'eux, deux, trois ou quatre raies sont plus vives que toutes les autres et permettent de caractériser le métal vaporisé dans la flamme.

La position des raies est variable suivant la nature de la matière qui forme le prisme central du spectroscopie, et suivant son angle réfringent, son azimut par rapport aux lunettes, etc. Pour caractériser complètement ces raies, il faut les exprimer en *longueurs d'ondes réelles* λ .

A cet effet on peut, lorsqu'il s'agit de dresser l'échelle d'un spectroscope particulier, placer successivement dans la flamme divers corps connus dont les longueurs d'ondes ont été déterminées d'avance par les auteurs : hydrogène, sodium, potassium, thallium, lithium, cuivre, etc., et trouver ensuite, comme il suit, la valeur, en longueurs d'ondes, de chaque division du spectroscope.

On se procure une feuille de papier régulièrement quadrillée sur laquelle on va tracer la courbe qui permettra de traduire en longueur d'ondes vraies chacune des raies dont la position est lue sur le micromètre dans le spectroscope dont on se sert. Pour atteindre ce but, sur l'une des lignes horizontales du papier quadrillé en question, on reporte les chiffres des divisions du micromètre où se forme chaque raie, tandis que sur l'une des lignes verticales, prise pour axe des ordonnées et placée sur le bord gauche du papier quadrillé, on compte les longueurs d'ondes λ , en prenant, par exemple, chaque petite division du papier pour représenter un millionième de millimètre. Plaçant alors dans la flamme le chlorure d'un métal qui donne des raies de longueurs d'ondes connues, on observe leurs positions sur le micromètre et on les reporte sur la ligne horizontale des abscisses où l'on a reproduit les divisions de l'échelle micrométrique. On élève en chacun de ces points une ordonnée verticale proportionnelle à la longueur d'onde λ qui correspond à la raie observée, longueur d'onde donnée par les *tables* des auteurs qui ont mesuré ces longueurs d'onde directement, et l'on obtient ainsi un point de la courbe à construire. On agit de même pour les autres raies du métal. Prenant alors un autre composé métallique de longueur d'ondes connues, on procède de la même manière et l'on obtient avec un troisième, un quatrième métal autant de points de la courbe qu'on le désire. On peut enfin faire éclater l'étincelle dans un tube à hydrogène et inscrire les quatre longueurs d'ondes λ qui correspondent à ses quatre raies connues, ce qui donne quatre autres points de la courbe. On réunit enfin chacun des points ainsi déterminés par une courbe continue qui, une fois construite, va permettre d'exprimer la position d'une raie quelconque observée en longueur d'ondes λ .

Soit, en effet, une raie tombant à la division 60 du micromètre. Si l'on veut en connaître la longueur d'onde, on élèvera au point 60 de l'axe des abscisses une verticale qui rencontrera la courbe tracée comme on vient de dire, et de ce point de rencontre avec cette courbe on mènera une parallèle à l'axe des abscisses. Elle ira couper l'axe des ordonnées en un point où est inscrite la longueur d'onde cherchée.

Nous donnons dans le Tableau suivant quelques-unes des longueurs d'ondes λ caractéristiques de divers métaux. Ces longueurs sont expri-

Longueur d'onde λ des principales raies des divers métaux exprimées en millièmes de millimètre,

MÉTAUX	λ	OBSERVATIONS	MÉTAUX	λ	OBSERVATIONS	MÉTAUX	λ	OBSERVATIONS
LITHIUM	670,5 610,2	!!! !! en solutions salines.	CALCIUM	620,2 618,1	!!! !!!	ALUMINIUM	572,2 569,5 503,6 466,2 508,0 484,5	Étaincclle aidée de la bouteille de Leyde. Raies relativementement faibles. Étaincclle dans la solution chlorurée. Fortes étaincclles.
SODIUM	589,5 588,9 568,7	!!! !!! !! raies doubles avec étaincclle	MAGNÉSIUM	518,2 517,2 516,7	!! Étaincclle. id. id.	GALLIUM	417,1 439,2 438,1 428,1	Étaincclle dans la solution chlorurée. Fortes étaincclles.
POTASSIUM	768,0 583,1	!!! double. !! avec étaincclle.	STRONTIUM	636,4 605,8 466,7	!!! !!! !!!	THORIUM	622,1 598,2 558,7 547,6	Avec fortes étaincclles.
RUBIDIUM	421,6 420,2	!!! !!!	BARIUM	524,2 513,6	!!! Étaincclle. id.	ERBIUM		
CÉSIIUM	459,7 456,0	!!! !!!	GLUCINIUM	457,2 448,8	Étaincclle dans chlorure (Les 2 raies sont faibles).			
ZINC	636,1 481,0 472,1	!! Étaincclle. !!! !!!	NICKEL	547,6 508,1	!!! Forte étaincclle. !!	ARGENT	546,4 520,7	!!! Étaincclle dans l'azotate.
CHROME	620,5 425,5	!! Étaincclle. !!!	CADMIUM	508,5 479,9	!!! !! Étaincclle.	PALLADIUM	554,7 529,4 516,2	Étaincclle.
MANGANÈSE	601,8 482,3 478,3 478,2 475,5	!!! Triple dans l'étaincclle. !!! Étaincclle. id. id.	COUVRE	521,7 513,5 521,7	!!! (Étaincclle avec bouteille de Leyde dans les solutions. !!!	MERCURE	578,9 576,8 516,0 433,7	Étaincclle en solutions ou sur le métal.
FER	532,6 526,7 523,1 495,9 492,3	!!! Étaincclle. !!! !!! ! et !!	BISMUTH	527,0 520,8 514,4 512,4 472,2	!!! Étaincclle avec bouteille de Leyde. !!! !!! !!!	OR	627,8 583,6 479,3	Étaincclle. !!! Forte étaincclle.
COBALT	635,3 634,0 626,5 486,8	!!! Étaincclle. !!! id. !!! id. !!! id.	PLOMB	500,3 405,6	!!! Étaincclle dans l'azotate. !!!	PLATINE	547,6 530,2 505,9	Étaincclle.
			THALLIUM	534,9	!!!	ÉTAIN	563,1 452,6	Fortes étaincclles.

mées en millièmes de millimètre : par exemple, $\lambda = 546,4$ veut dire longueur d'onde de 546 millièmes de millimètre et 4 dixièmes. Nous n'indiquons dans ce tableau que les raies vives et très vives : le signe ! veut dire *raie vive*, le signe !!!, *raie très vive* (!).

Lorsqu'on n'indique pas la nécessité de l'emploi de l'étincelle d'induction, c'est que la raie en question est bien visible dans la flamme du bec de Bunsen.

Avec ce tableau, et la courbe dressée d'avance comme il a été dit ci-dessus, et pour chaque spectroscope, l'on pourra déterminer les longueurs d'ondes des principales raies observées et en déduire, d'après les Tables, la nature du métal auquel elles correspondent.

La méthode d'analyse spectrale joint à son exactitude une sensibilité exquise qui fait reconnaître avec certitude les moindres *traces* de métaux. Le spectroscope permet de déceler 3 dix-millionièmes de milligramme de sodium ; 9 dix-millionièmes de milligramme de lithium ; 1 cent-millième de milligramme de calcium ; 1 millième de milligramme de potassium ; 2 centièmes de milligramme de thallium, etc.

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE ET PHYSIOLOGIQUE DES MÉTAUX

La détermination de la nature d'un métal est toujours possible par l'une des méthodes d'analyse qui viennent d'être exposées, analyse chimique ordinaire ou analyse spectrale, lorsque ce métal est à l'état de sel soluble ou insoluble, pur ou mélangé à des matières minérales diverses. Mais il peut arriver, et c'est le cas à peu près constant en toxicologie, et souvent en physiologie, que le métal qu'il importe de caractériser soit combiné ou mélangé intimement, et à dose très faible, aux substances organiques des tissus et des diverses excrétiens. Dans ces cas, il est généralement impossible de le reconnaître avant de l'avoir isolé de la matière animale ou végétale étrangère au sein de laquelle il est dissimulé et comme perdu. Pour le reconnaître et le doser, il faut le séparer d'abord complètement de toute matière organique.

J'ai donné ailleurs (p. 314) une méthode générale qui permet de retrouver sans perte tous les métaux. Je ne la rappelle ici que sommairement. Elle consiste, en principe, à calciner la matière suspecte avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique ; après boursoufflement et dessiccation de la masse, à ajouter encore une ou deux fois un peu d'acide azotique fumant, à calciner jusqu'à ce que le résidu carboné commence à se détacher de lui-même du fond de la capsule de porcelaine. Le charbon ainsi obtenu, charbon friable, peu abondant, est épuisé par de l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique. La

(¹) Ces nombres sont extraits de l'*Agenda du chimiste pour 1886*.

liqueur qui filtre contient tout l'arsenic ainsi que les métaux alcalins, leurs phosphates solubles, et quelque peu des sels alcalino-terreux. Dans le charbon lavé restent une grande partie des matières minérales, à l'état de phosphates de chaux et de magnésie, et la totalité des métaux toxiques : plomb, cuivre, mercure, argent, etc. C'est là un fait d'expérience que j'ai observé et contrôlé en particulier pour le cuivre, le plomb et l'étain.

Les liqueurs de lavage de ce charbon étant évaporées et calcinées à faible température, *sans jamais dépasser le rouge à peine naissant*, laissent pour résidu les matières minérales plus haut énumérées. J'ai dit (p. 314) comment on s'y prend lorsqu'il s'agit de rechercher dans la liqueur ou le résidu charbonneux l'arsenic et l'antimoine.

Quant au charbon lavé qui peut contenir la plupart des métaux toxiques, on l'additionne de son poids de sulfate acide de potassium, on ajoute un grand excès d'acide sulfurique pur et concentré, et l'on chauffe le tout dans une capsule de porcelaine à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Par un chauffage soutenu, et par addition, s'il est nécessaire, de nouvel acide sulfurique, tout le charbon s'oxyde, et la liqueur s'éclaircit, quelquefois au bout de plusieurs jours et devient complètement incolore. Au besoin on projette dans la capsule quelque peu de nitrate de potasse pur pour hâter la fin de l'opération.

La liqueur refroidie se prend généralement en masse. Elle contient tous les métaux à l'état de sulfates. On ajoute de l'eau distillée chaude, et sans *filtration préalable*, on soumet le mélange de sels à l'électrolyse en se servant d'une pile de quatre éléments Bunsen. Tous les métaux proprement dits se précipitent bientôt sur la lame de platine placée au pôle négatif (*Riche ; G. Pouchet*).

Au moyen d'acide nitrique, on redissout sur la lame même les substances métalliques ainsi précipitées, on évapore la liqueur, et dans celle-ci on détermine et dose par les procédés habituels les divers métaux qu'elle contient.

TRENTE ET UNIÈME LEÇON

CLASSIFICATION DES MÉTAUX. — GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ALCALINS.
LE SODIUM

CLASSIFICATION DES MÉTAUX

L'aptitude à former des combinaisons basiques plus ou moins propres à saturer les acides étant la caractéristique fondamentale et spécifique des métaux, cette propriété doit servir de base à leur classification. Or il est remarquable d'observer que l'aptitude des métaux à donner des bases stables et propres à neutraliser les acides est à peu près en raison inverse de leur densité.

Si l'on jette, en effet, les yeux sur la colonne de densités du Tableau (p. 374), et si l'on fait abstraction de l'antimoine et de l'étain qui doivent être considérés comme des métalloïdes, on voit qu'à une ou deux exceptions près, les métaux rangés d'après l'ordre croissant de leurs densités le sont en même temps suivant l'ordre décroissant de leur affinité pour l'oxygène, c'est-à-dire de la stabilité de leurs oxydes ou de l'aptitude de ces oxydes à saturer plus ou moins complètement les acides.

Les considérations chimiques et physiques viennent donc se prêter un mutuel appui pour nous faire classer les métaux à la fois suivant l'ordre croissant de leurs densités ou suivant leur affinité décroissante pour l'oxygène et pour les métalloïdes halogènes.

Il ne reste plus, en appliquant ces principes de classification rationnelle, qu'à distinguer les *groupes naturels*, ou *familles* de métaux, en réunissant ceux qui présentent entre eux le plus d'analogies, tenant compte à la fois de leurs propriétés générales, des types de leurs combinaisons binaires et salines, de la mesure de l'affinité de chaque métal pour l'oxygène libre ou combiné, enfin de l'isomorphisme des formes cristallines de leurs oxydes ou de leurs sels. En suivant cette voie rationnelle, analogue à celle que l'on suit généralement dans les autres sciences naturelles, nous retombons à peu près (sauf la subdivision de quelques-unes des anciennes familles de Thénard) sur la classification donnée par ce chimiste il y a soixante ans bientôt, et presque exactement aussi sur celle qui résulte de l'arrangement périodique des corps suivant les 10 familles naturelles dont nous avons donné le tableau (p. 38).

Le Tableau suivant expose la classification que nous adopterons. Elle suit l'ordre des densités croissantes des métaux, et de la stabilité décroissante des bases métalliques, elle-même en rapport avec les quantités de chaleur de plus en plus faibles que produisent les métaux en s'unissant à l'oxygène ou au chlore.

Classification des métaux en dix familles naturelles.

1 ^{re} FAMILLE <i>Métaux alcalins</i>	Métaux s'oxydant à l'air sec. Décomposent l'eau à froid.	Oxydes et sulfures solubles. Carbonates solubles.	DENSITÉ de 0,6 à 1,8	LITHIUM SODIUM POTASSIUM RUBIDIUM CÉSURIUM
2 ^{de} FAMILLE <i>Métaux alcalino-terreux</i>	Métaux ne s'oxydant pas à froid ou à 100°. Décomposent l'eau à froid.	Oxydes et sulfures souvent solubles. Carbonates insolubles.	DENSITÉ de 1,5 à ...	CALCIUM STRONTIUM BARYUM CÉSIUM
3 ^e FAMILLE <i>Métaux magnésioïdes</i>	Métaux inoxydables à froid. Brûlent rapidement dans l'air au rouge. Décomposent l'eau à 100° ou un peu au-dessus.	Ne donnent pas de sesquioxides.	DENSITÉ de 1,75 à 8,6	MAGNÉSIUM ZINC CADMIUM GLUCINIUM
4 ^e FAMILLE <i>Métaux aluminoides</i>	Métaux inoxydables à froid ou à chaud. Oxydes irréductibles directement par la chaleur. Métaux ne décomposent pas l'eau au rouge.	Oxydes irréductibles au rouge par l'hydrogène ou le charbon.	DENSITÉ de 2,5 à 7,2	ALUMINIUM GALLIUM INDIUM Yttrium Erbium Thallium Holmium Gadolinium Cérium Lanthane Didyme Samarium Terbium Scandium Thorium
5 ^e FAMILLE <i>Métaux de la famille du fer</i>	Métaux décomposant l'eau au rouge ou à froid, ou présence des acides. S'oxydent à l'air aux temps rares élevés. Oxydes réducibles au rouge par C et H.	Métaux généralement magnétiques.	DENSITÉ de 7,0 à 9,5	CHROME MANGANÈSE FER COBALT NICKEL
6 ^e FAMILLE <i>Métaux de la famille du cuivre</i>	Métaux ne décomposant l'eau qu'au rouge blanc. Ne la décomposent pas en présence des acides étendus.	Sulfures précipités par H ₂ S en liquores acides. Oxydes irréductibles par la chaleur.	DENSITÉ de 8,5 à 11,5	PLOMB THALLIUM <i>Cu</i>
7 ^e FAMILLE <i>Métaux de la famille de l'argent</i>	Métaux ne décomposant l'eau ni par la chaleur, ni par les acides. S'oxydent directement par l'action des acides très oxygénés.	Oxydes partiellement ou totalement réducibles par la chaleur.	DENSITÉ de 8,9 à 15,6	ÉTAIN MERCURE ARGENT
8 ^e FAMILLE <i>Métaux or, platine, iridium</i>	Métaux ne décomposant l'eau sous aucune influence (?). Incapables d'emprunter directement dans l'oxygène aux acides suroxygénés.	Oxydes réducibles à chaud et sublimes.	DENSITÉ de 12,1 à 22,5	PALLADIUM PLATINE IRIDIUM RHUTHÈME OSMIUM RUIDIUM Or
9 ^e FAMILLE <i>Métaux métalloïdiques (Valences paires)</i>	Métaux métalloïdiques ne donnant que des oxydes imparfaitement sublimes, à sels dissoutables, ou des acides très stables.	Métaux tétravalents et hexavalents.	DENSITÉ de 4,15 à 22,5	TITANE ZIRCONIUM ÉTAIN MOLYBDÈNE TUNGSTÈNE URANIUM
10 ^e FAMILLE <i>Métaux métalloïdiques (Valences impaires)</i>	Métaux métalloïdiques à oxydes imparfaitement sublimes, dominant des sels dissoutables, et des acides très stables.	Métaux pentavalents.	DENSITÉ de 5,5 à 9,8	ANTIMOINE BISMUTHIUM

(*) Le palladium seul s'oxyde à l'air légèrement et sous l'influence des acides suroxygénés.

MÉTAUX ALCALINS

GÉNÉRALITÉS

Les métaux alcalins sont ceux dont les hydrates, sulfures et *carbonates* sont solubles dans l'eau et bleuissent fortement la teinture de tournesol. Cette famille comprend : le *sodium*, le *potassium*, le *rubidium*, le *césium* et le *lithium*.

Nous en séparons le *thallium* qui, par sa densité, le peu de solubilité de ses chlorures et iodures, l'insolubilité de ses sulfures, sa précipitation par le zinc, etc., ressemble surtout au plomb par la plupart de ses propriétés, par la solubilité et l'isomorphisme de ses sels, l'alcalinité de son oxyde et de son carbonate. Ce dernier caractère, l'*alcalinité*, sur lequel on a surtout insisté pour rapprocher le thallium des métaux alcalins, n'est que de second ordre, car il est à des degrés divers partagé par les oxydes alcalino-terreux, l'hydrate de plomb, l'oxyde d'argent et même un peu par l'alumine et l'oxyde mercurique.

Nous plaçons le lithium dans cette famille, comme on le fait d'ordinaire ; mais la faible solubilité de son carbonate et de son phosphate et le peu d'altérabilité à l'air de ce métal, en font le terme de passage des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux.

C'est Margraff qui, vers 1750, distingua clairement les deux terres alcalines principales : la *potasse* ou *alcali fixe végétal* et la *soude* ou *alcali fixe minéral*. Le troisième alcali, l'*alcali volatil*, alors déjà connu, n'était autre que le carbonate d'ammoniaque.

Lavoisier soupçonna le premier la présence des métaux dans les alcalis et les terres alcalines ; mais ce ne fut qu'en 1807 que Humphry Davy découvrit les métaux alcalins eux-mêmes en soumettant la potasse et la soude caustiques solides à l'action d'une forte pile électrique ⁽¹⁾. La lithine fut extraite de la *pétalite* en 1817 par Arfvedson. Enfin, les sels de césium, puis de rubidium, furent découverts par Bunsen en 1860 et 1861, grâce à la spectroscopie qu'il venait d'inventer.

Origine des métaux alcalins. — L'analogie de propriétés des métaux alcalins et l'isomorphisme de plusieurs de leurs combinaisons, expliquent pourquoi ces métaux se retrouvent généralement réunis dans les mêmes gisements, les mêmes roches, les mêmes eaux minérales. Le sodium, le potassium, le lithium, le rubidium, le césium, pour les citer par ordre croissant de rareté, s'accompagnent donc, en général, les uns les autres, mais non pas nécessairement.

(1) En voyant pour la première fois apparaître le potassium qu'il venait d'obtenir, H. Davy fut pris d'une telle joie qu'il se mit à danser et chanter dans son laboratoire et resta plusieurs jours dans un état d'exaltation extrême.

On les rencontre souvent et très abondamment, à l'état de chlorures. Celui de sodium forme des gisements puissants dans les terrains permien et triasiques : ils proviennent de l'évaporation de bassins d'eaux salées ayant communiqué longtemps avec la mer et dont l'eau s'est généralement évaporée à une température qui s'éloignait peu de 100 degrés. Le sel marin qui s'y est déposé petit à petit est donc accompagné de tous les autres sels de l'eau de mer, en particulier de sels de potassium, de magnésium, de calcium, à l'état de chlorures et de sulfates. C'est ce qu'on a constaté, par exemple, dans les célèbres mines de Stassfurth, où se superposent au banc principal, formé de sel gemme, des couches de chlorure double de potassium et de magnésium (*carналite*), de chlorure de potassium (*sylvine*), et de sulfate double de potassium et de magnésium, couches surmontées elles-mêmes d'un banc puissant de sulfate de chaux anhydre (*anhydrite*). Ce sont là les sels mêmes que l'on obtient lorsqu'on évapore au soleil, ou à chaud, les eaux des océans, réservoir principal des sels alcalins solubles.

Les métaux alcalins des eaux minérales salées proviennent du lavage des dépôts de sel gemme enfouis dans le sol. Ici encore les sels de soude sont abondants et ceux de potasse relativement rares.

Les roches cristallines, en particulier celles qui, telles que les granits, contiennent des feldspaths et des micas, constituent aussi une abondante source de métaux alcalins. Mais, par une sorte de compensation, c'est ici la potasse qui devient relativement commune (*Feldspath orthose, micas, etc.*), et la soude qui est rare (*Feldspath albite, oligoclase, sodalite*). C'est à ces minéraux que les terres arables ont emprunté leurs alcalis, en particulier l'alcali fertilisant, la potasse, qu'elles tiennent en réserve en quantité quelquefois très abondante.

Le lithium est aussi très diffusé sur le globe. On l'a signalé dans l'eau de mer, et dans beaucoup d'eaux minérales, entre autres dans celles de l'Auvergne. Un grand nombre de micas et de feldspaths en contiennent de petites quantités : du *lépidolithe*, mica rose très abondant en Bohême, on peut extraire près de 5 pour 100 d'oxyde de lithium. Ce métal se rencontre aussi dans le sol et dans une foule de végétaux qui l'y puisent, mais, quoique assez répandu, il est toujours en minimes proportions relatives.

Enfin le rubidium et le césium accompagnent souvent le lithium dans les roches ou les eaux minérales. Le césium et le lithium se trouvent réunis dans le *lépidolithe*, la *pétalite* d'Utö. La *triphylline* renferme du lithium et du rubidium. Les eaux de Mont-Dore, Vichy, Bourbonne, contiennent à la fois le lithium, le rubidium et le césium, tandis que les eaux mères de l'Océan, celles des salines du Midi et de l'Est, qui renferment du lithium, n'ont ni rubidium, ni césium.

D'après M. Grandeau, chaque végétal assimile certains alcalis à l'exclusion de tels ou tels autres : la betterave prend au sol le potassium, le rubidium et le sodium, et laisse le césium et le lithium ; le tabac s'empare du lithium et du potassium et repousse le sodium ; le colza se charge de potassium et même de sodium, mais non de lithium et de rubidium.

Un phénomène qui par quelques points rappelle cette singulière sélection se produit dans nos cellules animales, riches en potasse quoique se nourrissant au sein d'un plasma qui contient plus particulièrement des sels de soude.

Caractères des métaux alcalins.

Ces métaux sont tous très légers : leur densité varie de 0,59 à 1,5. Ils sont blancs, mous ou très mous. La volatilité des métaux alcalins augmente avec leur poids atomique. Ils sont caractérisés chacun par un petit nombre de raies spectrales très brillantes.

Tous ces métaux sont fort oxydables et, sauf le lithium qui ne s'oxyde qu'au rouge, très altérables à l'air. Cette altérabilité est en raison inverse de leur poids atomique.

Ils forment en s'oxydant des bases solubles aptes à saturer les acides les plus énergiques et à donner des sels neutres au goût et au tournesol. Avec l'eau, ces bases forment des hydrates solubles qui bleuissent fortement le tournesol. Leurs sulfures sont également très solubles.

Les combinaisons des éléments halogènes, *chlore, brome, iode*, avec ces métaux se produisent avec haute élévation de température (*Tableau*, p. 371) ; il en résulte des sels saturés et neutres. Ils contiennent toujours un seul atome de métal pour un atome de ces métalloïdes.

Les métaux alcalins décomposent tous l'eau à froid.

Les combinaisons des métaux alcalins, à l'exception de celle du sodium dont l'action est nulle ou presque nulle, agissent sur l'économie comme des toxiques. Ils provoquent l'inertie motrice des muscles sans contracture. Le cœur s'arrête en diastole. Cet effet est plus marqué avec le lithium qu'avec le potassium dans la proportion de 10 à 7.

LE SODIUM

Ainsi qu'on l'a dit, les sels de sodium sont fort répandus dans la nature ; l'eau des mers est une source inépuisable de chlorure sodique. Le carbonate de sodium existe dans beaucoup d'eaux minérales alcalines ; le sulfate et le borate se trouvent dans quelques eaux de sources et dans un petit nombre de lacs de l'Inde ou de l'Amérique : le borax cristallisé forme des couches ou rognons dans diverses contrées de l'Inde, de

la Perse, de l'Amérique, etc. L'azotate se rencontre en bancs puissants au Pérou et au Chili. Les sels de soude existent dans les cendres de tous les végétaux marins.

C'est presque toujours au sel marin ou au sel gemme que l'on recourt pour préparer le sodium et tous ses dérivés.

Le sodium fut pour la première fois extrait, en 1807, par Humphry Davy en électrolysant la soude caustique à l'aide d'une très forte pile. Quelques années après, Gay-Lussac et Thénard parvinrent à l'obtenir en réduisant la soude caustique par le fer porté au rouge blanc. Mais le procédé actuellement employé consiste à décomposer à une haute température le carbonate sodique par du charbon. Cette méthode a subi diverses transformations successives jusques à H. Sainte-Claire Deville.

Préparation industrielle du sodium. — On introduit dans des cylindres ou des cornues en fer forgé, revêtus d'un lut réfractaire (fig. 187), un mélange intime de :

<i>Carbonate de sodium sec.</i>	30 parties.
<i>Houille à longue flamme.</i>	13 —
<i>Craie.</i>	5 —

Le cylindre C qui contient ce mélange est porté à la température de 1500 degrés dans un four en briques ; lorsque la flamme jaune du sodium commence à paraître à l'extrémité du tube de fer, on adapte à l'appareil un récipient R spécial, sorte de boîte aplatie verticale, fermée sur trois des côtés de sa tranche, mais ouverte en avant ; les gaz enflammés

s'échappent par le haut de l'ouverture de ce récipient, la vapeur de sodium se condense et coule par le bas dans du pétrole. Un kilogramme du mélange ci-dessus donne 280 grammes de sodium brut.

On le purifie en le fondant sous l'huile de schiste, le coulant dans des lingotières, et le conservant en vases bien clos.

On le purifie en le fondant sous l'huile de schiste, le coulant dans des lingotières, et le conservant en vases bien clos.

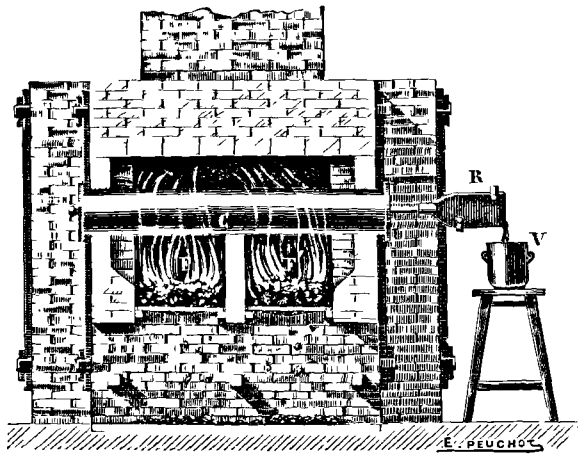
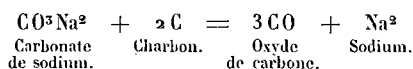
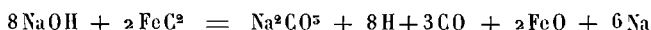


Fig. 187. — Préparation industrielle du sodium.

La réaction qui produit ce métal s'explique par la formule suivante :



Aujourd'hui on prépare le sodium en fondant avec de la soude caustique un mélange de carbone et de fer dans la proportion C²Fe, mélange obtenu en réduisant au rouge de l'oxyde de fer par du brai en excès. En portant le tout au rouge vif, le sodium distille :



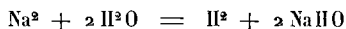
On peut préparer de même le potassium. (*Castner.*)

Propriétés du sodium. — C'est un métal mou, couleur blanc d'argent, fusible à 96°. Il peut cristalliser en octaèdres quadratiques. La lumière qui tombe sur les facettes de ces cristaux devient rougeâtre après plusieurs réflexions. Le sodium bout au rouge vif; sa vapeur est incolore. Sa chaleur spécifique est de 0,2934. Sa densité est de 0,972 à 15 degrés.

Exposé à l'air ordinaire, il se couvre d'un voile léger de soude, grâce à l'humidité ambiante; mais il se conserve assez bien dans l'air sec. On peut le chauffer presque au rouge sans qu'il s'enflamme. Il brûle avec une lumière jaune. A cette lumière simple, l'orangé et le jaune paraissent blancs, le rouge ocre, le vert et le bleu semblent noirs.

Le sodium absorbe l'hydrogène au-dessus de 300 degrés et donne un hydruure Na⁴H², mou, blanc d'argent, dissociable. (*Troost et Hautefeuille.*) En brûlant vivement dans l'oxygène sec, le sodium donne les deux oxydes Na²O et Na²O².

Jeté dans l'eau, il la décompose en tournoyant à sa surface : il en dégage activement l'hydrogène et passe à l'état d'hydrate de soude, mais sans s'enflammer. L'équation de cette réaction est la suivante :



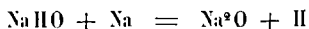
Il s'unit assez vivement au chlore; mais on peut le conserver, et même le chauffer jusqu'à 200 degrés, dans le brome, sans qu'il subisse autre chose qu'une attaque très superficielle.

Le sodium est d'un emploi constant dans les laboratoires. Il permet de préparer le bore, le silicium, le glucinium, et de réaliser une foule de réactions organiques. Dans l'industrie, on l'emploie surtout pour fabriquer l'aluminium.

OXYDES ET HYDRATE DE SODIUM

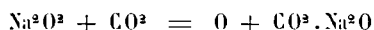
Oxydes. — On connaît avec certitude les deux oxydes de sodium Na²O et Na²O². Le premier s'obtient, dit-on, lorsqu'on chauffe le métal

dans l'air sec, ou lorsqu'on fait réagir le sodium sur son propre hydrate :



C'est un corps gris, avide d'eau qui le transforme en hydrate de soude. Je ne connais pas d'analyse de ce corps théorique.

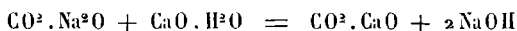
Le second oxyde Na^2O^2 prend naissance lorsqu'on chauffe le sodium dans l'oxygène sec en excès. Cet oxyde est blanc ; il forme les hydrates cristallisés $\text{Na}^2\text{O}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Na}^2\text{O}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Il s'unit à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique pour donner du carbonate de soude, en dégageant de l'oxygène dans le second cas.



Hydrate de sodium ou soude caustique. — On peut préparer l'hydrate de sodium par l'action de l'hydrate de chaux sur le sulfate de soude, ou bien en faisant réagir un mélange de litharge et de chaux sur le sel marin ; mais plus généralement on recourt à la décomposition du carbonate de sodium par la chaux caustique.

Dans une bassine de cuivre ou d'argent on place 3 parties de carbonate sodique cristallisé et 15 parties d'eau, on porte à l'ébullition et l'on ajoute peu à peu à cette solution chaude un lait de chaux formé de 1 partie de chaux caustique délayée dans 3 parties d'eau. On entretient l'ébullition jusqu'à ce qu'une prise de la liqueur, décantée dans un verre et un peu étendue, ne trouble plus l'eau de chaux, ce qui indique que tout le carbonate sodique a été décomposé. On couvre alors la capsule, on laisse déposer la liqueur ; on siphonne ensuite le liquide clair (*lessive des savonniers*) et on l'évapore rapidement dans une bassine d'argent ou de fer tant qu'il y a de l'eau vaporisable et jusqu'à ce que l'hydrate de soude reste en fusion tranquille. On coule en plaques la matière fondue sur un plateau d'argent ou de fonte polie, et dès quelle est suffisamment refroidie, on la concasse en fragments que l'on conserve dans des flacons secs bien bouchés.

La réaction qui transforme ainsi le carbonate de soude en soude caustique, ou *hydrate de soude*, est la suivante :



A l'état sec et après avoir été fondu, cet hydrate se présente sous la forme d'une substance blanche, dure, d'une densité égale à 2,0. Elle est dissociable au rouge blanc ; très soluble dans l'eau qui en dissout 60 parties à 18°. La lessive ordinaire de soude marque 36 degrés Baumé, répondant à la densité 1,334.

L'hydrate de soude sec attire l'eau et l'acide carbonique de l'air ; il

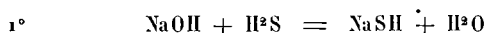
se liquéfie d'abord, puis se transforme en carbonate de soude solide et effleuri. Il est très caustique, corrode la peau et dissout les tissus à la façon de la potasse.

La soude est surtout employée dans la fabrication des savons durs (1).

SULFURES DE SODIUM

On connaît un sulfure de sodium Na^2S , un hydrosulfure ou sulfhydrate NaHS et des polysulfures dont le principal répond à la composition Na^2S^4 .

Sulfure Na^2S . — On peut l'obtenir en réduisant au rouge le sulfate sodique par le charbon ou l'hydrogène. Mais on le prépare plus souvent en saturant une certaine quantité de soude caustique par l'hydrogène sulfuré, puis ajoutant à la solution du sulfhydrate qui s'est formé une dose de soude égale à la première :



Le sulfure Na^2S cristallise en octaèdres et prismes quadratiques de saveur à la fois hépatique, alcaline et amère, très solubles même dans l'alcool. Ce sulfure sodique existe dans les eaux minérales sulfureuses. Ses solutions sont un peu moins altérables que celles du sel de potasse correspondant. Le sulfure Na^2S se dissocie partiellement dans l'eau et passe à l'état de sulfhydrate et de soude libre.

Sulfhydrate NaHS . — Il s'obtient en faisant passer à reflux un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de soude caustique. Sa solution est incolore et fournit des cristaux déliquescents, très oxydables à l'air.

Ces deux sulfures sont employés pour la préparation des eaux sulfureuses artificielles. Ils sont très vénéneux.

Le foie de soufre sodique, rarement ordonné en médecine, s'obtient en fondant au creuset : soufre, 10 parties, carbonate de soude sec 14 p.

CHLORURE, BROMURE ET IODURE DE SODIUM

Chlorure de sodium. — Le sel marin, sel gemme, sel de cuisine, est très abondamment répandu. Nous avons dit que ses deux principales origines sont l'eau des mers, qui en contient environ 27 à 29 grammes par litre, et les mines de sel gemme, dont les plus importantes sont celle de Wieliczka en Pologne, de Stassfurth près de Mag-

(1) La soude, comme la potasse, contient souvent des azotites et des azotates. On les détruit en la faisant bouillir avec du zinc grenailé. Mais ce métal entre un peu en combinaison avec l'alcali.

debourg (Saxe prussienne), de Cardoña en Espagne, de Vic et Dieuze en Alsace-Lorraine, de Dombasle et de Dax en France, de Bex en Suisse. A Wielickza la couche de sel a 360 mètres d'épaisseur environ. Elle règne sur une longueur connue de 200 lieues, et a 33 000 kilomètres carrés de surface. On y a creusé des rues, des carrefours, et bâti des églises. A Stassfurth on a percé le sel gemme sur une profondeur de 216 mètres sans atteindre le fond de la couche. Les mines de Kalusz (Carpathes) sont analogues à celles de Stassfurth.

Extraction du sel marin. — L'extraction du sel de l'eau des mers se fait en France dans les *marais salants*, vastes bassins plats disposés sur les côtes de l'Océan ou de la Méditerranée. L'eau circule d'un bassin à l'autre, s'évapore, se concentre, dépose peu à peu ses divers sels et finit par laisser cristalliser son chlorure de sodium.

L'eau de mer présente en moyenne la composition suivante par kilogramme :

Eau	965 ^{gr} ,05
Chlorure de sodium	27,00
— de potassium	0,70
— de magnésium	3,60
Sulfate de magnésie	2,30
— de chaux	1,40
Carbonate de chaux	0,03
Bromure de potassium	0,05
Bromure de magnésium	0,02
Matières organiques	traces.
	1000 ^{gr} ,00

Soumises à l'évaporation dans les marais salants, ces eaux laissent déposer d'abord leur carbonate de chaux, souvent coloré par un peu de peroxyde de fer ou des organismes spéciaux. En se concentrant ainsi au soleil, elles développent leurs conferves, algues et microbes, qui meurent ensuite et se déposent dès que les eaux salées arrivent à marquer 5 à 6 degrés B^e. C'est là, pour les sauniers et les habitants des marais salants, la principale cause d'insalubrité et de fièvres périodiques. Arrivées à cet état, on fait passer les eaux dans de nouveaux bassins où elles se concentrent jusqu'à 18 degrés B^e. Elles y perdent, sous forme de gypse $\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$, la majeure partie de leur sulfate de chaux : lorsqu'elles marquent 25° B^e, elles n'en contiennent plus qu'une trace. A ce degré de concentration, elles tiennent en dissolution environ 250 grammes de sel marin par litre. On les dirige alors dans de nouveaux bassins, dont le fond est damé et dressé avec le plus grand soin, et qu'on nomme *tables salantes*. Les eaux y ont de 6 à 10 centimètres seulement de profondeur, le sel s'y dépose en cristaux d'abord

transparents, puis mats. On n'y pousse pas la concentration au delà de 30 degrés B^e, sinon il se déposerait des sels magnésiens. On évacue donc les *eaux mères* et on les remplace par de nouvelles eaux déjà concentrées à 25 degrés qu'on laisse de nouveau cristalliser sur les mêmes tables salantes où elles déposent à leur tour leur chlorure de sodium.

Lorsque l'épaisseur de sel est devenue suffisante, on le recueille au râteau, on le met en petits tas sur les tables salantes mêmes, enfin on l'amoncèle en gros prismes triangulaires allongés qui portent le nom de *camelles*. L'eau des pluies soumet ce sel à un lavage qui en extrait peu à peu les dernières eaux mères, en particulier le chlorure de magnésium qui le rendrait déliquescant. Il est alors prêt pour la consommation. Il contient généralement dans cet état 95 pour 100 de chlorure sodique; 0,3 de chlorure de magnésium; 1,3 de sulfate de magnésie; 0,90 de sulfate de chaux et 2 à 2,4 d'eau hygrométrique.

Quant aux *eaux mères* concentrées à 30 degrés B^e que l'on écoule après la cristallisation du sel marin, elles sont rejetées à la mer, ou bien exploitées pour en extraire les sels magnésiens et potassiques, ainsi que le brome. Ces eaux mères contiennent environ pour 100 parties :

Chlorure de magnésium.	18,5
— de potassium	1,5
Bromure de potassium	0,1
Chlorure de sodium	4,6
Sulfate de magnésie.	3,0

Nous reviendrons sur leur exploitation.

Les *eaux des sources* salées sont généralement concentrées, d'abord par évaporation préalable à l'air libre, dans les *bâtiments de graduation* (fig. 188), véritables murailles formées de fagots superposés au haut desquelles l'eau est amenée par des pompes, et d'où elle s'écoule en nappes qui la divisent à l'infini à travers les mille fissures des branchages où les vents l'évaporent. On complète ensuite leur concentration à feu nu dans les bassines de tôle, ou mieux dans de grands et larges bacs de bois dont le fond reçoit un serpentín de plomb où circule la vapeur.

Les mines de sel gemme fournissent aussi du chlorure de sodium cristallisé; mais il est rarement assez pur pour servir directement aux usages domestiques. Le plus souvent il est entremêlé de cristaux ou de minces couches d'*anhydrite* (sulfate de chaux anhydre) et d'un peu d'argile. On l'exploite généralement par dissolution. Des pompes amènent au dehors ces solutions concentrées que l'on évapore et dont on fait recristalliser le sel qui arrive ainsi à un état de pureté convenable pour l'alimentation.

Propriétés. — Le chlorure de sodium cristallise en cubes. Souvent ses cristaux s'accolent symétriquement par leurs arêtes et forment

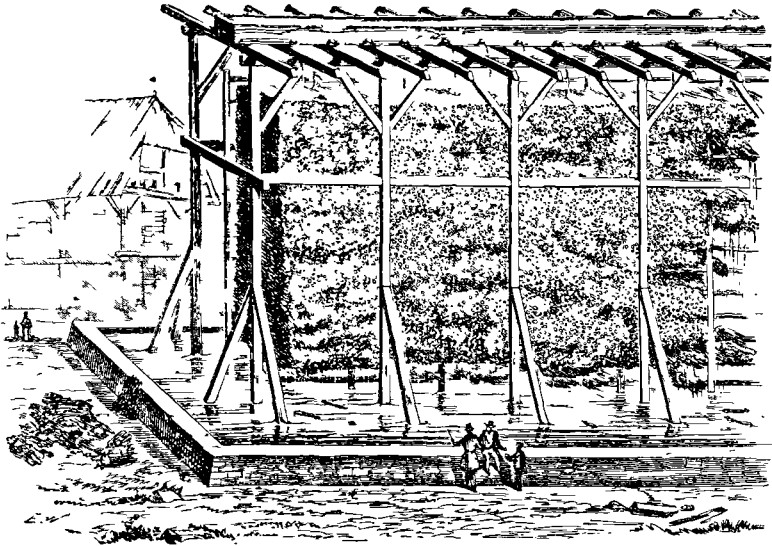


Fig. 188. — Bâtiment de graduation.

des pyramides quadrangulaires creusées en *trémies* (fig. 189). Le sel marin cristallise à l'état anhydre. Vers -12 degrés on obtient l'hydrate défini $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La densité des cristaux ordinaires de sel marin est de 2,15. Quoique anhydres, ils contiennent une minime quantité d'eau d'interposition qui les fait *décrépiter* vivement lorsqu'on les jette sur des charbons ardents.

Le chlorure de sodium fond au rouge, et se solidifie ensuite par refroidissement en une masse cristalline. Au rouge vif il se volatilise, surtout s'il est entraîné par la vapeur d'eau.

Il n'est pas déliquescent, à moins qu'il ne contienne, comme le *sel gris*, quelques traces de chlorure de magnésium. Il se dissout un peu dans l'alcool aqueux. 100 parties d'eau dissolvent 26 p. de sel marin, à 15 degrés, et 29 à l'ébullition. L'eau chargée de ce sel bout à 108° et ne se congèle qu'à -21° en donnant de la glace presque pure. L'acide chlorhydrique précipite presque tout le sel de ces solutions.

Sous l'influence de l'argile ou de la silice, le sel se décompose au rouge en donnant de l'acide chlorhydrique et des silicates. L'on a :

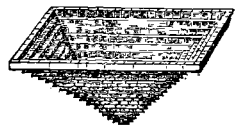
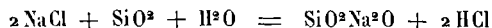


Fig. 189.
Trémie de sel marin.

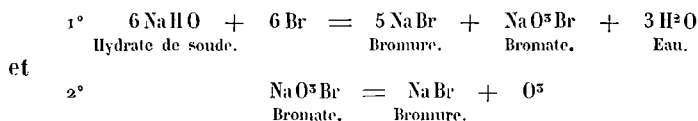
Lorsqu'on emploie l'argile, on obtient un silicate double de sodium et d'aluminium, une sorte de feldspath. Depuis un temps immémorial on utilise cette réaction pour le vernissage des poteries communes : il suffit de jeter le sel à poignées dans le four où cuisent les objets de terre; le sel se volatilise et va silicater les surfaces à vernir.

Le chlorure sodique se décompose par le bicarbonate d'ammonium en solution concentrée et donne ainsi du bicarbonate de sodium peu soluble. C'est sur cette réaction qu'est fondée la fabrication de la soude par la méthode Schlœsing-Roland.

Le sel marin est fort employé, comme on sait, dans l'économie domestique. On le donne au bétail qu'on engraisse. Il sert à fabriquer la soude et le carbonate de soude, et à obtenir l'acide chlorhydrique et le chlore.

Sa présence dans l'air atmosphérique rend cet air plus excitant, plus tonique, surtout au bord de la mer où il est plus abondant.

Bromure de sodium. — Ce sel se prépare en saturant par du brome une solution d'hydrate de soude, évaporant la liqueur, puis calcinant le résidu pour détruire l'hypobromite et le bromate qui se sont formés :



On reprend le résidu par l'eau et on le fait cristalliser à une température supérieure à 30 degrés. Il est alors anhydre et cubique. Au-dessous de — 10 degrés il se forme l'hydrate $\text{NaBr}, 2\text{H}^{\circ}\text{O}$.

Il est très soluble dans l'eau (poids pour poids environ de 15 à 60 degrés); il se dissout aussi dans l'alcool. On doit, pour les usages de la médecine, le préférer au bromure de potassium correspondant.

Iodure de sodium. — Il est contenu en petite proportion dans les eaux mères des sodes de varechs et dans celles du nitre du Chili.

On le prépare comme le bromure en remplaçant le brome par l'iode. Évaporé au-dessus de 50 degrés, il donne des cristaux anhydres, cubiques; au-dessous, il cristallise en tables hexagonales à 2 molécules d'eau, $\text{NaI}, 2\text{H}^{\circ}\text{O}$, efflorescents à l'air sec, déliquescents à l'air humide.

À 14 degrés l'eau dissout 173 parties de ce sel. L'alcool est aussi un assez bon dissolvant de l'iodure de sodium. Il se décompose lentement à l'air en iode et carbonate sodique.

CARBONATES DE SODIUM

Carbonate neutre. — Le carbonate neutre de sodium nous venait autrefois d'Espagne et du midi de la France (*soude de varechs, soude*

d'Alicante); on le préparait en calcinant les *soudes* ou *salicornes*, plantes du genre *salsola*, *chenopodium*, *atriplex*, etc., qui croissent sur le littoral. Mais Dubamel du Monceau ayant montré en 1736 que le sel marin renferme la même *base* que la soude de varechs, on se mit à l'œuvre, et, vers 1789, Nicolas Leblanc, chirurgien du duc d'Orléans, résolut complètement l'important problème de la fabrication de la soude au moyen du sel ordinaire. Il construisit la première usine à soude artificielle à Saint-Denis près Paris.

Son procédé, encore employé aujourd'hui, consiste à transformer d'abord le chlorure de sodium en sulfate, puis à calciner le sulfate sodique avec du calcaire en poudre et du charbon. On mélange généralement :

<i>Sulfate de soude.</i>	100 parties.
<i>Calcaire.</i>	100 »
<i>Charbon de bois houille.</i>	55 »

On chauffe et brasse ce mélange dans des fours à réverbère de forme elliptique à voûte surbaissée (fig. 190); ou bien l'on emploie des fours

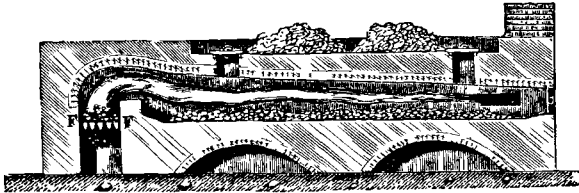
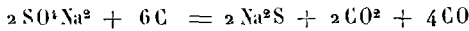
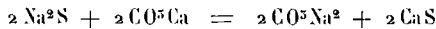


Fig. 190. — Four à soude.

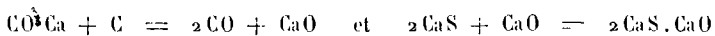
tournants qui dispensent du brassage. Le charbon réduit d'abord le sulfate de soude à l'état de sulfure de sodium :



A ce moment de la réaction on voit, grâce à la formation d'oxyde de carbone, de petites flammes bleues s'élever de la masse et brûler comme des chandelles, phénomène qui guide l'ouvrier chargé de l'opération. Le carbonate de chaux réagit ensuite sur le sulfure sodique qui s'est formé; il se fait du carbonate sodique et du sulfure de calcium :



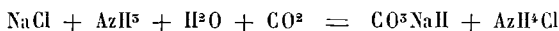
L'excès de carbonate calcique se décompose à son tour, sous l'influence du charbon en excès, et donne de l'oxyde de carbone et de la chaux qui forme de l'oxysulfure de calcium :



Grâce à l'excès de chaux, lorsqu'on reprend ensuite méthodiquement par l'eau froide le produit de la calcination, on ne dissout que le carbonate sodique, tandis que l'oxysulfure et le sulfure de calcium, fort peu solubles, restent indissous et forment les *marcs* ou *charrées de soude*. L'industrie utilise ces marcs pour en extraire le soufre.

La lessive de soude ainsi produite, marquant 20 à 30 degrés B°, est laissée au repos pour séparer un peu de sulfure de fer, puis concentrée à la température de 30 à 40 degrés, et mise à refroidir; il se dépose bientôt dans les bacs de très beaux cristaux de carbonate neutre.

Un autre procédé, dont le principe appartient à MM. Schloesing et Roland, mais qui a été rendu pratique surtout par MM. Solvay et Hanrèz, tend à se substituer aujourd'hui à celui de Leblanc. Il met en jeu des réactions très simples. Sur du sel marin en solution presque saturée, si l'on fait réagir du bicarbonate d'ammoniaque, ou ce qui revient au même, un mélange d'ammoniaque, d'eau et d'acide carbonique, il se fait par double décomposition du bicarbonate sodique, peu soluble, et du chlorure d'ammonium :



Le bicarbonate sodique ainsi produit est recueilli, séché, et calciné dans de grands fours en tôle où il perd son excès d'acide carbonique et finalement se transforme en carbonate neutre. Le chlorure d'ammonium des eaux mères du bicarbonate sodique est mis à bouillir avec de la chaux : il se fait du chlorure de calcium, et l'ammoniaque reproduite est condensée dans une nouvelle solution de sel marin où l'on fait arriver de l'acide carbonique. Il se refait de nouveau du bicarbonate sodique, etc., et l'on continue indéfiniment ce même cycle d'opérations en évitant toute perte d'ammoniaque.

Le carbonate neutre de soude (*sel de soude*, *cristaux de soude* du commerce) forme de gros prismes clinorhombiques dont la composition répond à la formule $\text{CO}^2\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. Ils contiennent 62,8 pour 100 d'eau. Ils sont efflorescents; à 12 degrés ils répondent à la composition $\text{CO}^2\text{Na}^2, 5\text{H}^2\text{O}$, et à 38 degrés, $\text{CO}^2\text{Na}^2, \text{H}^2\text{O}$. Ils fondent à 34° dans leur eau de cristallisation. Le carbonate redevient sec vers la température de 80° après avoir perdu 9 molécules d'eau. Le sel brut du commerce contient un peu de sulfure, de sulfate de soude et de sel marin. On l'obtient à l'état pur en soumettant le bicarbonate de soude à l'action de la chaleur rouge, reprenant par l'eau le produit calciné.

100 parties d'eau dissolvent à 0 degré 6,97 parties de CO^2Na^2 anhydre; à 15 degrés 162 parties; à 30 degrés 37,24; à 38 degrés 51,87, et à 104 degrés 45,47. Il y a donc un maximum de solubilité très accentué vers 38° (*Læwel*). Ces solutions sont fortement alcalines.

Le carbonate de sodium se décompose partiellement au rouge sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau; on obtient ainsi dans l'industrie le *sel de soude caustifié* utilisé dans la savonnerie; il peut contenir environ 20 pour 100 de soude caustique. La *soude cristallisée* du commerce, ou *cristaux de soude*, est employée, dans la médication alcaline, à la dose de 250 à 500 grammes par bain de 300 litres.

Sesquicarbonate de sodium. — Ce sel se rencontre dans quelques lacs de l'Égypte, de la Perse, de l'Inde, de Hongrie, d'Amérique, autour ou au fond desquels il forme des incrustations qui portent les noms de *trona*, *natron*, *urao*. Le trona paraît avoir pour composition CO^2Na^2 , $2\text{CO}^2\text{NaH}$, $3\text{H}^2\text{O}$. Il doit provenir de la réaction du carbonate d'ammoniac, d'origine putréfactive ou volcanique, sur le sel marin. Il se formerait un peu de trona dans le sol arable par réaction du bicarbonate de chaux sur les sels de soude. On peut le démontrer en faisant agir le carbonate de chaux sur le sulfate sodique en présence d'acide carbonique en excès. Ce sel s'obtient artificiellement lorsqu'on fait bouillir la solution de bicarbonate de sodium. On expédiait autrefois le *natron* d'Orient par caravanes, et il est resté longtemps la principale source de la soude industrielle.

Bicarbonate de sodium. — C'est le sel qui existe dans l'eau de Vichy et dans les autres eaux alcalines. On le prépare en saturant d'acide carbonique une solution de carbonate sodique neutre. Dans l'industrie, on fait arriver l'acide carbonique extrait du sol, des eaux thermales, ou produit par la combustion du charbon, dans des salles où le carbonate de

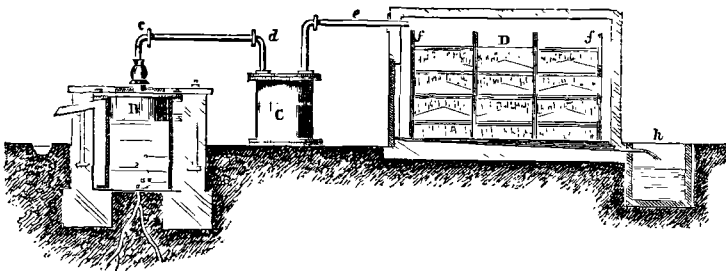


Fig. 191. — Appareil de Vichy pour la préparation du bicarbonate de sodium.

soude concassé est exposé sur des claies (fig. 191). Le carbonate se transforme en bicarbonate, et perd ainsi toute son eau de cristallisation qui ruisselle en entraînant les impuretés du carbonate commercial.

C'est un sel blanc, anhydre, de saveur un peu alcaline et salée. 100 parties d'eau à 15 degrés en dissolvent environ 9 parties. En faisant bouillir ses solutions il se transforme en sesquicarbonate. Il se dissocie lentement à 100 degrés.

Le bicarbonate sodique est l'agent principal de la médication alcaline. On l'ordonne à l'intérieur à la dose de 4 à 8 grammes par jour. Les *tablettes de Vichy* en contiennent chacune 0^{gr},25. Ce sel fait disparaître l'acidité des sécrétions, notamment de l'urine; il rend le sang plus alcalin et combat utilement la gravelle. Dans un grand nombre de dyspepsies, il facilite et active les digestions en saturant l'acidité excessive des sucs de l'estomac.

SULFITE ET HYPOSULFITE DE SODIUM

Sulfite. — On le prépare en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans du carbonate de soude. Il se fait ainsi un *sulfite acide* $\text{SO}^2\text{Na}^2\text{O}, \text{SO}^2.\text{H}^2\text{O}$ et un *sulfite neutre* $\text{SO}^2, \text{Na}^2\text{O}, 7\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfite neutre $\text{SO}^2\text{Na}^2\text{O}, 7\text{H}^2\text{O}$ cristallisé en prismes obliques solubles dans 4 parties d'eau froide, d'une saveur fraîche puis sulfureuse. Sa solution attire l'oxygène de l'air qui le change en sulfate.

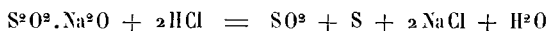
Le bisulfite sodique s'obtient en traitant le carbonate sec, ou en solution, par l'acide sulfureux.

On emploie ces sels dans le blanchiment de la paille et de la laine, et sous le nom d'*antichlore*, dans les papeteries, pour enlever les dernières traces de chlore et d'hypochlorite qui ont servi à blanchir la pâte et qui finiraient par altérer le papier. Ces sels sont antifermentescibles. Ils ont été utilisés pour la conservation des cadavres et même des viandes destinées à l'alimentation. Dans les sucreries, ils servent à empêcher l'altération des pulpes de betteraves avant leur traitement.

Hyposulfite de sodium. — Ce sel, découvert par Vauquelin, se prépare aujourd'hui en faisant bouillir la solution de *sulfite neutre* de sodium avec du soufre en fleurs. On filtre et évapore, l'hyposulfite cristallise par refroidissement.

Il se présente sous forme de prismes rhomboïdaux répondant à la formule $\text{S}^2\text{O}^2, \text{Na}^2\text{O}, 5\text{H}^2\text{O}$. C'est un sel incolore, très soluble dans l'eau qui s'en sursature aisément. Il fond à 43° dans son eau de cristallisation. Il perd cette eau à 215° et se décompose à 220° en donnant du soufre.

Traité par les acides, l'hyposulfite sodique se détruit également en dégageant de l'acide sulfureux et déposant du soufre :



Il s'unit à plusieurs oxydes métalliques qu'il précipite ensuite à l'état de sulfures. Il dissout facilement les chlorure, bromure et iodure d'argent *avant qu'ils n'aient été influencés par la lumière*, aussi l'utilise-t-on en photographie.

On a préconisé l'hyposulfite de sodium à l'intérieur, comme antizy-

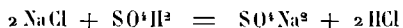
motique, dans les fièvres putrides et intermittentes, le rhumatisme, les dartres (*Pollé*). On peut prescrire les sulfite et hyposulfite en lotions sur la peau dans les cas d'herpès, d'éphélides, d'ulcères, etc.

SULFATE DE SODIUM

Ce fut le premier sel bien observé (*Sel admirable de Glauber* 1658). Il existe dans beaucoup de sources minérales. On en trouve aussi des dépôts naturels dans la vallée de l'Èbre, au Pérou, etc., il porte le nom de *thénardite*. La *glaubérite* est un sulfate double anhydre de soude et de chaux signalé en divers lieux.

Les eaux mères des marais salants constituent l'une des principales sources du sulfate sodique. Ces eaux renferment, on l'a vu, du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie : comme l'a observé Balard, elles déposent la nuit, ou par refroidissement artificiel, le sulfate de soude qui provient de la double décomposition de ces deux sels.

Mais généralement on se procure le sulfate sodique en attaquant le sel marin par de l'acide sulfurique :



Il se fait ainsi du sulfate neutre, et de l'acide chlorhydrique que l'on condense dans l'eau (voy. p. 156). On obtient enfin le sulfate de sodium par l'action simultanée, au-dessous du rouge, de l'acide sulfureux, de l'air et de la vapeur d'eau sur le sel marin. Il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de soude neutre cristallise, par refroidissement de ses solutions concentrées, en prismes rhomboïdaux droits répondant à la formule $\text{SO}^2\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. Il est incolore, d'une saveur fraîche et amère. 100 parties d'eau dissolvent à 0 degré 5 parties ; à 11 degrés, 11 p. 8 ; à 30 degrés, 43 p. ; à 35 degrés, 50 p. 6 ; à 40 degrés 48 p. 8, et à 103 degrés, 42 p. de ce sel calculé à l'état anhydre. Son maximum de solubilité est à 33 degrés ; plus haut le sulfate se dépose à l'état anhydre de sa solution saturée. Le sel anhydre fond au rouge vif.

Ses solutions présentent à un haut degré le phénomène de la sursaturation.

Ce sel sert principalement à la fabrication de la soude artificielle.

Le sulfate neutre de soude, que le commerce livre souvent en petits cristaux imitant le sulfate de magnésie, est ordonné à la dose de 30 à 40 grammes comme purgatif doux.

Il existe un sulfate acide de soude $\text{SO}^2\text{Na}^2, \text{SO}^2\text{H}^2$ qu'on obtient par l'union directe du sulfate neutre à un excès d'acide sulfurique et qui, lorsqu'on le chauffe fortement, fournit de l'acide sulfurique anhydre.

CHLORATE DE SODIUM

Il se prépare comme celui de potassium (V. p. 471). Il est anhydre et cristallise généralement en cubes. Il donne des cristaux hémihédres et faisant tourner le plan de polarisation. Le chlorate de sodium est un peu hygrométrique et se dissout à 15 degrés dans son poids d'eau.

M. Brissaud conseille ce sel à la dose de 8 à 10 grammes par jour dans le cancer de l'estomac. Il paraît aussi efficace dans les cas de chancre rond, de stomatite ulcéreuse et de diphtérie.

AZOTATE DE SODIUM

Ce sel mêlé au sel marin couvre 20 millions d'hectares au Chili et au Pérou, dans le désert d'Atacama en particulier où il ne pleut jamais. Il y forme, presque à la surface du sol, une couche continue, le *caliche*, qui paraît avoir eu pour origine l'oxydation d'antiques guanos. Il suffit pour récolter le caliche de le séparer d'une mince couverture superficielle de sables argileux : on le purifie en le lavant avec de l'eau saturée d'azotate sodique qui enlève surtout le chlorure de sodium. Les eaux mères sont exploitées pour l'extraction de l'iode. Le nitrate de soude naturel contient un peu de sel marin, de sulfate, d'iodure et d'iodate de soude.

Le nitre du Chili cristallise en rhomboédres anhydres, de saveur fraîche et salée. Il est légèrement hygroscopique. 100 grammes d'eau en dissolvent 80^{gr},6 à 10 degrés et 217 grammes à 119 degrés.

Il sert comme oxydant dans les laboratoires, comme engrais en agriculture et pour la préparation des feux d'artifice. Mais son usage principal est la transformation du chlorure de potassium naturel en nitrate de potasse destiné à fabriquer la poudre noire.

BORAX OU BIBORATE DE SOUDE

Le borax cristallisé se rencontre dans quelques lacs salés de la Chine, du Thibet, du Pérou. Il était importé sous le nom de *tinkal*.

Nous avons donné (p. 208) l'origine et la préparation du borax ou biborate de soude brut. On l'obtient à l'état de pureté en soumettant à l'ébullition, dans des cuiviers de plomb chauffés à la vapeur, 125 parties de carbonate de soude cristallisé dissous dans 200 parties d'eau et 100 p. d'acide borique en paillettes. On concentre jusqu'à ce que la liqueur marque 30 degrés B^e. Par son refroidissement elle abandonne des octaèdres réguliers qui répondent à la formule $(\text{Bo}^3\text{O}^5)^3, \text{Na}^2\text{O}, 5\text{H}^2\text{O}$ tant que la liqueur ne s'est pas refroidie au-dessous de 50 à 60 degrés. Ce sont

des octaèdres réguliers, hygrométriques de densité 1,81, qui deviennent opaques dans l'air humide en se transformant en borax ordinaire. Au-dessous de 50 degrés, il cristallise un mélange de ces mêmes octaèdres et surtout de prismes obliques à 10 molécules d'eau répondant à la formule $(\text{Bo}^3\text{O}^5)^2\text{Na}^2\text{O} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, effleurissables à l'air sec. Leur densité est de 1,71. *C'est le borax prismatique ou borax ordinaire.*

On peut aussi fabriquer le borax, avec le borate double de soude et de chaux qu'on trouve abondamment à l'état naturel dans l'Amérique du Nord au Chili et dans la République Argentine. C'est la *boronatrocaltite* $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2 \cdot 2\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Ca} \cdot 18\text{H}^2\text{O}$. On transforme cette substance en borax en la faisant bouillir, après pulvérisation, avec du carbonate sodique.

On connaît d'autres borates : le *métaborate* BoO^2Na ou $\text{Bo}^3\text{O}^5, \text{Na}^2\text{O}$ (*borate neutre*) et divers dérivés dans lesquels 4, 5, 6 molécules d'anhydride Bo^3O^5 sont unies à Na^2O . Ces sels n'ont pas d'applications (¹).

Le borax se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 1/2 partie d'eau bouillante. Ses solutions sont légèrement alcalines au goût et au papier.

Lorsqu'on chauffe le borax il fond d'abord dans son eau de cristallisation et se déshydrate. Il subit ensuite la fusion ignée et se transforme en une masse fluide qui reste transparente après refroidissement.

Le borax jouit de la propriété de former au rouge avec les sels et oxydes métalliques des combinaisons vitreuses et fusibles; la couleur de ces verres caractérise souvent le métal qui entre dans leur constitution. L'acide borique en excès dans le borax tend à se substituer à l'acide des sels avec lesquels on le chauffe et à donner ainsi des sels doubles qui fondent facilement. Aussi utilise-t-on le borax pour reconnaître au chalumeau la nature du métal d'un oxyde ou d'un sel. A cet effet, on plie en boucle un fil de platine, on en mouille la partie recourbée, on la trempe dans de la poudre de borax, et on la porte dans le dard du chalumeau. On obtient rapidement une perle fondue incolore qu'il suffit de toucher avec quelques parcelles d'un composé métallique pour reconnaître, par la couleur qu'on obtient lorsqu'on la fond de nouveau, la nature du corps colorant. La perle est verte (flamme oxydante) ou rouge (flamme réductrice) avec le cuivre; bleue avec le cobalt; jaune ou vert bouteille avec le fer; jaune ou vert émeraude avec le chrome; violette avec le manganèse, etc.

Le borax est employé dans la fabrication du *strass*. Il entre sous forme de boro-silicate de plomb dans la composition des couvertes émaillées pour faïences. Il sert à fabriquer les émaux et les couleurs sur verre

(¹) Pour le dosage des alcalis dans le borate, on emploie le méthylorange comme indicateur.

et sur porcelaine (*Voy. plus loin Verres, porcelaines, émaux*). Le borosilicate de potasse et de zinc constitue un verre d'une blancheur et d'une pureté remarquables. Le borax sert aussi, dans la bijouterie et l'orfèvrerie, pour la soudure des métaux : durant la fusion, il protège et conserve les surfaces métalliques à l'abri de l'oxydation qui empêcherait l'adhérence des métaux de se produire. Aussi est-il utilisé depuis très longtemps dans la brasure du fer, du cuivre, de l'or.

Le borax est utilisé en médecine comme antiseptique. On l'emploie en insufflations, en dissolution, etc., dans les affections de la gorge et des diverses muqueuses.

On le prescrit dans le pyrosis et comme antidyspeptique et excitant de la sécrétion du suc gastrique à la dose de 0^{gr},5 avant le repas.

On l'a donné, dit-on, avec quelque succès à la dose de 2 grammes par jour aux épileptiques et aux malades atteints de paralysie agitante.

On utilise quelquefois le borax pour la conservation des viandes et des liqueurs putrescibles.

PHOSPHATES DE SOUDE

On en connaît trois. Nous en avons déjà dit un mot page 286.

Le principal est le *phosphate bibasique* $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{II}, 12\text{H}^2\text{O}$, dit aussi *phosphate neutre*. Il fut découvert en 1740 par Haupt dans les urines. On le prépare en traitant le *phosphate acide de chaux* provenant des os, par le carbonate sodique, filtrant et évaporant. C'est un sel incolore, cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques.

Ce sel s'effleurit à l'air en perdant $5\text{H}^2\text{O}$. Les cristaux non effleuris se dissolvent dans 4 fois leur poids d'eau froide. Leur solution est salée et très légèrement alcaline au tournesol.

Le phosphate de soude ordinaire a été employé à la dose de 30 à 60 grammes comme purgatif. Calciné, il laisse du *pyrophosphate de soude* $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2, 5\text{H}^2\text{O}$, qui entre dans la préparation du pyrophosphate de fer et de soude, ferrugineux souvent employé.

On connaît deux autres phosphates de soude. Le *phosphate acide* $\text{PO}^4\text{NaH}^2, \text{H}^2\text{O}$ s'obtient en saturant d'acide carbonique la solution du précédent. Ce sel est légèrement acide. Chauffé au delà de 240° , il se change en *métaphosphate* PO^3Na . Le *phosphate tribasique* $\text{PO}^4\text{Na}^3, 12\text{H}^2\text{O}$ se produit lorsqu'on traite par un équivalent de soude NaHO le phosphate bibasique ou ordinaire. Il est soluble en 5 parties d'eau et très alcalin.

On rencontre aussi dans les urines un phosphate sodico-ammonique : $\text{PO}^4\text{Na}(\text{AzH}^3)\text{II}, 4\text{H}^2\text{O}$. C'est le *sel microcosmique* des anciens. Il sert souvent dans les essais au chalumeau.

ARSÉNIATE DE SOUDE

On le prépare en fondant au rouge un mélange d'*acide arsénieux* (116 parties) et d'*azotate de soude* (200 p.). On traite le résidu par l'eau bouillante et l'on ajoute à la liqueur une solution de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline : on fait cristalliser entre 30° et 35°. On obtient ainsi l'arséniate $\text{AsO}_3\text{Na}^2\text{H}_2\text{O}$, sel *non efflorescent*, qui bleuit la teinture de tournesol.

Cet arséniate sert à préparer la *liqueur de Pearson*, formée de : *arséniate cristallisé*, 5 centigr. : *eau distillée* : 30 grammes. On l'ordonne par gouttes comme excitant de la nutrition et antipériodique.

SILICATES DE SOUDE

On connaît le *métasilicate* $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ qu'on obtient en dissolvant la silice gélatineuse dans la quantité de lessive de soude correspondante et concentrant. Il forme des cristaux efflorescents à 6 et 9H²O.

On obtient des silicates sodiques divers en fondant de la silice ou du quartz pulvérisé avec du carbonate ou de l'azotate de soude. Le *verre dit soluble* se prépare en fondant au rouge 45 grammes de quartz en poudre et 23 grammes de carbonate sodique desséché. C'est une masse vitreuse soluble dans l'eau chaude. Ce produit sert à rendre incombustible les bois, les étoffes, les décors, etc. On l'emploie aussi comme mordant en teinture, et pour le lavage des laines.

En chirurgie il ne saurait remplacer le silicate de potasse.

En gâchant du silicate de soude et de la silice on obtient un *stuc* qui permet de faire des jouets et enduits imperméables même aux acides organiques chauds.

Les silicates sodiques sont très antiseptiques.

Caractères des sels de soude.

L'hydrogène sulfuré, les sulfures et carbonates alcalins, le chlorure de platine, l'acide perchlorique concentré ne précipitent pas les sels de soude. La solution de *pyro-antimoniate de potasse* y produit un dépôt de *pyro-antimoniate de soude*, composé cristallin peu soluble. L'*acide périodique* en excès fournit aussi un précipité de periodate peu soluble. Les sels de soude se caractérisent surtout au spectroscope par leur double raie jaune D qui n'appartient qu'au sodium et par la couleur jaune de la flamme qui devient presque invisible lorsqu'on la regarde au travers d'un verre bleu.

TRENTE-DEUXIÈME LEÇON

LE POTASSIUM ; LE RUBIDIUM ; LE CÉSIIUM. — APPENDICE : LA POUDRE

Origine des sels de potassium. — Nous avons indiqué déjà dans la Leçon précédente les principales sources du potassium, ce sont :

1° L'eau de mer et les *gisements salins* qui en proviennent. Dans quelques-uns de ces gisements, comme à Stassfurth, les couches supérieures contiennent la majeure partie de la potasse des eaux de mer primitives ;

2° Les *végétaux* qui croissent sur les terres continentales. Ils accumulent tout particulièrement les sels de potasse dans leurs tissus. Lorsqu'on les calcine, la potasse reste dans leurs cendres à l'état de carbonate :

3° Les *feldspaths et autres minéraux potassiques* : entraînés par les eaux, dissous ou pulvérisés, ils se répandent dans les sols arables et constituent la réserve où vont puiser les végétaux.

On trouve encore la potasse en moindre quantité dans diverses roches plus rares : le *nitre* des terrains secs et chauds et des sables de l'Inde et l'Égypte, l'*alunite* ou alun naturel, la *sylvine* ou chlorure de potassium, etc.

POTASSIUM MÉTALLIQUE

Préparation. — Il fut obtenu pour la première fois en 1807 par

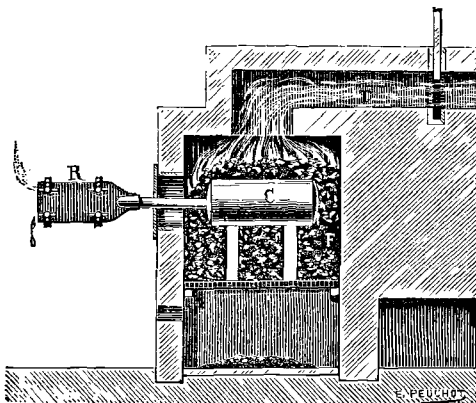
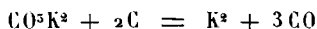


Fig. 192. — Préparation industrielle du potassium.

H. Davy en électrolysant la potasse caustique légèrement humectée d'eau. Quelque temps après Gay-Lussac et Thénard le préparèrent en décomposant l'hydrate de potassium par le fer porté au rouge vif. En 1825, Brunner prépara le premier le potassium par le procédé moderne, décrit p. 445 à propos du sodium auquel il s'applique également. Ce procédé consiste à chauffer au rouge blanc dans une cornue en fer forgé, vernie extérieurement au borax (fig. 192), le produit de la calcination du tartre *brut* des lies de

vin, calcinées au préalable en creuset fermé et mêlées avec du charbon. 800 grammes de ce mélange donnent environ 200 grammes de potassium.

La réaction qui se produit est la suivante :



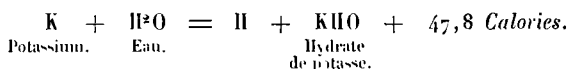
La présence du tartrate de chaux provenant du tartre brut est nécessaire dans cette préparation. La chaux agit en empêchant le carbonate de potasse de fondre aisément; en même temps, elle occasionne un dégagement de gaz qui entraîne le potassium à mesure qu'il se forme.

Propriétés. — Le potassium est un métal blanc, malléable entre les doigts à 15 ou 16 degrés, dur et cassant au-dessous de 0°. Sa densité est à 10° de 0,865. Il fond à 62°,5 et distille vers 725° en donnant des vapeurs vertes. Sa densité de vapeur est normale et correspond à 2 volumes. Il cristallise en octaèdres quadratiques.

Il s'oxyde à froid, même dans l'air sec. A l'air humide, il se recouvre d'une couche d'hydrate. A chaud, il brûle à l'air avec une flamme violette. On le conserve dans l'huile de naphte.

Le potassium s'unit directement au chlore, au brome, au soufre, au phosphore. Il absorbe l'hydrogène à froid et l'oxyde de carbone déjà vers 100 degrés. Il donne ainsi un carboxyde $\text{C}^6\text{O}^6\text{K}^6$ que l'eau fait détoner.

Jeté dans l'eau, le potassium tourne à sa surface et la décompose instantanément en enflammant l'hydrogène qui brûle avec la couleur violacée que lui communiquent les vapeurs du métal entraînées. Il se fait en même temps un hydrure détonant. La décomposition de l'eau par le potassium produit ainsi 47 cal. 8. On a :



Dans une éprouvette posée sur le mercure et contenant un peu d'eau si l'on fait passer un globule de ce métal, on recueille pour 39 grammes de potassium disparus 11^m,256, ou 1 gramme, d'hydrogène. Cette expérience fixe l'équivalent du potassium. L'autre produit de la réaction est de la potasse caustique comme l'indique l'équation ci-dessus.

On connaît des alliages de potassium. L'alliage KNa^5 est liquide à la température ordinaire. Hg^{12}K est l'amalgame cristallisé qui se forme directement au contact du mercure chaud en dégageant 34,2 calories. K^4H^2 est un hydrure de potassium doué de l'éclat de l'argent qui se produit avec le potassium et l'hydrogène vers 300 degrés; il se dissocie vers 200 degrés dans le vide.

Le potassium décompose le gaz ammoniac et se substitue à son hydrogène. On obtient un azotate de potassium en calcinant le produit AzH^2K de l'action du gaz ammoniac sec sur le potassium.

OXYDES DE POTASSIUM ET POTASSE CAUSTIQUE

Oxydes. — On connaît un *protoxyde* K^2O et un *peroxyde* K^2O^4 , corps solide jaune, qui prend naissance lorsqu'on chauffe le métal dans un courant d'oxygène ou a froid au contact de l'ozone. Il se dissocie en protoxyde et oxygène au rouge vif. C'est un oxydant énergétique.

Hydrate de potasse ou potasse caustique. — La *potasse caustique* KOH se prépare, comme la *soude caustique*, en décomposant la *potasse ordinaire* du commerce, ou carbonate de potasse, par de la chaux caustique, avec toutes les précautions indiquées pour cette préparation p. 447:

Cinq parties de carbonate de potasse purifié sont dissoutes dans 28 parties d'eau. La solution chaude est peu à peu mélangée d'un lait de chaux composé de 2 parties de chaux caustique en suspension dans environ 10 parties d'eau. On fait bouillir le tout dans une marmite de fonte ou d'argent et l'on procède par décantation et fusion comme pour la soude.

La potasse caustique ainsi préparée est dite *potasse à la chaux*. On peut la purifier partiellement en la dissolvant dans de l'alcool qui dissout l'hydrate de potasse et laisse les impuretés salines qui l'accompagnent; en évaporant l'alcool et soumettant de nouveau le résidu à la fusion, on obtient la potasse dite *à l'alcool*. Mais cette potasse n'est exempte ni de nitrates ni de chlorures. Pour obtenir la potasse pure il faut décomposer le carbonate de potasse pur, résultant de la calcination de la crème de tartre, avec de la chaux du marbre préalablement lavée et recalcinée (¹).

La *potasse à la chaux* ou *potasse caustique ordinaire* se présente généralement en plaques fibreuses, blanchâtres; quelquefois on lui donne la forme de *bâtons* ou de *pastilles* que l'on obtient en coulant la potasse fondue dans une lingotière de fer ou de bronze, ou en la versant goutte à goutte sur un plateau d'argent. Dans cet état, elle constitue la *Pierre à cautère* dont on se sert pour attaquer l'épiderme et cautériser les tissus.

L'hydrate de potasse est un corps blanc, translucide, fusible un peu avant le rouge sombre, volatil sans décomposition au rouge vif, décomposable au rouge blanc. Fondue, la potasse répond à la formule KOH. Elle s'unit à l'eau avec élévation de température pour donner un hydrate cristallisable KOH, 2H₂O. Exposée à l'air, elle tombe en déliquescence en absorbant à la fois l'humidité et l'acide carbonique ambiants. Elle est soluble dans moins d'une demi-partie d'eau à qui elle communique

(¹) On peut aussi obtenir de la potasse pure en traitant au rouge modéré, dans un creuset de cuivre, une partie de salpêtre pur par trois de cuivre en rognures (*Wöhler*), ou en faisant bouillir le sulfate de potasse par de l'hydrate de baryte.

une forte réaction alcaline et une grande causticité. Elle attaque et dissout la peau et les muqueuses.

La potasse caustique est employée par les médecins pour poser les cautères et produire des eschares. Mais, étant déliquescence, elle coule lorsqu'elle est employée seule et laisse ainsi une plaie étalée. On préfère généralement, comme caustique, la *poudre de Vienne* qui n'est autre qu'un mélange de parties égales de potasse fondue et de chaux vive. Le *caustique de Filhos* est en une mixture de potasse caustique (4 part.) et chaux (1 part.) que l'on fond, coule et conserve dans des tubes en plomb.

Les solutions de potasse sont corrosives pour tous les tissus. Dans la bouche, elles dissolvent aussitôt les épithéliums, enflamment et ulcèrent les muqueuses. Introduites dans l'estomac, elles le perforent rapidement et produisent la mort.

Les lessives faibles de potasse servent au blanchiment et au nettoyage des peintures ; les fortes, surtout à la préparation des savons mous.

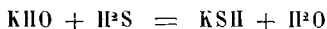
SULFURES ET SULFHYDRATE DE POTASSIUM

On connaît les cinq sulfures de potassium K^2S ; K^2S^2 ; K^2S^3 ; K^2S^4 et K^2S^5 . Le premier et le dernier seuls sont importants.

Monosulfure. — On l'obtient en réduisant au rouge le sulfate de potasse par l'hydrogène. Mais on prépare souvent le monosulfure hydraté $K^2S, 5H^2O$ en divisant une dissolution de potasse en deux parts égales, saturant la première d'hydrogène sulfuré et ajoutant la seconde.

Cette solution possède tous les caractères du sulfure de sodium qui lui correspond (Voy. p. 448). Au contact de l'air, elle se transforme en carbonate et hyposulfite. Elle jaunit par suite de l'action de l'acide carbonique de l'air qui met un peu d'hydrogène sulfuré en liberté tandis que l'oxygène ambiant forme de l'eau et met du soufre en liberté ; à son tour le soufre se dissolvant dans le monosulfure encore inattaqué produit un polysulfure qui colore la liqueur.

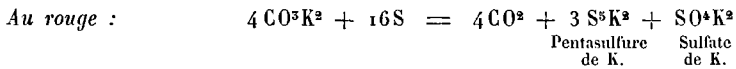
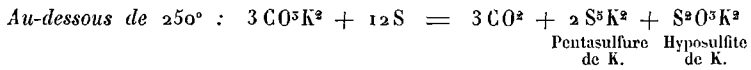
Sulfhydrate. — Le *sulfhydrate de potassium* se prépare en saturant d'acide sulfhydrique une solution de potasse :



Il peut cristalliser quand on évapore sa solution dans un courant de H^2S .

Pentasulfure. Foie de soufre. — On peut envisager le pentasulfure de potassium comme du sulfate SO^4K^2 où tout l'oxygène aurait été remplacé par du soufre (*thiosulfate de potassium*). On obtient le pentasulfure de potassium mélangé de sulfate, lorsqu'on fond dans un creuset couvert 94 parties de soufre et 100 p. de carbonate de potasse. Ce produit porte, à cause de sa couleur, le vieux nom de *foie de*

soufre. Il prend naissance d'après les deux réactions qui suivent :



Le *foie de soufre* est donc un mélange de pentasulfure de potassium et d'hyposulfite ou de sulfate, suivant la température où il a été produit. Récemment fondu et coulé, il se présente en plaques d'un brun rouge qui verdissent et jaunissent peu à peu à leur surface grâce à leur transformation partielle, à l'air humide, en hyposulfite, carbonate et soufre libre. S'il est récent, il est soluble dans 2 parties d'eau; sa solution est jaune foncé, d'un goût hépatique fort désagréable; elle est très vénéneuse. Traitée par les acides, elle donne de l'hydrogène sulfuré et un lait de soufre, c'est-à-dire du soufre très divisé qui se précipite :



Le foie de soufre est employé en médecine pour préparer les bains sulfureux artificiels (40 à 60 grammes par bain). Pris à l'intérieur, il constitue, à la dose de 1 gramme, un poison agissant à la fois sur les tissus qu'il cautérise, et sur le globule sanguin dont il entrave l'hématose. Il survient bientôt de la prostration musculaire avec petitesse du pouls et arrêt du cœur.

Après l'usage du foie de soufre ou des bains sulfureux, le soufre excrété à l'état de sulfate augmente très sensiblement dans les urines.

CHLORURE DE POTASSIUM

Le chlorure de potassium n'a d'intérêt que par l'usage que l'on en fait en agriculture, et depuis quelques années, pour préparer les autres sels de potasse, entre autres le nitre qui sert à fabriquer l'ancienne *poudre* de guerre et de chasse.

Ce sel a diverses origines. A propos de l'extraction du chlorure de sodium des eaux de mer, nous avons dit que les eaux mères des *marais salants* contenaient une certaine quantité de chlorure de potassium mélangé de chlorures de sodium et de magnésium et de sulfate de magnésie. En soumettant ces *eaux mères* à un premier refroidissement, il se dépose du sulfate de soude et il se fait du chlorure de magnésium grâce à la réaction du sulfate de magnésie sur le sel marin. Les liqueurs, concentrées ensuite à l'ébullition, laissent déposer, à chaud, presque tout ce qui restait de sel marin. Lorsqu'elles ont été amenées à marquer

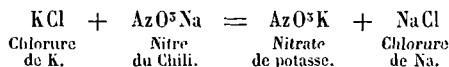
34 degrés B^s, on les fait couler dans des cuiviers où elles abandonnent sous forme de chlorure double de potassium et de magnésium $\text{KCl}, 2\text{MgCl}, 6\text{H}^2\text{O}$ presque toute la potasse qu'elles contenaient. Ce chlorure double, lavé avec la moitié de son poids d'eau froide, perd son chlorure de magnésium et laisse comme résidu du chlorure potassique à peu près pur. Un mètre cube d'eaux mères sortant à 28 degrés B^s des marais salants de la Méditerranée fournit ainsi 40 kilogrammes de sulfate de soude, 120 kilogrammes de chlorure de sodium pur et 10 kilogrammes de chlorure de potassium (*Balard*).

J'ai déjà dit qu'on trouvait dans les mines de Stassfurth et d'Anhalt, à la partie supérieure d'un énorme banc de sel marin, une couche de 55 mètres d'épaisseur de chlorure double de potassium et de magnésium $\text{KCl}, \text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ (*carnalite*) accompagné de quelques chlorures et sulfates doubles de magnésium, calcium et sodium (*kainite* $\text{K}^2\text{SO}^4, \text{MgSO}^4, \text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$; *sylvine* KCl et *boracite* $\text{Mg}^5\text{Bo}^8\text{O}^{15}, \text{MgCl}^2$). On traite la carnalite, mêlée de sylvine et de kainite, par la moitié de son poids d'eau froide qui enlève le chlorure de magnésium et laisse le chlorure de potassium souillé d'un peu de sulfates. On n'a plus qu'à procéder à une nouvelle cristallisation pour obtenir le chlorure de potassium presque pur. Telle est aujourd'hui la principale origine de ce sel.

La lixiviation méthodique des cendres de varech, qui contiennent 13 pour 100 de leur poids de KCl et 10 pour 100 de SO^4K^2 , ainsi que celle des vinasses de betteraves, fournit aussi une petite quantité de ce même chlorure alcalin.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes anhydres, incolores, d'un goût salé, solubles dans 3 fois leur poids d'eau à 14 degrés, plus solubles à chaud. Il fond à 738 degrés et se volatilise au blanc.

Il sert à préparer les autres sels de potasse, le nitrate en particulier :



On peut transformer le chlorure de potassium en sulfate, puis en carbonate par le procédé de Le Blanc.

Fondu dans l'hydrogène avec le potassium, il donne un composé bleu qui paraît être un sous-chlorure.

On emploie comme engrais de grandes quantités de chlorure de potassium impur.

[BROMURE ET IODURE DE POTASSIUM

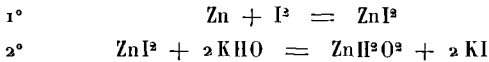
Bromure. — On le prépare comme celui du sodium (p. 452). Il

cristallise en cubes anhydres très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, de saveur salée un peu âcre, fusibles à 703 degrés.

On l'ordonne en médecine (celui de sodium est préférable) comme sédatif du système nerveux, hypnotique, et déprimant du sens génital. Il doit être absolument exempt de bromate, sel vénéneux que l'on reconnaît en ajoutant à la solution aqueuse du bromure un peu d'acide sulfurique étendu et quelques gouttes d'acide sulfureux. La coloration rouge brun du brome apparaît.

Iodure. — Ce sel peut se préparer, comme l'iodure de sodium, par réaction de l'iode sur la potasse, puis calcination avec un peu de charbon en poudre.

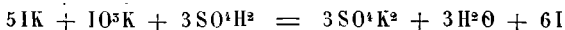
On l'obtient aussi en faisant bouillir, avec de l'eau et de l'iode, du fer ou du zinc, qui forment les iodures correspondants que l'on précipite ensuite par le carbonate de potassium. Il ne reste plus qu'à évaporer les liqueurs :



L'iodure de potassium cristallise en cubes incolores, blancs opaques, non déliquescents, d'une saveur âcre et salée, solubles dans les deux tiers de leur poids d'eau à 18 degrés et dans moins de la moitié à l'ébullition. Il se dissout dans 6 à 8 fois son poids d'alcool à 90° C. Celui du commerce contient souvent un peu de carbonate de potasse libre.

C'est un médicament précieux. On l'administre comme excitant de la nutrition pour combattre la scrofule, les engorgements ganglionnaires, la phtisie, certaines formes de l'arthritisme et des maladies de la peau, la syphilis constitutionnelle, etc.... On l'emploie en solution à l'intérieur, ou sous forme de pommades. Il est rapidement absorbé et passe presque immédiatement dans les urines.

Il importe que le médecin sache reconnaître la pureté de ce médicament. Une minime quantité de chlorure, et même de bromure, ne présenterait que peu d'inconvénients. Mais l'impureté la plus dangereuse, celle à laquelle il faut attribuer les phénomènes de l'*iodisme* ou empoisonnement chronique par l'iodure de potassium, c'est l'iodate de potassium. Pour le rechercher, on dissout l'iodure suspect dans 15 à 20 fois son poids d'alcool à 90 degrés. Ce menstrue laisse pour résidu le carbonate de potassium et l'iodate. N'y eût-il qu'une trace de ce dernier sel, la solution d'iodure primitive, et *a fortiori* ce résidu, traités par un peu d'acide sulfurique, puis par de l'empois d'amidon, se coloreraient en bleu intense par l'iode mis en liberté :



L'iodure de potassium dissout abondamment l'iode : cette liqueur constitue l'*iodure de potassium ioduré*, réactif souvent employé pour précipiter les alcaloïdes organiques (*Boucharlat*).

CARBONATES DE POTASSIUM

Origine. — On désigne dans le commerce, sous le nom impropre de *potasse* (de l'allemand *Pot Asch.* cendres de pot), le produit impur que fournit l'incinération des plantes terrestres. Ces végétaux contiennent très généralement dans leurs cellules un certain nombre de sels de potasse à acides organiques ; lorsqu'on brûle ces plantes à l'air, ces sels se décomposent en donnant du carbonate de potasse mélangé des chlorures, sulfates, phosphates, etc., des différentes bases qui existaient dans le végétal ; le tout est mêlé d'un peu de charbon. Les quantités de cendres fournies par 1000 parties de bois sont indiquées dans le tableau suivant :

Nature du bois.	Quantité de cendres.	Carbonate de potasse.	Nature du bois.	Quantité de cendres.	Carbonate de potasse.
Sapin	3,40	0,47	Saule	28,00	2,85
Hêtre	5,80	1,27	Vigne	34,00	5,50
Chêne	13,50	1,50	Fougère	36,40	4,25

Ces cendres, reprises par une très petite quantité d'eau, laissent les sels insolubles pour résidu, tandis que se dissolvent les sels solubles, et principalement le carbonate potassique. En évaporant cette dissolution, on obtient la *potasse commerciale*, *potasse perlasse*, *potasse d'Amérique* ou *de Russie*. Nous donnons ici la composition approximative de ces potasses brutes ou *salins*, en en rapprochant celles que l'on retire des cendres de betteraves et du suint :

	Potasse perlasse d'Amérique.	Potasse perlasse de Russie.	Salin brut de betterave.	Potasse du suint.
Carbonate potassique . . .	71,39	69,61	35	74
Carbonate sodique	2,31	3,09	16	6,6
Sulfate de potassium . . .	14,38	14,11	5	4,2
Chlorure de potassium . . .	3,64	2,09	17	7,3
Acide phosphorique)	3,73	2,28	27	6,0
Chaux et silice)				
Eau	4,58	8,82	»	1,4
	100,00	100,00	100	100,0

On extrait de ces *potasses brutes* le carbonate de potassium mélangé d'un peu de carbonate de sodium, en les traitant par leur poids d'eau. En évaporant la solution on obtient la *potasse raffinée* ou carbonate de potasse du commerce.

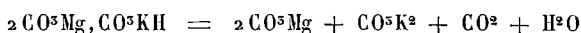
On produit aussi une certaine quantité de carbonate de potasse,

presque exempt de carbonate sodique, en traitant par l'eau les laines brutes dites en *suint*, évaporant et calcinant les liqueurs.

Enfin l'on a tenté d'extraire industriellement la potasse des feldspaths en les chauffant au rouge avec de la chaux et soumettant ensuite le produit à l'action de l'eau surchauffée.

On ne réussit pas à transformer le chlorure de potassium en carbonate de potasse par l'acide carbonique et l'ammoniaque.

M. Engel a essayé de produire le carbonate potassique par l'action du carbonate de magnésie sur le chlorure de potassium. Il se fait ainsi un sel double peu soluble $2\text{CO}^{\text{s}}\text{Mg}, \text{CO}^{\text{s}}\text{KH}$ qui se décompose par la chaleur :



On connaît le *carbonate neutre* et le *bicarbonate* $\text{CO}^{\text{s}}\text{KH}, \text{CO}^{\text{s}}\text{K}^{\text{s}}$.

Carbonate neutre de potasse $\text{CO}^{\text{s}}\text{K}^{\text{s}}$. — On peut le préparer comme il a été ci-dessus dit. On recourt quelquefois, dans les laboratoires, à la calcination du *tartre* ou tartrate acide de potasse, ou à celle du *bioxalate de potasse*. Le résidu repris par l'eau bouillante donne du carbonate potassique presque pur et exempt de soude ⁽¹⁾.

Le carbonate neutre de potasse forme une poudre blanche, soluble dans son poids d'eau froide, hygroscopique, déliquescente, alcaline et caustique, fusible à 838° sans décomposition. Ce sel se dépose de ses solutions concentrées à l'état d'hydrate cristallisé $2\text{CO}^{\text{s}}\text{K}^{\text{s}}, 3\text{H}^{\text{s}}\text{O}$.

Bicarbonate $\text{CO}^{\text{s}}\text{KH}$. — Il se sépare, sous forme de prismes rhombiques, d'une dissolution concentrée du carbonate neutre où l'on fait passer à refus un courant d'acide carbonique.

Ces cristaux, solubles dans environ 4 fois leur poids d'eau à 15 degrés, ne sont pas déliquescents. Ils bleuissent la teinture de tournesol ; leur saveur est un peu alcaline ; évaporés avec de l'eau à 100 degrés, ils se dissocient en perdant presque la moitié de leur acide carbonique.

La *potasse* commerciale sert à une foule d'usages : à la préparation du ferrocyanure de potassium, du bleu de Prusse, des silicates, chlorates et hypochlorites de potassium ; à la transformation en nitrate de potasse du salpêtre brut formé surtout d'azotate de calcium. Caustifiée par la chaux, la *potasse*, en partie décarbonatée, constitue l'*eau seconde* qui sert au blanchiment des toiles, au dégraissage des tissus, au lavage des peintures à l'huile. Le *flux noir*, dont on se sert dans l'industrie comme fondant et réducteur, est un mélange de carbonate de potasse et de charbon obtenu en calcinant le tartre des lies de vin en vase clos.

Les potasses raffinées sont encore employées à la fabrication des

⁽¹⁾ L'addition de nitre au tartre, comme on le fait quelquefois, laisse, dans la potasse obtenue, un peu de nitrite et de cyanure de potassium.

verres à potasse (*flint, crown, verre de Bohême*, etc.) ; à la préparation des savons mous ; à l'obtention du silicate de potasse ou *verre soluble* SiO^2K^2 .

SILICATE DE POTASSE

On produit ce sel en calcinant ensemble 77 parties d'acide silicique ou de sable siliceux fin et 42 parties de carbonate de potasse sec. Ce silicate donne avec l'eau une solution alcaline et caustique dont on enduit les pierres calcaires et les ciments que l'on veut rendre inaltérables à l'air humide : au contact des matériaux calciques, il se fait bientôt du silicate de chaux insoluble et du carbonate de potasse que l'eau dissout et enlève. Le calcaire devient ainsi peu à peu assez dur pour rayer le marbre.

La solution de silicate alcalin sert aussi à recouvrir le bois et les tentures d'un vernis léger qui les rend ininflammables. On en fait en chirurgie les bandages silicatés qu'on prépare en plongeant des bandes de mousseline dans la solution épaisse du silicate marquant 33° B°. Ce bandage léger, résistant, ne tarde pas à faire corps et durcir. La solution de silicate doit être faite avec de l'eau distillée ou décalcariée.

SULFATES DE POTASSIUM

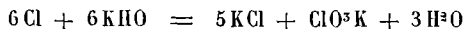
Le *sulfate neutre* SO^4K^2 ou $\text{SO}^5, \text{K}^2\text{O}$ (*sel de duobus, arcanum duplicatum, sel polychreste de Glaser*, de l'ancienne pharmacopée) peut se rencontrer à l'état natif (*glasérite* du Vésuve), plus souvent à l'état de sulfate triple (*polyhalite* de Stassfurth) $2\text{SO}^4\text{Ca}, \text{SO}^4\text{Mg}, \text{SO}^4\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$. Le sulfate de potasse existe dans les cendres de varech, les salins de betteraves, les eaux de mer, etc.

Le sulfate SO^4K^2 se présente en plaques cristallines dures, anhydres, formées de cristaux rhomboïdaux droits. 100 parties d'eau en dissolvent 8,36 parties à 0 degré, et 26 parties à 100 degrés. Sa saveur est amère et salée. Il purge à la dose de 4 à 8 grammes. Il est toxique à 20 ou 30 grammes.

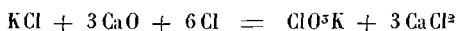
Le *sulfate acide* SO^4KH s'obtient dans les laboratoires quand on prépare l'acide azotique par le nitre et un excès d'acide sulfurique. Ce sel est très acide. Calciné, il donne un *anhydro-sulfate* ou *pyrosulfate* $\text{SO}^4\text{K}^2, \text{SO}^5$ ou $\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^2$.

CHLORATE DE POTASSE

Le chlorate de potasse ClO^3K se produit en même temps que le chlorure de potassium par l'action du chlore sur une solution concentrée chaude de potasse ou de carbonate de potasse (*Berthollet*) :



Dans l'industrie, on obtient le chlorate de potassium en saturant de chlore, à l'ébullition, une solution, dans 150 parties d'eau, de 3 p. de chaux éteinte et de 1,5 p. de chlorure de potassium. Lorsqu'elle n'absorbe plus de chlore, on siphonne la liqueur saturée à chaud et on la concentre dans une chaudière chauffée à la vapeur. Le chlorate de potassium se dépose par refroidissement. L'équation suivante exprime la réaction :



Le chlorate de potassium cristallise en minces lamelles rhomboïdales obliques de densité = 7,3, incolores, anhydres, d'un goût frais et salé. 100 parties d'eau dissolvent 6 parties de chlorate de potasse à 15 degrés, et 60,24 à l'ébullition.

Ce sel fond à 350 degrés et se décompose, dans une première phase, en chlorure de potassium, perchlorate de potasse ClO_4K , et oxygène. Si l'on continue à chauffer, le perchlorate perd à son tour tout son oxygène et il ne reste plus que du chlorure de potassium. En présence du bioxyde de manganèse, le chlorate se décompose complètement déjà à 240 degrés.

Le chlorate de potassium est un oxydant énergique. Après sa découverte, Berthollet proposa de l'employer à la place du nitre dans la préparation de la poudre. Un terrible accident (1788) fit renoncer à ce projet. Ce sel forme en effet avec le charbon, le soufre, et surtout le phosphore, des mélanges qui détonent violemment sous le choc. Aussi l'emploie-t-on pour les feux d'artifice, la poudre à torpilles, la préparation des amorces (*mélange de chlorate de potasse 25 p., nitrate de potasse 30 p., fulminate de mercure 12 p., soufre 18 p., verre pilé 14 p.*), et pour la fabrication des allumettes dites à *phosphore amorphe*, allumettes chloratées que l'on frotte sur un carton revêtu d'un enduit contenant du phosphore rouge.

Le chlorate de potasse fut l'intermédiaire qui permit de passer de l'antique briquet à pierre aux allumettes modernes dites à friction. Ce n'est que vers 1808 qu'on fabriqua les premières *allumettes chimiques*. C'étaient des bûchettes de bois dont l'extrémité avait été imprégnée d'un mélange de chlorate de potasse, soufre, lycopode et gomme. Lorsqu'on voulait avoir du feu, on trempait le bout de ces bûchettes dans une petite bouteille contenant une pâte riche en acide sulfurique; le feu se produisait aussitôt. Vers 1832, parurent les premières allumettes à *friction* : elles étaient enduites d'un mélange de chlorate de potasse et de sulfure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine fut ensuite remplacé par le phosphore. Enfin, au chlorate de potasse on substitua l'azotate de plomb. Aujourd'hui la pâte dont on charge le bout de l'allumette soufrée contient : *phosphore 10; minium 5; colle*

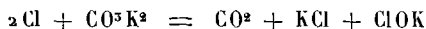
forte 10; sable fin 20; vermillon ou smalt 1 (1). Le chlorate de potasse sert à faire divers mélanges explosifs, à préparer les amorces, à produire l'oxygène, etc.

Le chlorate de potasse, ou *sel de Berthollet*, pris à l'intérieur ou en gargarismes répétés, possède une action réelle sur les affections de la bouche, les stomatites de toute sorte, les gingivites, la salivation mercurielle, les angines de nature diphthéritique ou pseudodiphthéritique, etc. On l'ordonne à l'intérieur à la dose de 4 à 6 grammes par 24 heures. A la dose de 0^{gr},60 à 0^{gr},80 par jour, le chlorate de potasse paraît agir comme antiabortif.

HYPOCHLORITE DE POTASSIUM

Ce sel se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de la potasse ou du carbonate de potassium étendu et froid. Il s'obtient aussi lorsqu'on verse du chlorure de chaux dans du carbonate de potasse.

La liqueur décolorante dite *eau de Javel* est un mélange de chlorure et d'hypochlorite de potassium :



AZOTATE DE POTASSE

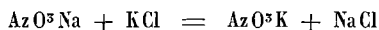
Production du nitre. — Les nitrates prennent naissance partout où les substances organiques azotées se décomposent en présence des sels alcalins, ou du carbonate de chaux en excès, et d'un ferment spécial, le *ferment nitrique*. On le rencontre en efflorescences à la surface des sables arides de l'Égypte, de l'Amérique équatoriale, de l'Espagne. Il existe mélangé d'azotates de sodium, calcium et magnésium dans le sol de nos caves, les plâtres de nos étables, etc. On le trouve dans beaucoup de plantes.

En Chine, dans l'Inde, l'Égypte, à Ceylan, on enlève la terre salpêtrée et on la soumet à la lixiviation et à l'évaporation. Ce salpêtre brut contient 5 à 10 pour 100 d'impuretés.

Dans les déserts desséchés du Chili et du Pérou, le nitrate de soude, mélangé de chlorure, sulfate, iodure de sodium, etc., forme à une faible profondeur sous le sol des bancs qu'on exploite à la poudre (p. 458). Avant la découverte des nitres du Chili, on recueillait, pour faire la poudre à tirer, les matériaux salpêtrés des caves et des plâtras, et des *nitrières artificielles*. Celles-ci étaient constituées par une série de murs assez épais,

(1) On consomme annuellement en France seulement plus de 5 milliards d'allumettes. Supposons, comme minimum, que l'on obtienne du feu 1 fois sur 5, il aurait fallu, pour allumer ces feux par les anciens moyens, à raison de 1 tiers de minute chaque fois, un total de trois cent quatre-vingts années. On peut juger du temps gagné par cette utile invention.

de 2 mètres environ de hauteur, couverts d'un petit toit, disposés perpendiculairement à la direction des vents dominants, murs que l'on formait de terres calcaires gâchées avec de la paille, et qu'on arrosait avec de l'eau de fumier ou des urines. On démolissait au bout de quelques mois les parties salpêtrées et on les soumettait au lessivage. On obtenait ainsi un mélange impur d'azotates de soude, de chaux et de magnésie. A cette solution on ajoutait un lait de chaux qui précipitait la magnésie, puis du sulfate de soude qui transformait l'azotate de chaux en azotate de soude et sulfate calcaire peu soluble; enfin on concentrait la liqueur et on l'additionnait de chlorure de potassium. Par évaporation, ce dernier sel réagissant par double décomposition sur le nitrate de soude, donnait du nitrate de potasse et du sel marin qui se précipitait :



En évaporant les liqueurs, on obtenait le *salpêtre brut*, qu'on raffinaît par une nouvelle cristallisation à chaud.

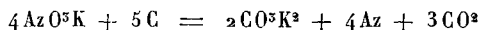
Aujourd'hui, le nitrate de potasse s'obtient presque exclusivement avec le nitrate de soude naturel du Chili. Il suffit de dissoudre ce sel et d'ajouter la quantité équivalente de chlorure de potassium pour déterminer la double décomposition ci-dessus indiquée. Le chlorure de sodium se précipite par concentration, et le nitrate de potasse qui reste dissous se purifie par cristallisation comme il vient d'être dit.

Propriétés. — L'azotate de potasse est un sel incolore, anhydre, dimorphe, cristallisant généralement en prismes droits à base rhombe qui forment en se groupant des prismes cannelées à six faces. Quelquefois le nitre est en cristaux rhomboédriques isomorphes avec l'azotate de soude. Ce sel est inaltérable à l'air. Sa saveur est fraîche, piquante, un peu amère; sa densité est de 2,0.

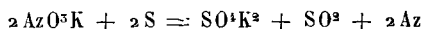
La solubilité du nitre augmente rapidement avec la température. 100 p. d'eau en dissolvent à 0 degré 13,3 p.; à 18 degrés 29 p.; à 45 degrés 74,6 p.; à 100 degrés 246 p. Il est insoluble dans l'alcool absolu.

Il fond à 352°. Au rouge naissant, il se décompose en oxygène et azotate de potassium; à une température très élevée il donne de l'oxygène, de l'azote et des oxydes de potassium.

C'est un oxydant énergique. Il fuse sur les charbons ardents. 20 parties de nitre et 3 de charbon déflagrent au contact d'un corps incandescent :



Quinze parties de nitre et cinq de soufre projetées dans un creuset préalablement rougi brûlent avec une flamme éblouissante :



Le mélange de nitre, de charbon et de soufre, constitue la poudre à tirer ordinaire.

Le nitre est souvent employé dans les laboratoires comme oxydant, en particulier dans l'analyse des matières minérales ou organiques, l'attaque des minerais les plus réfractaires, la préparation du permanganate ou du chromate de potassium, etc. Il sert aussi à saler et conserver les viandes auxquelles il conserve leur couleur rosée.

Le nitrate de potasse, autrefois introduit dans la thérapeutique par Angelo Sala et le chancelier Bacon, est rafraichissant, calmant, anti-phlogistique, faiblement purgatif. Il paraît aussi jouir de propriétés légèrement diurétiques sans augmenter pour cela la quantité d'urée excrétée dans les 24 heures. Les nitrates sont des modérateurs de la circulation; ils font un peu baisser le pouls et la température. Ils ont été employés avec succès à la dose de 1 à 4 grammes par jour, dans les rhumatismes articulaires aigus d'intensité moyenne, et dans les fièvres intermittentes.

A la dose de 15 à 20 grammes, le nitre devient toxique. Il se produit successivement des nausées, de la douleur épigastrique, des vomissements, des selles sanguinolentes; le ralentissement de la circulation, la dyspnée, l'abaissement de la température, les paralysies musculaires, l'extinction de la voix, la cyanose, les syncopes et l'arrêt définitif du cœur terminent la scène.

On peut rechercher et démontrer dans ces cas la présence du nitre dans les matières vomies, dans l'estomac et l'intestin, ou dans les urines des patients. Pour cela, les liquides concentrés sont traités par du sous-acétate de plomb. La liqueur filtrée est mélangée à dose juste suffisante de carbonate de potasse pour séparer l'excès de plomb ajouté; les liqueurs filtrées sont évaporées au bain-marie après qu'on a enlevé une trace de plomb par l'hydrogène sulfuré; on reprend le résidu sec par de l'alcool à 95° cent. : il dissout les acétates alcalins sans toucher au nitrate de potasse qui reste et qu'on purifie par cristallisation. On essaye alors si ce sel répond bien aux caractères des nitrates (voir p. 419).

ARSÉNITE DE POTASSIUM

On connaît divers *arsénites* de potassium : les arsénites $\text{AsO}^{\circ}\text{K}^{\circ}\text{II}$, et $(\text{AsO}^{\circ}\text{KH}^{\circ})^{\circ}, \text{As}^{\circ}\text{O}^{\circ}$. L'acide arsénieux forme aussi des *pyro-arsénites*.

De ces divers sels, le premier paraît exister dans la solution arsenicale usitée en médecine sous le nom de *liqueur de Fowler*. Elle se prépare en faisant bouillir jusqu'à dissolution entière : *acide arsénieux* 5 p.; *carbonate de potasse* 5 p.; *eau distillée* 500 p., et réduisant à 500 grammes de liquide. Cette liqueur s'emploie par gouttes comme

reconstituante et antipériodique, etc. Il est bon de l'ordonner mélangée au lait.

Caractères des sels de potassium.

Les sels de potassium ne sont précipités ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les sulfures ou les carbonates alcalins.

Ils forment avec l'acide perchlorique un précipité cristallin, facile à laver. L'acide hydrofluosilicique fait naître dans les solutions de sels de potasse un précipité gélatineux qui répond à la formule $\text{SiFl}^4, 2\text{KFl}$.

Les acides tartrique, picrique et le sulfate d'alumine produisent du bitartrate, du picrate et de l'alun de potasse, peu solubles, avec les solutions un peu concentrées des sels de potasse.

Avec le chlorure de potassium, le bichlorure de platine précipite un sel double formé de cubes et d'octaèdres microscopiques de chloroplatinate potassique $\text{PtCl}^4, 2\text{KCl}$ très peu soluble.

Une trace d'un sel potassique, et spécialement de chlorure de potassium, portée dans une flamme qui brûle avec excès d'air, la colore en violet. Le spectroscope y fait reconnaître les raies caractéristiques du métal (Voir p. 437).

RUBIDIUM; CÉSIIUM

Ces deux métaux accompagnent souvent le potassium et le lithium dans les eaux, les terres et les roches, mais toujours en minime proportion.

RUBIDIUM

Le *rubidium* fut extrait pour la première fois par Bunsen et Kirchhoff, en 1860, des eaux mères de l'eau minérale de *Dürkheim*, puis des résidus du traitement de la lépidolithe de Saxe, sorte de mica très riche en lithine. M. Grandeau a constaté la présence du rubidium dans les cendres de beaucoup de végétaux, en particulier dans celles de la betterave et du tabac et dans les eaux de raffinage du salpêtre.

Le rubidium métallique se prépare comme le potassium, ou par l'électrolyse d'une solution concentrée de son chlorure en présence du mercure placé au pôle négatif. Il ressemble beaucoup au potassium. Il fond à $38^{\circ},5$, s'oxyde à l'air et décompose l'eau à froid en prenant feu. Il brûle avec une flamme bleue.

Son *chlorure* anhydre, RbCl , est cubique et d'un goût salé; l'eau en dissout 83 pour 100 à 7 degrés.

Son *chloroplatinate* forme un précipité jaune clair d'octaèdres microscopiques réguliers, moins solubles dans l'eau que le sel de potassium

correspondant. L'*hydrate* RbOH , fusible au-dessous du rouge, est très caustique; son *carbonate* est caustique et déliquescent.

L'*azotate* anhydre ressemble au salpêtre et fond au rouge. Il est plus soluble que le nitrate de potasse. L'*iodure* très soluble cristallise en cubes.

On sait que le rubidium est caractérisé dans les flammes par les belles raies rouges $\lambda = 421,6$ et $420,2$, qui lui ont valu son nom.

CÉSIMUM

Le *césium* (de *cæsius*, *bleu*, à cause de ses raies spectrales bleues $\lambda = 459,7$ et $\lambda' = 456,0$) a été découvert par les précédents auteurs dans la même eau minérale de Dürkheim; elle renferme $0^{\text{re}},00017$ de chlorure de césium par litre. Les eaux de Vichy, Kreutznach, Nauheim, Ems, etc., en contiennent des traces. Le minéral le plus riche en césium est le *pollux* de l'île d'Elbe, alumino-silicate de césium, de chaux et de sodium qui contient $21,65$ de césium pour 100 . Mais on a aussi trouvé le césium dans les lépidolithes, la triphylline, la carnalite de Stassfurth.

On a pu isoler le métal par l'électrolyse de son cyanure. Il est blanc d'argent, ductile et mou. Il fond à 26 degrés et possède une densité de $1,88$. On sait seulement que c'est le plus électro-positif de tous les métaux connus.

Son *chlorure* forme des cubes anhydres très déliquescents fusibles et volatils au rouge. Son *chloroplatinate* $(\text{CeCl})^2\text{PtCl}^4$ est encore moins soluble que celui du rubidium. Son *hydrate* CeOH est déliquescent et très caustique. Son carbonate *se dissout* dans l'alcool absolu. 100 parties d'alcool dissolvent 11 p. de ce sel.

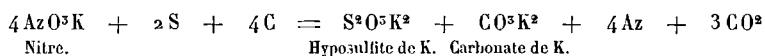
APPENDICE : LA POUDRE

L'origine de la poudre se perd dans l'histoire. Les écrivains du troisième siècle de notre ère parlent déjà d'un *feu automate* que l'on obtenait par un mélange de soufre, de sulfure d'antimoine, de nitre et de naphte. Dans son *Liber ignium*, cité par Hæffer, Marcus Græcus, qui paraît avoir vécu au viii^{e} siècle, s'exprime ainsi : « Prenez une livre de soufre pur, deux de charbon de vigne ou de saule, six de salpêtre; broyez ces substances dans un mortier de marbre et réduisez en poudre subtile. Mettez de cette poudre dans une enveloppe destinée à voler dans l'air, elle éclatera comme le tonnerre. »

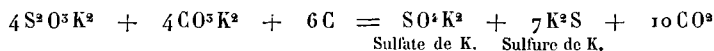
Ce n'est donc pas le moine Schwarz, qui vivait dans le xiv^{e} siècle, ce ne sont même probablement pas les Chinois, qui ont été, comme on le dit quelquefois, les inventeurs de la poudre à canon.

La poudre est un mélange intime de salpêtre, de soufre et de charbon dans des proportions un peu variables. (Nous avons donné p. 474) les équations de la combustion du charbon et du soufre, chacun pris isolément, par le nitrate de potasse. Elles indiquent que ces réactions s'accompagnent à la fois d'une grande quantité de chaleur et d'un notable développement de gaz acide carbonique et azote.

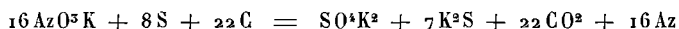
Les analyses très exactes, dues à MM. Berthelot, Craig, Fedorow, etc., des gaz et du résidu laissé par la déflagration de la poudre, ont établi que, lorsqu'elle brûle à l'air libre, la réaction est exprimée par l'équation :



Mais, lorsque la poudre brûle *sous pression*, l'hyposulfite et le carbonate formés réagissent l'un sur l'autre en présence de l'excès de charbon d'après l'équation suivante :



En résumé l'on a pour la combustion de la poudre noire sous pression :



D'après cette équation, la poudre théorique aurait donc la composition suivante que nous rapprochons de celle des poudres les plus usuelles :

	Poudre théorique.	Poudre à canon France.	Poudre de mine France.	Poudre de chasse Angleterre.	Poudre de guerre Prusse.
Salpêtre. . .	75,6	75,0	62	76	74
Soufre . . .	12,0	12,5	18	10	10
Charbon . . .	12,4	12,5	20	14	16

On voit que la poudre à canon française se rapproche tout particulièrement des nombres théoriques. Les poudres plus riches en soufre jouissent d'une inflammabilité plus grande ; celles qui contiennent plus de charbon donnent plus de gaz et sont aussi plus expansives parce que le charbon employé contient toujours une petite proportion d'hydrogène qui, en brûlant, produit plus de chaleur qu'un même poids de carbone et vient modifier quelque peu l'équation théorique ci-dessus.

MM. Sarrau et Roux ont déduit de leurs expériences le *volume*, à 0° et sous la pression de 0^m,760, des gaz de la poudre, ainsi que la *température* au moment de l'explosion, et le *travail maximum* produit. Voici quelques-uns de leurs nombres :

	Température absolue. T	Volume en litres à 0°. V ₀ .	Pression développée en atmosphères. $\frac{V_0 T}{273}$	Travail maximum en kilogrammètres. EcT
Poudre de chasse française.	4654	234	3989	373000
— à canon — . .	4360	261	4168	349000
— de mine — . .	3372	307	3793	270000

$c = 0,185$ est la chaleur spécifique moyenne à volume constant des gaz de la poudre, E l'équivalent mécanique de la chaleur.

Fabrication de la poudre. On n'emploie que du salpêtre raffiné, du charbon de bois de bourdaine, de peuplier, de saule ou de fusain, et du soufre en canons. Le charbon de bois doit être poussé au *roux* ou au *noir* suivant la qualité de la poudre à obtenir. Ce charbon contient de 1 à 4 pour 100 d'hydrogène.

On commence par pulvériser séparément les trois matières dans des tonnes revêtues de cuir à l'intérieur et munies de gobilles de bronze. Puis on les mélange et on les malaxe intimement, après humectation préalable, sous des meules à triturer, en fonte, ou bien dans des mortiers de bois où frappent des pilons à tête de fonte que soulèvent alternativement les canes d'un arbre de couche. Au bout de plusieurs heures, la poudre est *galetée*, c'est-à-dire mise en galettes, puis cassée et grenée sur des cribles, tamis et blutoirs où elle se divise en grains, s'égalise et se sépare des poussières. Elle est ensuite séchée sur des toiles, à l'air ou dans des étuves, et enfermées en barils ou en boîtes.

Propriétés physiques. — La bonne poudre est formée de grains égaux et lisses, durs, difficiles à écraser; sa couleur varie du noir au roussâtre et au noir bleuté.

La *densité gravimétrique*, ou poids du litre de poudre avec ses vides, est comprise entre 900 et 984. Le poids spécifique du grain, l'air de ses pores étant chassé, est de 2 environ. Il doit donc exister dans une bonne poudre autant de vide environ que de plein.

La poudre s'enflamme lorsqu'on la porte subitement à 270-320 degrés.

Elle s'enflamme aussi par le choc violent de fer contre fer; moins bien, par le choc de fer contre laiton ou de laiton contre laiton. Le choc de bronze contre cuivre ou bois est le moins dangereux.

La meilleure poudre est, pour une arme donnée, celle qui brûle complètement dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce.

*Autres poudres employées pour la guerre, les mines
ou la pyrotechnie.*

Nous donnons dans le tableau suivant la composition de quelques

poudres nouvelles les plus usuelles et leur puissance évaluée en kilogrammètres.

Noms des poudres.	Composition.	Travail évalué en kilogrammètres.
Dynamite n° 1.	{ Nitroglycérine 75 Silice 25 }	127
Gélatine explosive	{ Nitroglycérine. 92 Fulmicoton 8 }	195
Gélatine dynamite	{ Fulmicoton 7,7 Nitrate de potasse. 14 Sciure de bois. 6 Nitroglycérine. 92,3 }	167
Poudre à torpilles	{ Nitrate de potasse. 54 Acide picrique 45 }	90
Autre poudre à torpilles.	{ Chlorate de potasse. 75 Dinitrobenzène 20 }	112
Autre poudre à torpille.	{ Chlorate de potasse. 53 Dinitrocellulose 46 }	127
Sécurité et roburite	{ Nitrate d'ammoniaque 82 Dinitrobenzine 17 }	134
Potentite	{ Fulmicoton 59 Nitrate de potasse 36 Eau 2,5 }	116
Poudre Nobel	{ Nitrate de baryum. 68 Résine. 12 Nitroglycérine 20 })

Une des meilleures poudres sans fumée s'obtient en mélangeant la gélatine explosive avec du coton-poudre ou du collodion, de façon à avoir un produit sec et élastique. La *balistite* et la *cordite* sont l'une et l'autre des mélanges de nitroglycérine et de fulmicoton.

La *poudre à torpilles* de Dessignoles, qui peut être sans danger pilonnée, concassée et grainée, contient : *picrate de potassium*, 53; *salpêtre* 47. Si l'on remplace le salpêtre par du chlorate de potasse, on a la *poudre Fontaine* ou *poudre verte*, très dangereuse et qui explose facilement.

Voici la composition de quelques *feux colorés* employés en pyrotechnie :

Feux rouges.		Feux blancs.		Feux verts.	
Azotate de strontium.	340	Picrate d'ammoniaque.	100	Azotate de baryum.	340
Chlorate de potassium.	200	Azotate de baryum.	27	Chlorate de potassium.	200
Soufre	100	Azotate de strontium.	23	Soufre	100
Sulfure d'antimoine.	40	Feux bleus.		Sulfure d'antimoine.	20
Charbon fin	1	Chlorate de potasse.	26	Charbon fin	4
		Soufre	10		
		Oxychlorure de cuivre.	14		

TRENTE-TROISIÈME LEÇON

LE LITHIUM. — LES SELS AMMONIACAUX
 APPENDICE : ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE

LE LITHIUM

La *lithine*, ou *oxyde de lithium*, fut découverte en 1817 par Arfvedson en faisant l'analyse de la *pétalite* ou silico-aluminate de lithine. Depuis, on a signalé cette base dans le *triphane* ou silico-aluminate de lithium, de soude et de chaux, dans le *lépidolithe* ou mica rose, dans l'*amblygonite* fluophosphate d'alumine, de lithium et de soude, qui contient 8 à 10 pour 100 de lithine, ainsi que dans l'eau de mer et dans beaucoup d'eaux minérales. Parmi les plus riches en lithine citons les eaux de *Bourbonne* ($0^{\text{gr}},088$ LiCl^2 par litre); de *La Bourboule* ($0^{\text{gr}},024$ par litre); les eaux de *Vichy* ($0^{\text{gr}},030$ à $0^{\text{gr}},040$ de bicarbonate de lithium par litre); de *Royat* ($0^{\text{gr}},050$), de Carlsbad, Marienbad, Pyrmont, Kissingen, etc. Les eaux de *Maizières* ($0^{\text{gr}},069$ de lithine par litre), et celle de *Santenay* ($0^{\text{gr}},089$) sont les plus riches connues. On a rencontré le lithium dans la météorite d'Orgueil.

Lithium métallique. — Bunsen et Matthiesen ont obtenu le lithium métallique par l'électrolyse de son chlorure fondu.

C'est un métal solide, d'un éclat argentin, se conservant à l'air sec, même à l'état fondu, sans s'oxyder, se ternissant à l'air humide. Sa densité est de 0,59. Il se liquéfie à 180 degrés. On peut le réduire en lames; il est beaucoup plus dur que le sodium. Il décompose l'eau à froid.

Au rouge le lithium brûle avec une flamme blanche. Il forme un seul oxyde Li^2O qui, en s'unissant à l'eau, donne l'hydrate LiOH , ou *lithine*. Il s'unit directement au soufre, au chlore, etc.

Combinaisons du lithium. — La lithine est fort soluble dans l'eau; sa solution est alcaline et très caustique. A l'état d'hydrate, elle fond au-dessous du rouge et se reprend en une masse à cassure cristalline, hygrométrique, onctueuse au toucher.

On l'obtient en décomposant le sulfate de lithine SO^4Li^2 (moins soluble à chaud qu'à froid) par l'acétate de baryte, calcinant l'acétate formé, et décomposant par un lait de chaux le carbonate de lithine qui provient de cette calcination.

Le *carbonate de lithine* est un sel blanc, légèrement alcalin, très peu soluble : un litre d'eau en dissout 12 grammes seulement. En présence d'un excès d'acide carbonique il s'en dissout quatre fois plus. Ce sel fond au rouge en perdant lentement son acide carbonique.

Sa solution aqueuse précipite les métaux de leurs dissolutions saturées, et chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines.

Le *phosphate* ~~SO⁴H²~~ n'est soluble que dans 2500 parties d'eau. Il se dissout bien dans les sels ammoniacaux.

Le *chlorure de lithium* est un sel plus déliquescent encore que le chlorure de calcium; il cristallise toutefois à 15 degrés en octaèdres réguliers. Il est soluble dans l'éther. Il fond au rouge sombre en perdant un peu de chlore que déplace l'oxygène de l'air.

Les sels de lithium donnent au spectroscope trois raies : l'une, très faible, entre C et D de Fraunhoffer, l'autre rouge et brillante entre D et C; enfin, si la flamme est très chaude, une raie bleue.

Il existe une grande analogie entre les sels de lithium et ceux de magnésium; carbonate peu soluble dans l'eau, soluble comme celui de magnésium dans l'eau chargée d'acide carbonique, plus ou moins dissociable par la chaleur; phosphate insoluble; chlorure et nitrate déliquescents et dissociables; non-existence de superoxydes, de bisulfates et d'aluns.... Tous ces caractères sont communs aux deux métaux. Le lithium représente donc le terme de passage des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux.

Usages thérapeutiques. — Andrew Ure et Garrod ont découvert que la lithine et son carbonate dissolvent aisément les calculs et dépôts taphacés d'acide urique. 1 partie de CO²Li² en solution aqueuse dissout 4 parties d'acide urique.

Aussi, depuis peu d'années, les sels de lithine, et tout particulièrement le carbonate, à la dose de 0^{gr},3 à 0^{gr},6 par jour, et les eaux minérales lithinifères, ont-ils été préconisés pour combattre la goutte, la gravelle, le rhumatisme, la diathèse urique sous ses diverses formes.

On ne saurait encore, au sujet de l'action thérapeutique réelle des sels de lithine, se faire une opinion définitive.

SELS AMMONIACAUX

On a déjà vu (p. 257) que le gaz ammoniac AzH³ s'unit aux acides minéraux et organiques et qu'il les sature comme le ferait la potasse ou la soude. De cette union résultent des composés qui ont à la fois l'aspect, les propriétés physiques, les formes cristallines et les aptitudes chimiques générales des sels de potassium ou de sodium correspondants. Les chlorhydrate, nitrate, sulfate d'ammoniaque

CH, AzH³
Chlorhydrate
d'ammoniaque.

AzO²II, AzH³
Azotate
d'ammoniaque.

SO⁴II², 2 AzH³
Sulfate
d'ammoniaque.

se comportent de tous points comme les sels correspondants :

ClK Chlorure de potassium.	AzO ^s K Azotate de potassium.	SO ^s K ² Sulfate de potassium.
----------------------------------	--	--

Comme si, dans les sels ammoniacaux, le groupement AzH⁵ uni à l'hydrogène de l'acide jouait le rôle de l'atome de potassium dans les sels correspondants :



Frappés de ces analogies, les chimistes, depuis Ampère, ont admis dans les sels ammoniacaux l'existence de ce groupement H.Az⁵ ou AzH⁴ qui se conduit comme un véritable métal auquel Berzélius donna le nom d'*ammonium* : les sels ammoniacaux sont, dans cette hypothèse, les sels de ce *radical métallique composé*, l'*ammonium*. Les sels d'ammonium sont d'ailleurs isomorphes des sels de potassium correspondants.

On peut donner quelques preuves directes de l'existence réelle de ce groupement métallique, l'*ammonium*, dans les sels ammoniacaux.

Au fond d'une cupule creusée dans un bloc de sel ammoniac humecté d'eau plaçons du mercure et soumettons ce chlorhydrate d'ammoniaque à l'électrolyse au moyen de 4 à 6 éléments de Bunsen, l'électrode négative plongeant dans le mercure, et la positive appuyant sur le sel préalablement humecté pour le rendre conducteur. Sous l'influence du courant, le mercure va bientôt foisonner, comme lorsqu'on décompose dans les mêmes conditions la potasse ou son chlorure par une forte pile. Au pôle négatif il se produit l'amalgame d'un véritable métal alcalin. Cet amalgame ou *amidure de mercure* est une combinaison très instable qui répond à la formule AzH⁴,Hg, mais qui se dissocie, aussitôt qu'on l'abandonne à lui-même, en mercure, hydrogène et ammoniaque.

On peut obtenir plus aisément encore le même corps en faisant agir de l'amalgame de potassium sur une solution concentrée de sel ammoniac. Le métal alcalin déplace l'ammonium de son chlorure AzH⁴Cl, et celui-ci s'unissant au mercure, le transforme en une masse brillante, métallique, butyreuse, plus légère que l'eau, foisonnante, qui remplit peu à peu le vase où l'on opère.

Ces considérations et ces expériences montrent donc que les sels ammoniacaux doivent être rapprochés de ceux des métaux alcalins. Dans ces sels, le métal est remplacé par le radical complexe AzH⁴ doué d'aptitudes semblables à celles du potassium et du sodium. L'étude de ces sels ammoniacaux va nous convaincre entièrement du rôle de métal composé qu'y joue ce radical métallique.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE OU CHLORURE D'AMMONIUM

Ce corps, qu'on nomme vulgairement *sel ammoniac* ou même *salmiac*, nous venait autrefois de l'Égypte; on le retirait des suies de la combustion des fientes de chameaux. Aujourd'hui on l'obtient, dans les usines à gaz, en saturant par l'acide chlorhydrique les eaux de condensation provenant de la distillation de la houille; dans les fabriques de noir d'os, en neutralisant par le même acide les produits liquides de cette fabrication; dans celles d'engrais, en saturant de même les liqueurs que l'on obtient en recueillant dans l'eau les produits volatils de la distillation des eaux vannes résultant de la fermentation spontanée des urines et matières fécales.

Le sel ammoniac se sépare et cristallise par concentration des liqueurs ainsi obtenues : on le purifie en le sublimant dans des bombonnes de grès ou des chaudières de fonte très aplaties (fig. 193). Il se présente alors

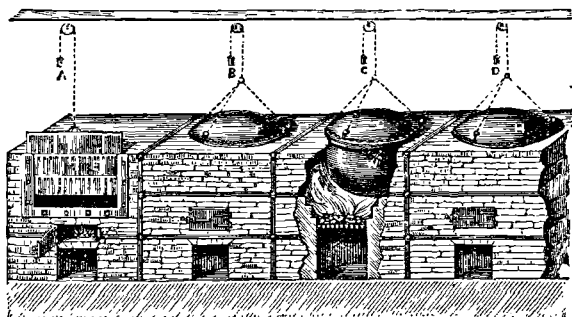


Fig. 195. — Sublimation du sel ammoniac dans des chaudières de fonte.

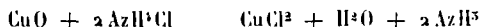
sous la forme de pains arrondis d'environ 35 centimètres de diamètre, de 10 à 15 d'épaisseur, formés d'une matière blanc grisâtre, un peu translucide, d'une densité de 1,52, qui se casse en blocs formés d'une agglomération fibreuse de cristaux.

A l'état pur, le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise en cubes ou en octaèdres groupés en feuilles de fougère, présentant souvent des facettes hémédriques trapézoïdes. Ces cristaux sont flexibles, tendres, élastiques, et par conséquent difficiles à pulvériser; leur goût est salé. Ils se dissolvent dans leur poids d'eau bouillante et dans 2,7 parties d'eau à 18°.

Au rouge naissant, ce sel se volatilise sans fondre ni se décomposer : sa dissociation ne commence qu'à une température d'environ 1000°.

Le sel ammoniac résulte de l'union de volumes égaux de gaz ammoniac AzH_3 et d'acide chlorhydrique HCl . Mais à basse température cet acide peut s'unir à 3 ou même 6 molécules de AzH_3 .

Les oxydes des métaux usuels le détruisent à chaud en donnant des chlorures, de l'azote et de l'eau :



De là, l'emploi du sel ammoniac dans l'étamage et la soudure des métaux : ce sel débarrasse à chaud les surfaces métalliques de l'oxyde qui les couvre et rend ainsi possible l'étamage, le zincage et la soudure.

Le chlorhydrate d'ammoniaque sert surtout à préparer l'ammoniaque.

La plupart des sels ammoniacaux pris à l'intérieur modifient heureusement les sécrétions des diverses muqueuses, en particulier des bronches et de la vessie, dans les cas de catarrhe. On l'a ordonné aussi dans les fièvres intermittentes à la dose de 8 grammes par jour.

A l'extérieur on l'emploie, comme stimulant, en gargarismes et en collyres.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE ET SULFURE D'AMMONIUM

On connaît le *monosulfure d'ammonium* $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$, et le *sulfhydrate* AzH^3SH ; il existe aussi des polysulfures d'ammonium.

Le *sulfhydrate* se prépare avec la solution d'ammoniaque de la même façon que les sulfhydrates correspondants de potassium ou de sodium s'obtiennent avec la potasse et la soude.

Le *sulfhydrate* AzH^3SH prend aussi naissance lorsqu'on unit directement volumes égaux d'hydrogène sulfuré et de gaz ammoniac :



Il forme des cristaux brillants, incolores, très solubles, d'une odeur piquante et hépatique. Leur solution aqueuse, presque incolore lorsqu'elle est récente, jaunit peu à peu l'air en se transformant en polysulfure d'ammonium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque jouit de la propriété de précipiter à l'état de sulfures diversement colorés les solutions des métaux lourds : il est très employé dans l'analyse.

CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE

C'est un sel blanc cristallisant en cubes, très volatil, fort soluble dans l'eau, extrêmement vénéneux, qui se dissocie dès qu'on le transforme en vapeur pour se reproduire ensuite à froid. Il s'altère rapidement en présence de l'eau en dégageant de l'ammoniaque et donnant des matières noires azotées complexes.

On l'obtient par union directe de l'acide cyanhydrique à l'ammo-

niaque ; il se forme aussi lorsque le gaz ammoniac passe sur le charbon porté au rouge.

CARBONATE D'AMMONIAQUE

On prépare un *sesquicarbonate d'ammoniaque* répondant à la formule $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2$; $2\text{CO}^3(\text{AzH}^4)\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$ en chauffant au rouge naissant, dans des cornues de fonte, un mélange intime de 1 partie de sel ammoniac et de 2 parties de craie. C'est ainsi que se prépare le carbonate d'ammoniaque ordinaire des pharmacies et du commerce. Il se présente en masses translucides, blanches, fibreuses, d'odeur ammoniacale, perdant lentement à l'air une partie de leur ammoniaque et se transformant en bicarbonate $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)\text{H}$, pulvérulent et inodore.

Pour obtenir de beaux cristaux de sesquicarbonate, on dissout celui du commerce dans de l'ammoniaque ordinaire concentrée, et l'on abandonne à l'air. Ce sel se dépose alors sous la forme de prismes droits à base rhombe, transparents, solubles dans 4 parties d'eau froide.

Ses solutions se dissocient lorsqu'on les chauffe, même avant 100 degrés, en ammoniaque et acide carbonique qui se dégagent.

Le *bicarbonate d'ammoniaque*, quoique plus stable que le sel précédent, disparaît lui-même peu à peu à l'air. Sa forme cristalline est le prisme rhomboïdal droit. Il se dissout dans 8 parties d'eau à 15 degrés.

Sous le nom de *sel volatil de corne de cerf*, on prescrivait autrefois la partie solide du produit obtenu par la distillation pyrogénée de la corne de cerf ou des os. Ce sel volatil était formé de bicarbonate d'ammoniaque imprégné d'huiles empyreumatiques, d'aniline, de bases diverses appartenant à la série pyridique, de phénols, et même d'un peu de cyanure d'ammonium. C'était une préparation très active.

Le *sel volatil d'Angleterre*, ou *alcali volatil concret*, est une vieille préparation encore quelquefois usitée, et qu'il est bon de signaler. On désigne ainsi un mélange sec de sel ammoniac et de bicarbonate de potasse qui, par double décomposition, dégage lentement du carbonate d'ammoniaque. On le fait respirer aux personnes atteintes de syncope, de faiblesses, d'épilepsie. Le sesquicarbonate d'ammoniaque a été aussi employé pour l'usage externe comme révulsif, topique et rubéfiant de la peau. On s'en est servi en pâtisserie pour donner de la légèreté aux pâtes.

SULFATE D'AMMONIAQUE

Ce sel se rencontre dans le voisinage des fumeroles volcaniques.

On en produit de grandes quantités en distillant les urines putréfiées ou les eaux de condensation de la fabrication du gaz : les parties volatiles sont reçues dans de l'acide sulfurique étendu, et les liqueurs sont

ensuite concentrées dans des bassines de plomb chauffées à la vapeur. Le sel qui reste, purifié par un léger grillage pour détruire les matières empyreumatiques, donne par cristallisations nouvelles des prismes rhomboïdaux droits, anhydres, inaltérables, répondant à la formule $\text{SO}^4(\text{AzII}^4)^2$.

Le sulfate d'ammoniaque se dissout dans 2 p. d'eau froide et dans une d'eau bouillante. Il fond vers 140° et se décompose vers 280° en donnant du bisulfite d'ammonium, de l'azote et de l'eau. Il s'unit à un grand nombre de sulfates pour former des sulfates doubles. Il sert à préparer l'alun ammoniacal. On le transforme en sel ammoniac par double décomposition au moyen du sel marin. Il est souvent employé comme engrais.

AZOTATE D'AMMONIAQUE

Il est isomorphe du nitrate de potasse. Il se prépare généralement par l'union directe de l'acide azotique à l'ammoniaque. Il est soluble dans l'alcool et dans une demi-partie d'eau à 18° degrés ; à chaud, en toute proportion. En se dissolvant dans l'eau, l'azotate d'ammonium produit un froid considérable qu'on utilise dans les laboratoires et les ménages pour faire la glace artificielle.

Si l'on projette quelques cristaux de ce sel dans une capsule de platine bien propre, portée au rouge, il passe à l'état sphéroïdal, puis, si on laisse refroidir, il se décompose tout à coup vers 250° degrés, en donnant de l'eau et du protoxyde d'azote avec une belle gerbe de feu.

L'azotate d'ammoniaque fond à 152° degrés. Il peut se détruire avec explosion si on le surchauffe. Ce sel absorbe à froid le gaz ammoniac et se liquéfie.

PHOSPHATES D'AMMONIAQUE

Le phosphate basique $\text{PO}^4(\text{AzII}^4)^3$ forme des cristaux confus lorsqu'on évapore la solution de l'acide phosphorique saturée d'ammoniaque. Il se dissocie rapidement à l'air ou à chaud en perdant AzII^3 et donnant le phosphate bi-ammoniacal $\text{PO}^4\text{II}(\text{AzII}^4)^2$. Celui-ci cristallise en gros prismes clinorhombiques transparents qui perdent eux-mêmes de l'ammoniaque à chaud. Le *phosphate mono-ammonique* $\text{PO}^4\text{H}^2(\text{AzII}^4)$ cristallise en prismes quadratiques. Il a été trouvé, comme le précédent, dans certains échantillons de guanos.

Ces deux derniers sels peuvent exister dans les urines normales.

Le *phosphate sodico-ammoniaque* $\text{PO}^4\text{IINa}(\text{AzII}^4)$ a été rencontré aussi dans les guanos et les urines. On le désigne souvent sous le nom de sel de phosphore. Il est efflorescent. Fondu, il se transforme en phosphate,

ou plutôt métaphosphate sodique vitreux. On l'emploie dans l'analyse au chalumeau.

Caractères des sels ammoniacaux.

Ces sels sont isomorphes avec ceux de potasse, à l'exception toutefois des carbonates. Chauffés au rouge, ils se volatilisent sans laisser de résidu. Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les sulfures, ni par les carbonates alcalins. Traités par les alcalis fixes, la chaux et la baryte, ils dégagent du gaz ammoniac facile à distinguer à son odeur et fumant au contact d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique.

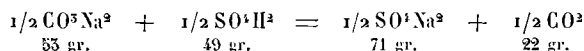
Ils forment avec le chlorure de platine un chloroplatinate jaune, cristallisant en cubes et en octaèdres peu solubles, répondant à la formule $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{AzH}_4\text{Cl}$. Ce sel est donc analogue de composition, comme il l'est de propriétés, avec le chloroplatinate de potassium $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$.

Tous les sels ammoniacaux, sauf l'azotate, chauffés avec du zinc et de l'eau, dégagent de l'hydrogène.

APPENDICE : ALCALIMÉTRIE; ACIDIMÉTRIE

L'*alcalimétrie* a pour but de déterminer le poids réel d'alcali libre ou carbonaté contenu dans une potasse, une soude commerciale, ou même dans une liqueur alcaline quelconque. Pour atteindre ce but, plusieurs méthodes peuvent être suivies : celle que créa Gay-Lussac vers 1810, la *méthode volumétrique* ou par *liqueurs titrées*, est la plus commode. Les instruments et les titres des liqueurs primitives du premier inventeur ont subi diverses transformations, mais rien n'a été ajouté d'essentiel aux principes ni aux procédés si pratiques du célèbre chimiste.

Dissolvons dans un litre d'eau 53 grammes de carbonate de soude pur (¹), c'est-à-dire le demi-poids moléculaire ou l'*équivalent* de ce sel. Le tableau des équivalents nous apprend que, pour former du sulfate de soude neutre avec toute la soude de ce carbonate, il faudra 49 grammes d'acide sulfurique pur SO^4H^2 , c'est-à-dire le poids de la demi-molécule ou l'*équivalent* de cet acide. C'est ce qu'indique l'équation suivante :



Cette équation est facile à vérifier par l'expérience. Si, dans une solution de 53 grammes de carbonate de soude pur et sec, bleui par la teinture de tournesol, j'ajoute une solution de 49 grammes d'acide sulfurique pur SO^4H^2 , la liqueur résultant prendra la *teinte vineuse* indécise qui

(1) On l'obtient par calcination au rouge vif de 74^{gr},5 environ de bicarbonate sodique pur : humectation de la masse avec de l'eau, recalcination au rouge, enfin pesée exacte de 55 grammes du carbonate neutre et pur qui reste comme résidu.

caractérise les liqueurs neutres. Qu'on ajoute à ce moment une goutte de plus d'acide sulfurique, même étendu, tout à coup la liqueur virera au rouge pelure d'oignon caractéristique de l'excès d'acide, comme elle aurait viré au bleu si j'avais ajouté une trace d'alcali.

Versant dans le litre de solution ci-dessus, contenant 53 grammes de carbonate de soude et bleuic par un peu de tournesol, une solution quelconque d'acide sulfurique, si la teinte bleue disparaît tout à coup pour faire place à la teinte rouge, c'est qu'à ce moment, à un très léger excès près, j'aurai ajouté une quantité d'acide sulfurique justement capable de neutraliser 53 grammes de carbonate de soude, c'est-à-dire 49 grammes d'acide réel SO_4H^2 . Je connaîtrai donc le *titre* de cette liqueur acide, c'est-à-dire la quantité d'acide contenue dans un volume donné, et il serait facile, par concentration ou addition d'eau, de l'amener à tout autre titre qui conviendrait.

Une liqueur qui contient exactement par litre le poids *équivalent* de carbonate de soude (53 gr.), ou de carbonate de potasse $69^{\text{gr}}, 1$; ou bien le poids équivalent de soude NaOH (40 gr.), ou le poids correspondant de potasse KOH (56 gr.), porte le nom de liqueur *titrée alcaline normale*. Un litre de chacune de ces liqueurs saturera le poids *équivalent* de tous les acides (1).

Avec l'une de ces liqueurs *titrées alcalines*, il est facile d'obtenir pratiquement une *liqueur titrée acide normale*, c'est-à-dire contenant par litre le poids équivalent de chacun des acides minéraux ou organiques, et de *titrer* ces acides, c'est-à-dire de connaître leur poids absolu par litre.

Exposons la marche à suivre pour l'acide sulfurique par exemple; dissolvons, après l'avoir exactement pesé, 52 à 53 grammes de cet acide, tel que nous le fournit le commerce, dans un litre d'eau; mélangeons bien, puis, au moyen d'une burette spéciale, dite burette de Gay-Lussac ou avec la *burette de Mohr* qui n'en est qu'une modification (fig. 194), burette divisée en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, versons goutte à goutte cet acide dans 10 centimètres cubes, mesurés à l'aide d'une pipette spéciale, de liqueur normale de carbonate de soude placée dans un verre de Bohême et préalablement bleuic par un peu de teinture de tournesol. Nous continuerons à verser l'acide tant que la liqueur restera d'un bleu franc (2); vient un moment

(1) Je dis le poids *équivalent*, mais non pas le poids *moléculaire*.

(2) Avec le tournesol, il ne faut jamais verser la liqueur alcaline dans la liqueur acide, mais toujours celle-ci dans la liqueur alcaline, de façon à passer du bleu au rouge. Le mode inverse manquerait de sensibilité. Si, au contraire, on se sert, comme indicateur, de la *coralline*, que les alcalis colorent en pourpre et que décolorent les acides, ou de la *phtaléine* qui, par les alcalis devient d'un beau violet, et se décolore par les acides, il faut verser l'alcali dans l'acide jusqu'au virage. L'*hélianthine* vire au rouge par les *acides forts* seulement.

où elle prend une teinte vineuse due aux bicarbonates et à l'excès d'acide carbonique que déplace peu à peu l'acide sulfurique, et qui reste dissous. Cette teinte violacée repasse au bleu si l'on chauffe modérément la liqueur pour chasser l'acide carbonique. Il arrive enfin qu'une goutte nouvelle

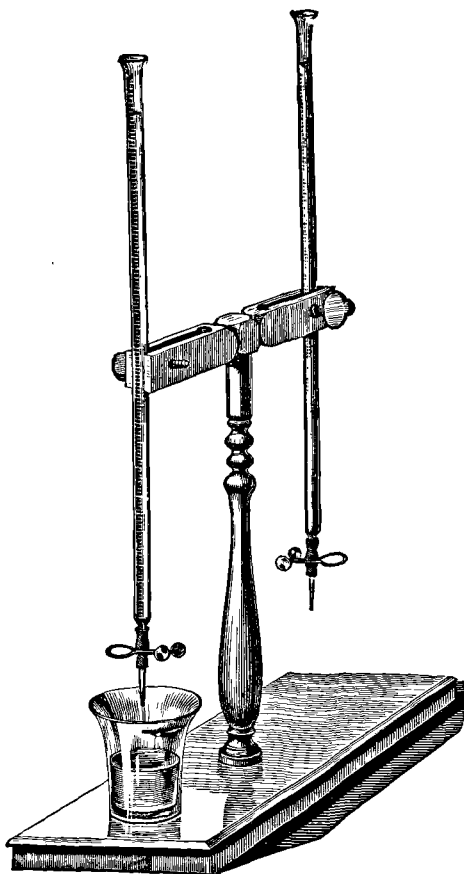


Fig. 194. — Burette à pinces de Mohr pour l'alcalimétrie ou l'acidimétrie et vase de Bohême.

d'acide sulfurique fait virer définitivement la liqueur au ton pelure d'oignon. C'est l'indication précise qu'un léger excès de la liqueur acide (excès inférieur à une goutte) vient d'être employé pour saturer les 10 centimètres cubes de solution de liqueur alcaline normale primitive. Or, si 1000 centimètres cubes de cette liqueur contenaient 53 grammes de carbonate CO^2Na^2 réel aptes à être saturés par 49 grammes d'acide sulfurique, les 10^{cc}, mesurés et versés dans le verre de Bohême, contenaient $\frac{53}{100}$ ou 0^{gr},53 de carbonate CO^2Na^2 réel, quantité que doit saturer théoriquement la 100^e partie de 49 grammes d'acide sulfurique, c'est-à-dire 0^{gr},49. Telle est donc la quantité exacte d'acide sulfurique contenue dans le volume de solution acide qui a été employée pour arriver à la neutralisation. Supposons, par exemple, que ce volume

de liqueur acide soit de 9^{cc},85. Puisque ce volume satureront 10 centimètres cubes de liqueur alcaline normale, 985 centimètres cubes de cette liqueur acide satureront 1000 centimètres cubes de liqueur alcaline. Ils contiennent par conséquent juste la quantité d'acide apte à saturer 53 grammes de carbonate de soude, quantité qui répond à 49 grammes d'acide sulfurique monohydraté SO^4H^2 . Si donc à ces 985 centimètres cubes j'ajoute assez d'eau distillée pour faire un litre,

j'aurai une liqueur d'acide sulfurique telle que 1000 centimètres cubes satureront exactement 1000 centimètres cubes de *liqueur normale alcaline*. J'aurais ainsi préparé une *liqueur titrée normale d'acide sulfurique*, c'est-à-dire contenant juste, par litre, un équivalent ou 49 grammes d'acide sulfurique réel SO^4H^2 .

On pourrait obtenir de même une liqueur normale d'acide chlorhydrique ($36^{\text{gr}},5$, gaz HCl), ou d'acide nitrique ($63^{\text{gr}}\text{AzO}^5\text{H}$) par litre.

Ces *liqueurs acides normales* ainsi préparées, il est facile maintenant de reconnaître, grâce à elles, le titre alcalimétrique d'une potasse ou d'une soude commerciales. Pesons au trébuchet 50 grammes de potasse perlasse brute, dissolvons-la dans un litre d'eau, prenons exactement avec la pipette graduée 100 centimètres cubes de cette solution : ils correspondront à 5 grammes de cette potasse commerciale. A cette liqueur placée dans un petit verre de Bohême capable d'aller au feu, et après avoir coloré par une ou deux gouttes de tournesol, ajoutons avec la burette graduée (fig. 194) la solution d'acide sulfurique normale ci-dessus préparée (49 grammes d'acide SO^4H^2 par litre), jusqu'au moment où le virage subit du bleu au rouge se produit à chaud. Ce virage arrivera, par exemple, après qu'on aura versé $36^{\text{cc}},5$ de liqueur normale acide. 1000 centimètres cubes de cette solution normale acide saturent leur équivalent de carbonate de potasse, soit $69,1$ de CO^3K^2 réel; les 36 centimètres cubes employés saturent donc x de CO^3K^2 , d'où l'équation :

$$\frac{1000}{69^{\text{gr}},1} = \frac{36,5}{x}; \text{ d'où l'on tire : } x = \frac{69^{\text{gr}},1 \times 36,5}{1000} = 2^{\text{gr}},522.$$

Les 5 grammes de potasse commerciale employés contenaient donc $2^{\text{gr}},522$ de carbonate de potasse réel; 100 grammes de cette potasse contiendront vingt fois plus, soit $50^{\text{gr}},44$ de potasse réelle.

Supposons qu'il s'agisse de prendre, au contraire, le *titre d'un acide commercial*, chlorhydrique ou nitrique par exemple. On en pèsera exactement 100 grammes, qu'on dissoudra dans l'eau de façon à faire 1 litre; on mesurera d'autre part à la pipette-jauge 10 centimètres cubes de liqueur titrée alcaline de carbonate de soude qu'on versera dans un petit gobelet de Bohême, et, après avoir bleui cette liqueur au tournesol, on ajoutera au moyen de la burette de Gay-Lussac ou de Mohr, la solution acide à titrer, avec les précautions précédemment indiquées et jusqu'au virage. Supposons qu'il faille verser $8^{\text{cc}},5$ de cette liqueur acide : ce volume contient la quantité d'acide chlorhydrique qui neutralise exactement le carbonate de soude des 10 centimètres cubes de liqueur alcaline normale employés, soit $0^{\text{gr}},53$ de CO^3Na^2 . Or on sait, par la table des équivalents, que le poids d'acide réel HCl qui sature $0^{\text{gr}},53$ de CO^3Na^2 est $0^{\text{gr}},365$. Telle est donc la quantité d'acide réel HCl con-

tenue dans 8^{cc},5 de la liqueur acide. Nous aurons donc pour le poids x de cet acide par litre :

$$\frac{8.5}{0^{\text{gr}},365} = \frac{1000}{x}; \quad \text{d'où} \quad x = \frac{0^{\text{gr}},365 \times 1000}{8,5} = 42^{\text{gr}},522.$$

Les 100 grammes d'acide commercial, qu'on avait étendus à 1 litre de liqueur à titrer, contenaient donc 42^{gr},8 d'acide réel.

L'emploi de liqueurs titrées, acides ou alcalines, rend tous les jours à l'industrie et dans les laboratoires les plus grands services. Le choix de la teinture qui sert à reconnaître le moment précis de la saturation permet même de doser successivement dans une solution l'alcali libre et l'alcali carbonaté, ou de déterminer séparément l'acidité due aux acides minéraux et aux acides organiques, aux acides réels et aux sels acides (voir *note*, p. 489). Mais nous devons, pour ces détails, renvoyer aux ouvrages spéciaux d'analyse quantitative.

TRENTE-QUATRIÈME LEÇON

LE CALCIUM; LE STRONTIUM; LE BARYUM. — APPENDICE : MORTIERS ET CEMENTS

Le *calcium*, le *baryum* et le *strontium* forment la famille très naturelle des métaux *alcalino-terreux*, ainsi nommés parce que plusieurs de leurs sels, les carbonates en particulier, ont l'aspect des terres usuelles où domine le plus souvent le *calcaire*, tandis que leurs oxydes, solubles dans l'eau et alcalins, les rapprochent des *métaux alcalins* que nous venons d'étudier.

L'insolubilité des carbonates, phosphates, silicates, borates, etc., des métaux de cette 2^e famille, et la faible solubilité de leurs sulfates, les éloigne des alcalis, aussi bien que les en éloignent les formes cristallines de leurs sels. Toutefois les métaux alcalino-terreux se rapprochent par leurs sulfates anhydres (*anhydrite*, *barytine*, *célestine*) des sulfates anhydres alcalins qui cristallisent comme eux dans le système du prisme rhombique droit ($mm = 100$ à 104). D'autre part, l'un de ces métaux, le calcium, sert de terme de passage aux métaux des familles suivantes : *magnésium*, *fer*, etc., dont les carbonates cristallisent en rhomboèdres isomorphes entre eux et avec la calcite. Mais par une autre de ses formes, celle du prisme droit à base rectangle, le carbonate de chaux se rattache aux carbonates de baryum et de strontium isomorphes de l'*aragonite* ou carbonate de chaux rhombique.

Le calcium, terme de passage, devrait donc être étudié après le

baryum et le strontium, immédiatement avant le magnésium, mais son importance fait que nous nous occuperons de lui tout d'abord.

A un grand nombre de points de vue le plomb pourrait être rapproché des métaux de cette seconde famille. Le sulfate de plomb naturel est isomorphe de la barytine; le carbonate de plomb l'est de l'*aragonite*; l'oxyde PbO est un peu soluble dans l'eau et alcalin. Mais la densité du plomb, son inaltérabilité en présence de l'eau, le peu de solubilité des chlorures, bromure, iodure de plomb, éloignent ce métal de cette famille.

Les oxydes alcalino-terreux sont irréductibles par le charbon et par l'hydrogène. En présence du charbon et à très haute température (3 000 degrés), ces oxydes donnent seulement des carbures C^2R^3 , et si l'azote intervient, des azotures Az^2R^3 (*Moissan*).

Pris à l'intérieur, les sels de ces métaux produisent à *dose élevée* des contractures musculaires et tétaniques, et finalement, l'arrêt du cœur en systole. Le plus actif est le baryum, le calcium vient ensuite; le strontium est à peu près inoffensif.

LE CALCIUM

Le *calcium* existe dans la nature surtout à l'état de carbonate (*calcaire*) et de sulfate anhydre ou hydraté (*anhydrite*, *gypse*). Les *phosphates de chaux* sont très répandus et se rencontrent çà et là en amas. Beaucoup de silicates naturels doubles ou triples renferment de la chaux.

En 1808, H. Davy isola le premier le calcium par la pile. Bunsen et Mathiessen l'obtinrent ensuite par l'électrolyse du chlorure de calcium fondu; plus tard Liès-Bodard et Jobin le préparèrent en décomposant au rouge sombre l'iodure de calcium par du sodium. En chauffant au rouge vif le chlorure de calcium (3 p.) avec le zinc (4 p.) et le sodium (1 p.), on obtient un alliage de zinc qu'on distille; il laisse le calcium comme résidu (*Caron*).

C'est un métal jaune pâle, brillant, se ternissant à l'air humide, un peu plus dur que l'étain, malléable, d'une densité de 1,7, non volatil. Il brûle avec une flamme jaune éblouissante. Il décompose l'eau surtout en présence des acides.

Le calcium forme deux oxydes : le protoxyde ou *chaux* CaO , et le bioxyde CaO^2 répondant au bioxyde de baryum et qui est sans intérêt.

PROTOXYDE DE CALCIUM OU CHAUX

Préparation. — L'oxyde de calcium ou *chaux* se prépare industriellement par la calcination du calcaire ou carbonate de chaux naturel.

On chauffe au rouge la *Pierre à chaux* ou calcaire brut dans des fours, dits *fours à chaux*, de forme biconique (fig. 195). Après allumage avec un peu de bois, on les charge par la gueule de lits successifs de calcaire concassé et de charbon;

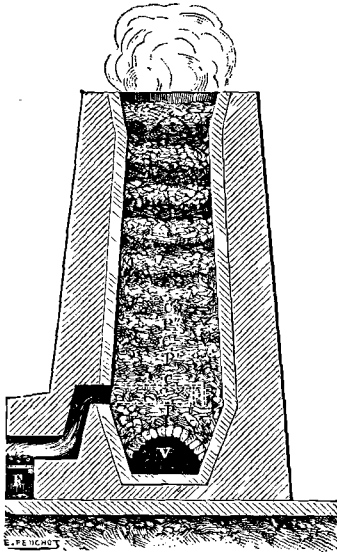


Fig. 195. — Four à chaux.

on retire à mesure, par le bas, la chaux calcinée, tandis que l'on recharge par le haut la pierre à chaux et le combustible.

La chaux brute ainsi fabriquée se présente en blocs blancs grisâtres ou jaunâtres, contenant toutes les impuretés du calcaire naturel. Les calcaires presque purs donnent une chaux blanche foisonnant avec l'eau : c'est la *chaux grasse*; les calcaires impurs mélangés d'argile, de magnésie, de silice, fournissent une chaux qui se délite difficilement par l'eau et se boursoufle peu. C'est la *chaux maigre*.

Si l'on veut obtenir de l'oxyde de calcium à peu près pur, il faut calciner du marbre blanc, ou du *spath d'Islande*, dans un creuset percé d'un trou dans le fond. Pour avoir de la

chaux tout à fait pure, on peut chauffer au rouge vif dans un creuset de platine de l'azotate calcique bien purifié.

Propriétés. — L'oxyde de calcium pur est en masses blanches, amorphes, d'une densité de 3,0 à 2,3; il fond vers 3300 degrés.

A l'air, la chaux *vive*, ou calcinée, se délite lentement et se transforme en un mélange de carbonate et d'hydrate de calcium.

Elle absorbe avidement l'eau, s'échauffe peu à peu, se fendille, se boursoufle et tombe en poussière. On dit alors que la chaux est *éteinte*. En continuant à l'additionner d'eau, la chaux forme avec elle une bouillie blanche qui porte le nom de *lait de chaux*. Si on laisse déposer ce lait, on en sépare, par décantation ou filtration, une solution claire qui bleuit le tournesol, c'est l'*eau de chaux*; son goût est un peu alcalin, douceâtre et astringent. A la température ordinaire un litre d'eau dissout seulement 1^{er},29 de chaux CaO. Cette solubilité diminue avec la température : à 100 degrés elle n'est plus que 0^{gr},79 par litre. L'*eau de chaux* attire l'acide carbonique de l'air et se trouble.

En ajoutant de l'eau oxygénée à l'eau de chaux, on obtient une lente cristallisation d'hydrate de bioxyde de calcium CaO²,8H²O.

La chaux est employée pour caustifier les alcalis, produire l'ammo-

niaque, déféquer les jus sucrés, épiler et préparer les peaux, fabriquer l'acide sténérique, mais surtout pour fabriquer les *mortiers* destinés à bâtir (V. p. 508).

L'eau de chaux est souvent utilisée en thérapeutique. On ordonne généralement l'eau de chaux seconde, c'est-à-dire l'eau de chaux obtenue après le rejet de la première eau qui a séjourné sur la chaux éteinte et qui s'est chargée de presque toutes les impuretés, chlorures, sulfates, sels de potasse, etc., qui accompagnent la chaux brute. L'eau de chaux seconde est ordonnée dans les diarrhées chroniques, contre le muguet, pour déterger certains ulcères, etc. On la donne par cuillerées mêlée au lait.

La chaux caustique se dissout très bien dans l'eau sucrée. Le *sucrate de chaux* a été ordonné contre la diarrhée à la place de l'eau de chaux. C'est un médicament assez énergique.

SULFURES DE CALCIUM

Le monosulfure de calcium CaS se forme lorsqu'on chauffe la chaux au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré, ou lorsqu'on calcine le sulfate calcique avec du charbon. Il est fort peu soluble. Humecté d'eau, il se transforme à l'air en hyposulfite de calcium et carbonate, avec dépôt de soufre.

On prépare un polysulfure de calcium impur, mélangé d'hyposulfite et d'oxysulfure, en faisant bouillir un lait de chaux avec du soufre en fleur. C'est le *foie de soufre calcaire* utilisé quelquefois pour la préparation des bains sulfureux.

CHLORURE; FLUORURE DE CALCIUM

Chlorure de calcium. — On obtient ce sel à l'état d'hydrate $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en traitant le calcaire par l'acide chlorhydrique, concentrant fortement et laissant cristalliser à froid. Cet hydrate forme des prismes hexagonaux, très déliquescents, solubles dans $\frac{1}{15}$ de leur poids d'eau à 15° : ils perdent $2\text{H}_2\text{O}$ dans le vide. Cet hydrate se liquéfie à 29° et se transforme lorsqu'on le chauffe en une masse presque exempte d'eau, poreuse, très hygroscopique, dont on se sert pour dessécher les gaz. Le chlorure de calcium anhydre fond ensuite au rouge naissant et peut se couler en plaques. Il sert à déshydrater les liquides qui ne le dissolvent pas. Il est soluble dans l'eau avec élévation de température, tandis que son hydrate produit en se dissolvant un abaissement notable de température, et, mélangé de glace pilée, fait tomber le thermomètre à -15° . Il se dissout dans l'alcool et donne ainsi un alcoolate. Le chlorure de calcium s'unit à l'ammoniaque et forme le composé dissociable $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{AzH}_3$.

Le chlorure de calcium est partiellement décomposé au rouge par la vapeur d'eau en oxychlorure de calcium et acide chlorhydrique.

A la dose de 0^{gr},5 à 2 grammes par jour, incorporé dans un sirop, ce sel aurait été employé avec succès pour combattre le rachitisme, la scrofule, la phtisie, les engorgements viscéraux.

On l'a proposé pour éteindre les incendies et abattre la poussière des villes.

Fluorure de calcium. — On le connaît en minéralogie sous le nom de *spath fluor* ou *fluorine*. Il cristallise en cubes translucides blancs ou colorés en vert, bleu ou jaune, de densité = 3,1. La poudre de spath fluor chauffée à l'air émet des lueurs violacées (*fluorescence*). Le fluorure de calcium est insoluble dans l'eau, toutefois on en trouve des traces dans la plupart des eaux potables. Ce sont elles qui, rencontrant le phosphate de chaux, s'unissent à lui pour donner l'apatite ou fluophosphate de chaux.

Ce fluorure existe dans l'émail des dents, les os, etc. Il sert à préparer les acides fluorhydrique et fluosilicique, ainsi que les autres fluorures.

CARBONATE DE CHAUX

Ce corps important, dont les grandes masses forment les assises immenses de la plupart des roches sédimentaires stratifiées des *terrains calcaires*, se rencontre à l'état de pureté sous deux formes cristallines distinctes : l'*aragonite*, formée de prismes droits à base rectangle (mm = 116°16'), et la *calcite*, *spath d'Islande*, ou *spath calcaire*, qui affecte la forme rhomboédrique (pp = 105° 5'). Le carbonate de chaux est donc dimorphe.

On peut préparer à volonté ces deux variétés de carbonate calcaire. Si l'on fait passer à froid dans de l'eau de chaux un lent courant d'acide carbonique, il cristallise des rhomboèdres de *calcite* d'une densité de 2,7; si la réaction se fait à 100 degrés, il se précipite des prismes d'*aragonite* d'une densité de 2,93. Au rouge sombre l'aragonite se désagrège et devient rhomboédrique.

Variétés de calcaire. — On distingue dans les calcaires proprement dits des variétés nombreuses :

La *craie* ou calcaire amorphe, infusible, à grains très fins, est en grande partie formée de débris de coquilles d'animaux microscopiques ayant vécu dans les mers géologiques et surtout crétacées; leur dépôt se continue encore à cette heure au fond de nos mers modernes. On sait à quels usages on emploie cette substance sous les noms de *craie*, de *blanc d'Espagne*, de *blanc de Meudon*, etc.

Le *calcaire grossier* est ce calcaire déposé dans les mers secondaires

et tertiaires englobant un certain nombre de coquilles qui lui donnent son aspect caverneux spécial. Il sert comme pierre à bâtir.

Le *calcaire compact* est amorphe, massif, apte à recevoir le poli. Les *pierres lithographiques* sont du calcaire compact à grain microscopique. On connaît le principe de la lithographie due au Bavaois Senefelder (1799) : grâce à la pâte calcaire très fine de la pierre *lithographique*, on peut, après l'avoir divisée en plaques polies, dessiner à la surface de ces plaques avec un crayon gras. Si l'on mouille alors la planche ainsi préparée, et si l'on passe ensuite un rouleau à l'encre grasse, cette encre n'adhérera qu'au dessin, sur lequel l'eau n'a pu se fixer. On pourra donc se servir de cette planche pour transporter par impression le dessin sur papier autant de fois qu'on le voudra, puisqu'on peut répéter indéfiniment l'encrage de la pierre.

Les *marbres* sont formés de carbonate de chaux finement cristallisé, blanc, saccharoïde, semi-transparent (*marbre blanc, marbre statuaire*), ou coloré par des oxydes et des sels métalliques, quelquefois par des matières organiques bitumineuses. Les *marbres brèches* sont formés de fragments anguleux unis par un ciment calcaire. Les *verts antiques* résultent d'un mélange de calcaire et de serpentine verte. L'*albâtre calcaire, albâtre oriental, onyx d'Algérie*, est une variété

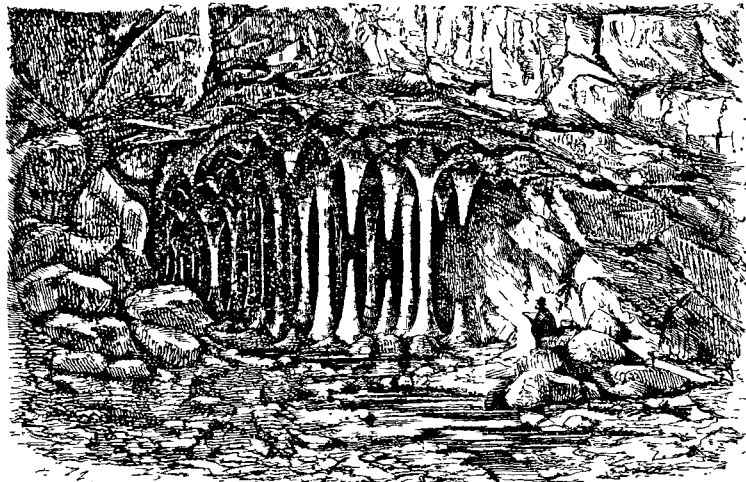


Fig. 196. — Grotte avec stalactites et stalagmites.

de carbonate de chaux laitieux, translucide, semi-cristallin, à couches concentriques rubanées diversement colorées, apte à prendre un beau poli. Les *stalactites et stalagmites* qui tapissent les grottes (fig. 196), ainsi que les *géodes*, sont, comme l'albâtre, formées de calcite concréc-

tionnée qu'ont abandonnée les eaux qui l'avaient dissoute d'abord, grâce à l'excès de leur acide carbonique.

Le *calcaire marneux* et les *marnes* sont des calcaires mêlés de silicates de chaux et de magnésie, d'argile, etc.

Propriétés. — Le carbonate de chaux *neutre* se dissout à froid dans 35 000 à 45 000 parties d'eau, et dans 8834 parties d'eau bouillante. Un litre d'eau pure dissout donc environ 25 milligrammes de calcaire, fait très important dont il faut tenir compte dans l'explication des grands phénomènes naturels. Mais, sous l'influence de l'acide carbonique, le calcaire se dissout bien plus abondamment : un litre d'eau saturée de cet acide à 10° dissout 0^{gr},88 de calcaire qui se sépare dès que l'acide carbonique diminue ou disparaît. Telle est l'explication de la propriété de ces *sources pétifiantes*, telles que *Sainte-Allyre*, *San-Felippo*, le *Sprüdel* de Carlsbad, etc., et des dépôts anciens ou modernes des *tufs*, *travertins* ou stalactites formés, par les eaux calcaires, autour des sources ou sur le trajet des failles. De là aussi ces dépôts et pétrifications laissés par beaucoup d'eaux potables dans les tuyaux de conduite.

Chauffé au rouge, le carbonate de chaux se décompose et se transforme en chaux CaO. On a dit (p. 19) que la tension de l'acide carbonique qu'il émet est invariable pour chaque température et croît rapidement avec elle à partir de 400 degrés (*II. Debray*).

Halles a démontré il y a longtemps que lorsqu'on le chauffe dans un canon de fusil fermé aux deux bouts pour empêcher le départ de l'acide carbonique, le carbonate de chaux subit une sorte de semi-fusion et se change en marbre. Cette transformation a lieu vers 1200°.

Le *carbonate de chaux* s'unit à divers autres carbonates : la *dolomie* est un *carbonate double de magnésie et de chaux* qu'on ne saurait considérer comme un simple mélange, mais dans lequel les proportions relatives des deux carbonates varient notablement : l'acide chlorhydrique, même concentré, l'attaque difficilement. Le *barytocalcite* a pour formule CaCO³.BaCO³. La *gay-lussite* est un carbonate double hydraté de calcium et de sodium CaCO³.Na²CO³.5H²O. On connaît même un carbonate double de chaux et de plomb.

SULFATE DE CHAUX

Le *gypse*, ou *Pierre à plâtre*, SO⁴Ca,2H²O, est un sulfate de chaux naturel contenant deux molécules d'eau de cristallisation. On le trouve en amas considérables dans les terrains du trias et dans le permien, où il peut être accompagné d'un sulfate de chaux anhydre SO⁴Ca, qui porte le nom d'*anhydrite*, minéral souvent en relation avec les gisements de sel gemme, comme à Stassfurth, en Galicie, en Meurthe-

et-Moselle, etc. On rencontre aussi le gypse dans les terrains crétacés.

Le gypse cristallise en prismes obliques à base rhombe, souvent maclés sous forme de *fer de lance* (fig. 197). Ces cristaux sont aisément clivables, rayables à l'ongle, blancs ou blanc jaunâtre; d'autres fois saccharoïdes, pulvérisables entre les doigts. Quelquefois le gypse est en masses translucides, blanches ou colorées, compactes, à grain très fin. On a donné le nom d'*albatre* à cette dernière variété.

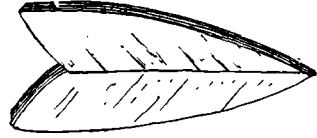


Fig. 197. — Gypse en fer de lance.

Le sulfate de chaux à l'état de gypse pur est blanc, insipide, peu soluble : 1 litre d'eau à 0 degré en dissout 1^{er},90; à 38 degrés, 2^{er},14, c'est un *maximum*; à 99 degrés, 1^{er},75. Ces nombres se rapportent au sel anhydre SO⁴Ca. Il est assez soluble dans l'acide chlorhydrique même étendu. On a vu (p. 82) que les eaux naturelles qui contiennent du sulfate de chaux, accompagné souvent d'un peu de sulfate de magnésie, prennent un goût douceâtre ou amer et sont impropres aux usages domestiques; ce sont des eaux *séléniteuses*.

Lorsqu'on chauffe le gypse, il se déshydrate rapidement et presque complètement vers 120 degrés en se transformant en *plâtre* qui ne contient plus d'eau. Ce sel reprend facilement son eau de cristallisation lorsqu'on l'humecte à nouveau; mais si on le chauffe à 160 degrés il perd toute son eau et dès lors ne fait plus prise, c'est-à-dire ne s'unit plus à l'eau que très difficilement. L'*anhydrite* pulvérisée naturelle s'hydrate toutefois lentement à l'air humide.

Le sulfate de chaux se dépose des eaux séléniteuses à l'état anhydre lorsqu'on les évapore à 100°. L'industrie des fabricants de plâtre est fondée sur les faits précédents. La pierre à plâtre est, au sortir de la carrière, disposée en voûtes grossièrement assemblées sous des hangars faits de matériaux incombustibles ou dans des fours (fig. 198), de façon que les blocs laissent entre eux des interstices suffisants pour laisser passer la flamme et la fumée de fagots de bois qu'on allume à la partie inférieure. On entretient dans ces fours un feu très modéré qui pénètre lentement la masse et la déshydrate. Le gypse ainsi transformé en plâtre est ensuite pulvérisé dans des moulins spéciaux.

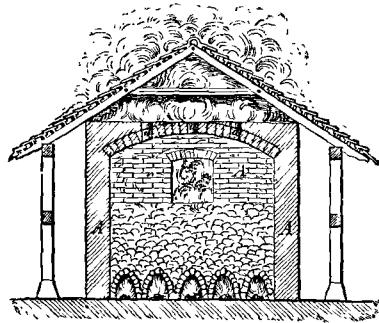


Fig. 198. — Four à plâtre.

Le plâtre en poudre *gâché* avec son volume d'eau s'échauffe sensiblement et se prend assez rapidement en une masse qui devient de plus en plus dure en se dilatant légèrement et reproduisant le sulfate initial $\text{SO}^4\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$. L'augmentation de volume que subit ainsi le plâtre fait qu'il pénètre dans tous les joints et interstices. Aussi l'emploie-t-on pour prendre des empreintes et fabriquer des moules.

Si au plâtre bien pulvérisé on ajoute une solution tiède de colle forte, que l'on peut mélanger de matières colorantes, le plâtre se prend en une masse dure, susceptible de recevoir un beau poli : c'est le *stuc*, substance qui imite parfaitement le marbre. On obtient une matière analogue en soumettant à une seconde cuisson du plâtre trempé dans de l'eau contenant 10 p. 100 d'alun. On le durcit encore notablement en ajoutant des silicates solubles ou en le gâchant avec de l'alun.

On fait usage du plâtre, en agriculture, pour amender les prairies, en particulier les prairies de légumineuses ; il rend solubles les alcalis des feldspaths et absorbe l'ammoniaque. En chirurgie il est utilisé pour obtenir les bandages inamovibles. Dans du plâtre fin dont on fait une bouillie claire avec de l'eau, on trempe des bandelettes de tissus tramés largement, et l'on en entoure le membre du blessé préalablement enveloppé d'ouate et muni d'attelles. Ces bandelettes imprégnées de plâtre ne tardent pas à former un tout solide, résistant et suffisamment léger.

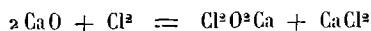
SULFITE ET HYPOSULFITE DE CALCIUM

Sulfite SO^3Ca . — Il s'obtient directement par la chaux ou la craie et l'acide sulfureux. Il se dissout en 800 parties d'eau. Dans un excès d'acide sulfureux il abandonne des cristaux $\text{SO}^3\text{Ca}, 2\text{H}^2\text{O}$. Sa solution est employée pour la conservation de la bière, le blanchiment, etc.

Hyposulfite $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ca}$. — Il obtient en faisant bouillir un lait de chaux avec le soufre, puis sursaturant d'acide sulfureux. Il a été employé comme désinfectant ; même à l'intérieur. Dans l'industrie il sert à préparer le vermillon d'antimoine.

HYPOCHLORITE DE CALCIUM ET CHLORURE DE CHAUX

Nous avons déjà parlé du mélange connu sous le nom de *chlorure de chaux*, que l'on obtient en saturant de chlore, dans des appareils spéciaux, la chaux éteinte (fig. 198), en ayant soin que la température ne dépasse pas 60° . Ce *chlorure de chaux* est formée d'un mélange d'hypochlorite de calcium $\text{Cl}^2\text{O}^2\text{Ca}$ ou $\text{Cl}^2\text{O}.\text{CaO}$ et de chlorure de calcium CaCl^2 :



Le *chlorure de chaux* est une poudre blanche, un peu hygrométrique, émettant l'odeur du chlore, en grande partie soluble dans l'eau.

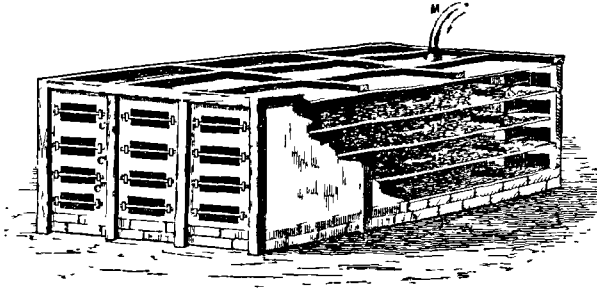
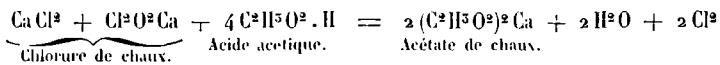
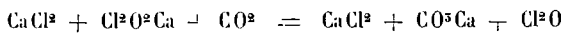


Fig. 199. — Chambres d'absorption pour la fabrication de chlorure de chaux solide. Le chlore arrive par M. — La chaux délitée est disposée sur les étagères de la chambre.

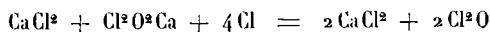
Les acides décomposent cette matière et en dégagent une quantité de chlore égale à celle qui avait servi à la former :



L'acide carbonique et les acides extrêmement étendus donnent avec le chlorure de chaux de l'anhydride hypochloreux :

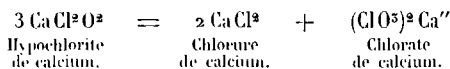


La solution de chlorure de chaux sursaturée de chlore dégage aussi de l'acide hypochloreux libre :

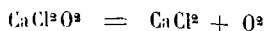


On conçoit donc comment le chlorure de chaux est à la fois un *désinfectant* et un *décolorant* énergique par le chlore et l'acide hypochloreux qu'il contient en puissance et qu'il dégage sous les moindres influences. Mélangé à un petit excès de chaux, il est facile à manier et à expédier. Il équivaut à 110 litres de chlore environ par kilogramme.

Une température de 50 à 60 degrés altère le chlorure de chaux, ou plutôt l'hypochlorite qu'il contient, et le transforme en chlorate :



Si l'on chauffe une dissolution concentrée de chlorure de chaux, en présence d'une trace d'un sel de cobalt, il se produit un dégagement régulier d'oxygène :

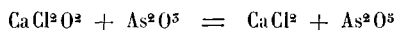


On utilise le chlorure de chaux pour assainir les hôpitaux, les prisons, les casernes, les halles, les rues, les égouts, les fosses d'aisances et, en général, tous les lieux où se putréfient des matières organiques. On l'emploie pour le blanchiment des étoffes et des chiffons qui doivent être transformés en papier; pour laver les vieilles estampes, les tableaux, les murs, les bois, etc.

On peut faire respirer aux asphyxiés l'air qui a passé sur une serviette trempée dans une solution très faible de chlorure de chaux légèrement aspergée de vinaigre. On l'emploie de même dans les syncopes, l'empoisonnement par l'acide prussique, etc.

Chlorométrie. — On doit à Gay-Lussac une méthode qui permet de reconnaître la quantité de chlore capable d'être fournie par un poids connu de chlorure de chaux, d'un hypochlorite ou d'une solution de chlore.

Si l'on verse du chlorure de chaux, ou du chlore, dans une solution *acidifiée* d'acide arsénieux, ce dernier passera à l'état d'acide arsénique :



Si donc on connaissait la quantité d'acide arsénieux ainsi transformée, on en déduirait celle de l'hypochlorite réel ou du chlore contenu dans le volume de chlorure de chaux ou de solution de chlore employé. On y arrive de la façon suivante : On fait une solution dans 30 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire de 4^{gr},439 d'acide arsénieux; cette quantité est telle qu'il faut 1 litre de gaz chlore pour la transformer en acide arsénique. A la solution arsenicale ci-dessus on ajoute assez d'eau distillée pour faire exactement 1 litre. On prend 100 centimètres cubes de cette solution; on les colore en bleu par un peu d'acide sulfo-indigo-tique, et l'on y verse la solution de chlore à titrer, contenue dans une pipette graduée de Gay-Lussac ou de Mohr. Tant qu'il y a de l'acide arsénieux à oxyder, la liqueur reste bleue, le chlorure décolorant étant en entier employé à cette oxydation; mais dès que tout l'acide arsénieux est passé à l'état d'acide arsénique, l'indigo se décolore par une seule goutte de solution décolorante nouvelle. Comme on l'a dit plus haut, le volume versé à ce moment et lu sur la burette, répond exactement à 100 centimètres cubes de chlore réel. On calcule, d'après ce nombre, la quantité de chlore qui répond à 100 grammes d'une liqueur ou d'un chlorure décolorant.

PHOSPHATES DE CALCIUM

Le *phosphate tribasique* de calcium $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^2$ ou $\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{CaO}$ existe dans les os, qui en contiennent environ 65 centièmes de leur poids. On

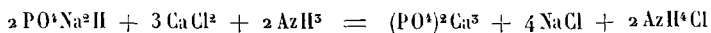
le rencontre dans les squelettes de poisson, les carapaces des reptiles, des mollusques et dans tous les excréments, etc. On le trouve dans la plupart des cellules animales et végétales. Il constitue une partie des dépôts urinaires; il forme des nodules et concrétions dans les couches inférieures du terrain crétacé, principalement au-dessus des grès verts et des argiles; on en a signalé aussi des gisements dans les terrains tertiaire (*phosphorites* du Quercy), jurassique et même silurien. La chaux phosphatée est en masses concrétionnées compactes ou en stratifications tourmentées, souvent cavernueuses, de couleur grise, gris verdâtre, jaunâtre ou rougeâtre, ressemblant quelquefois un peu à l'onix ou à l'agate, mais d'une dureté moindre. Les phosphates existent enfin sous forme de restes fossiles d'anciens animaux, et sous celle de *coprolithes* ou *nodules* formés surtout du résidu d'excréments des reptiles anciens.

L'*apatite* est un fluophosphate ou chlorophosphate de chaux cristallisé $(P^2O^5, 3CaO)^2 \cdot (CaF^2 \text{ ou } CaCl^2)$ que l'on rencontre en prismes hexagonaux, ou en masses compactes, dans les terrains cristalliniens, et spécialement dans les filons stannifères et dans ceux qui contiennent de l'oxyde de fer magnétique. Le fluor, le chlore et même le brome et l'iode, signalés en proportions variables dans la plupart des phosphates naturels, ont cette origine. Enfin on sait que la cendre d'os contient 0,23 à 0,30 pour 100 de fluor et une quantité presque égale de chlore.

Ces détails sont justifiés par l'intérêt même du rôle que le phosphate de chaux joue dans l'organisme animal et végétal, aussi bien que par l'importance considérable que les phosphates ont acquise aujourd'hui en agriculture.

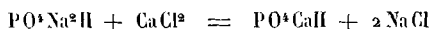
On répand à la surface du sol les phosphorites pulvérisées, ou bien on ne les utilise qu'après les avoir transformées par l'acide sulfurique en phosphate acide de chaux, ou, comme on dit, en *superphosphate* $P^2O^5, CaO, 2H^2O$, plus facilement assimilable que les phosphates naturels.

Le phosphate neutre de chaux se prépare au laboratoire en précipitant le phosphate bibasique de soude PO^4Na^2H , additionné d'ammoniaque, par le chlorure de calcium :



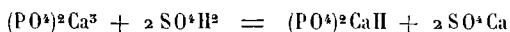
L'eau saturée d'acide carbonique dissout à 10 degrés $\frac{1}{1800}$ de phosphate neutre de chaux. Le carbonate calcique diminue cette solubilité et la rend même nulle en absorbant l'acide carbonique.

Le *phosphate monocalcique* PO^4CaH s'obtient en précipitant directement le phosphate sodique neutre par le chlorure de calcium :



Il est ordonné en médecine pour aider la dentition, la formation du cal et l'ossification, combattre la phthisie, la scrofuleuse, etc.

Ce *phosphate de calcium* $(\text{PO}^4)\text{CaH}$, existe dans les cellules de l'économie, animales ou végétales, à réaction acide. Il se rencontre dans les urines. Ce sel s'obtient, comme on l'a vu (p. 288), en traitant la cendre d'os par de l'acide sulfurique, filtrant et évaporant :



Il a été trouvé dans les guanos et même dans les amas de phosphates naturels (*Brushite* PO^4CaH , $2\text{H}^2\text{O}$) à l'état cristallisé.

On a dit que sous le nom de *superphosphate* le phosphate acide $(\text{PO}^4)^2\text{CaH}$ était fort employé comme engrais en agriculture.

Je rappelle aussi qu'il sert à préparer le phosphore.

Bouillis avec du carbonate de soude, les phosphates de chaux passent à l'état de carbonate tandis qu'il se forme du phosphate de soude.

BORATES DE CHAUX

On trouve le borate de calcium en rognons formés de fibres soyeuses, au Pérou, en Perse, en Toscane; il est hydraté et mélangé de sulfate sodique. On connaît un borosilicate de chaux hydraté, la *datholite*, $2\text{SiO}^2, \text{Bo}^2\text{O}^3, 2\text{CaO}, \text{H}^2\text{O}$, et un borate double de soude et de chaux, la *boronatocalcite*. Ces espèces sont exploitées pour leur acide borique.

Le borate de chaux est un anti-diarrrhéique puissant, à la dose de 0^{gr},5 à deux grammes et par vingt-quatre heures.

Caractères des sels de calcium.

Les sels de calcium sont généralement incolores. Ils communiquent à la flamme une coloration rougeâtre qui, au spectroscope, donne une raie rouge et une verte. (Voir *Tableau*, p. 437.)

Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les sulfures alcalins, ni par les alcalis, excepté en solutions concentrées (*oxychlorure de calcium*). Les carbonates alcalins y forment un précipité blanc gélatineux de carbonate de calcium.

L'acide oxalique, ou mieux l'oxalate d'ammoniaque, donne dans leurs solutions un précipité blanc d'oxalate de chaux, presque insoluble dans l'acide acétique faible, mais très soluble dans les acides minéraux.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles précipitent les solutions de sels calciques qui ne sont pas trop étendues. Ce précipité est soluble à chaud dans les acides minéraux *un peu concentrés*.

Le fluorungstate de soude ajouté goutte à goutte est un réactif très sensible des sels de chaux qu'il précipite.

LE BARYUM

Le sulfate de baryum (*terra ponderosa* de Scheele) fut signalé d'abord par ce savant dans son célèbre mémoire de 1774 sur la *magnésie noire* ou bioxyde de manganèse ; il y existait à l'état d'impureté. H. Davy isola le métal en 1808 en soumettant la baryte à l'action d'une forte pile, et Bunsen l'obtint par l'électrolyse de son chlorure fondu (fig. 200). On peut préparer par la pile un amalgame qui donne le baryum lorsqu'on soumet ce produit à la distillation.

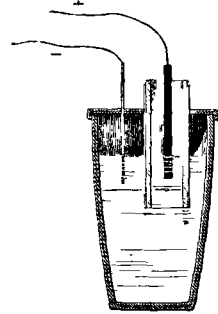


Fig. 200. — Électrolyse du chlorure de baryum fondu.

Ce métal décompose l'eau à froid et possède l'éclat de l'argent. Il brûle avec une flamme verte. Il fond au-dessus de 1300 degrés. Il s'unifère au rouge, à l'azote $(Az)^2Ba^3$, et au carbone (C^2Ba) . La *barytine*, *spath pesant*, ou sulfate de baryte, minéral très répandu dans les filons des terrains anciens, est la principale source naturelle d'où l'on extrait le baryum et ses combinaisons ; on rencontre plus rarement son carbonate ou *withérite* CO^3Ba : il nous vient généralement d'Angleterre.

Tous les sels de baryum, même insolubles, sont très vénéneux.

OXYDES DE BARYUM

Protoxyde BaO . — On le prépare par la calcination de l'azotate de baryum au rouge. La baryte anhydre BaO reste dans le creuset sous la forme d'une masse grisâtre. On peut l'obtenir aussi en calcinant le carbonate au rouge avec du charbon.

On prépare par voie humide l'hydrate de baryte $BaO, 9H^2O$ en faisant bouillir le sulfure de baryum avec de l'oxyde de cuivre :



ou bien en faisant bouillir le chlorure de baryum concentré avec de la soude caustique : l'hydrate de baryum se précipite par refroidissement.

La *baryte anhydre* BaO forme des masses spongieuses, presque infusibles, peu solubles, d'une saveur âcre et urincuse. Elle est très avide d'eau : versée par petits filets à la surface d'un bloc de baryte anhydre l'eau produit un sifflement analogue à celui du fer rouge que l'on trempe. On connaît les hydrates BaO, H^2O et $BaO, 2H^2O$. Mélangée d'un excès d'eau, la baryte donne une solution d'où cristallise l'hydrate ordinaire $BaO, 9H^2O$, qui peut perdre dans le vide huit de ses neuf molécules

d'eau. La dernière ne s'échappe pas même au rouge; l'hydrate BaO, H^2O fond sans se décomposer.

L'eau de baryte est une solution aqueuse de cet hydrate. Elle est très alcaline aux papiers, attire rapidement l'acide carbonique de l'air, et sature complètement les acides. On l'utilise souvent dans les laboratoires. Elle contient à froid 3,4 de baryte réelle, BaO , pour 100 parties.

La baryte anhydre absorbe l'oxygène de l'air humide vers 300 degrés et se transforme en bioxyde BaO^2 .

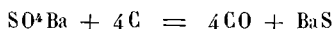
L'emploi de la baryte pour le raffinage des sucres et le déplâtrage des vins doit être prohibé comme dangereux.

Bioxyde de baryum BaO^2 . — Produit comme il vient d'être dit, ce corps constitue une masse poreuse, grise ou gris verdâtre, qui perd un atome d'oxygène au rouge vif en se transformant de nouveau en baryte BaO . Dans le vide cette dissociation est presque complète vers 700 degrés. On sait qu'on emploie le bioxyde de baryum pour la préparation de l'eau oxygénée et de l'oxygène pur (voir p. 55 et 136).

Traité par l'acide sulfurique à une température qui ne doit pas dépasser 70 à 75 degrés, le bioxyde de baryum dégage de l'ozone.

SULFURE DE BARYUM

Il s'obtient en chauffant au rouge vif dans un creuset de terre, un mélange intime de sulfate de baryte, de charbon et d'huile. Le sulfate est réduit suivant l'équation :



Le sulfure formé s'extrait de la masse charbonneuse qui reste dans le creuset en la traitant par l'eau bouillante dans laquelle il est fort soluble et dont il cristallise à froid.

Traité par les divers acides, ce sulfure donne les sels de baryum correspondants en perdant son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

CHLORURE DE BARYUM

On l'obtient en traitant le sulfure de baryum par l'acide chlorhydrique comme il vient d'être dit. C'est un sel assez soluble, cristallisant en lamelles rhomboïdales répondant à la composition $BaCl^2, 2H^2O$. Sa saveur est piquante. Il est *très vénéneux*. 100 grammes d'eau en dissolvent 45 grammes à 15 degrés.

Il sert comme réactif pour déceler les sulfates qu'il précipite même en liqueur acide.

SULFATE, AZOTATE ET CARBONATE DE BARYUM

Sulfate. — C'est le *spath pesant* ou *barytine* des minéralogistes ; il cristallise dans le système rhombique. Sa densité varie de 4,5 à 4,7. Il se produit chaque fois qu'on verse de l'acide sulfurique ou un sulfate dans un sel soluble de baryte. Il est insoluble dans l'eau et presque complètement dans les acides. Il se décompose à une haute température.

Sous le nom de *blanc fixe*, on emploie depuis quelques années ce sulfate dans la peinture à l'huile et pour la coloration des papiers de tenture. Il sert aussi à donner du poids aux papiers d'imprimerie, qu'il sert à frauder et rend cassants. On l'utilise encore, mêlé d'oxyde de zinc, pour faire des laques, *charger* les tissus de coton ou de lin, etc.

Azotate. — Il se prépare avec le sulfure de baryum et l'acide azotique étendu, ou bien en mélangeant des solutions concentrées et chaudes d'azotate de soude et de chlorure de baryum.

Il sert comme réactif des sulfates. Par calcination il fournit la baryte anhydre. On l'emploie en pyrotechnie pour obtenir des feux verts.

Carbonate. — Il est utilisé aux mêmes usages que le sulfate. On l'a trouvé dans plusieurs eaux minérales : Varennes (au Canada), Wiesbaden, Ems, Carlsbad, Kreutznach.

Caractères des sels de baryum.

Ces sels ne se troublent ni par l'hydrogène sulfuré ni par les sulfures solubles. Ils précipitent par les carbonates alcalins.

En présence de l'acide sulfurique ou des sulfates, tous les sels de baryum donnent un précipité dense, insoluble dans les acides minéraux. On a signalé (p. 437) les raies spectrales caractéristiques du baryum.

LE STRONTIUM

Le strontium vient se placer entre le baryum et le calcium, par son poids atomique 87,5, sa densité de 2,84, et l'ensemble de ses propriétés.

C'est un métal jaunâtre, décomposant l'eau à froid, plus dur que le plomb.

Dans la nature, on le rencontre à l'état de sulfate (*célestine*) et de carbonate (*strontianite*).

Le strontium forme avec l'oxygène un protoxyde, la strontiane SrO , et un bioxyde SrO^2 . On les obtient l'un et l'autre comme les dérivés correspondants du baryum. Il en est de même des autres sels de ce métal.

Les travaux de MM. Laborde et G. Sée ont fait entrer les sels de

strontium dans la thérapeutique moderne. Il a été reconnu d'abord, contrairement à l'opinion souvent admise, que ces sels sont inoffensifs quand ils sont purs. On a pu donner à un homme jusqu'à 2 grammes et plus de carbonate ou de lactate de strontium par jour durant plusieurs semaines sans l'incommoder.

Pour obtenir les sels de strontiane *purs et exempts de baryte*, on dissout le carbonate de strontium ou son sulfure dans la quantité d'acide chlorhydrique juste nécessaire. On additionne d'ammoniaque, et à la liqueur filtrée on ajoute un excès d'acide sulfurique; on laisse digérer à froid plusieurs jours le précipité des deux sulfates de baryum et de strontium avec un excès de carbonate de potasse en solution au 40°, on lave attentivement et on traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le carbonate de strontium qui s'est formé. On enlève les dernières traces de baryum en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la liqueur et laissant digérer avec un peu de sulfate de strontium (*Barthe et Falières*).

Les sels de strontium, et en particulier le bromure $\text{SrBr}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, qui est très soluble, ont une action anti-émétique et digestive très réelle. On les prend à la dose de 0^{gr},5 à 1 gramme par repas. Leur action diurétique a été surtout observée avec le lactate, que l'on a donné utilement jusqu'à la dose de 40 grammes par jour dans la maladie de Bright (*Constantin Paul*) ainsi que dans les maladies rhumatismales et gouteuses.

Le sel de strontium se reconnaissent à la couleur rouge de la flamme et aux raies spectrales qui les caractérisent (voir p. 437). Leurs caractères sont presque ceux des sels de baryte, si ce n'est que le sulfate de strontium est *un peu soluble* et que cette solution précipite les sels de baryum. Le chromate de strontium est assez soluble alors que celui de baryum est insoluble.

APPENDICE : CIMENTS ET MORTIERS

L'importance de la chaux dans la fabrication des mortiers, bétons et ciments nous engage à donner ici, sous forme d'*appendice*, quelques renseignements à ce sujet.

On a déjà fait mention (p. 494) des variétés de chaux *grasses* ou foisonnantes, et *maigres* ou difficiles à hydrater. Ces différences tiennent essentiellement à la nature du calcaire dont ces oxydes proviennent; les chaux maigres résultent de calcaires magnésiens et argileux; elles forment avec l'eau une pâte peu liante, et avec le sable, des mortiers qui manquent de ténacité; les chaux grasses sont fournies par les calcaires assez purs.

On appelle *chaux hydrauliques* celles qui jouissent de la propriété

de durcir rapidement sous l'eau, tandis que les chaux ordinaires s'y délayent et finissent par s'y dissoudre.

L'illustre ingénieur Vicat démontrait, au commencement de ce siècle, que les chaux hydrauliques doivent cette propriété à une certaine proportion d'argile siliceuse (10 à 30 pour 100), et qu'on pouvait produire à volonté de la chaux hydraulique en mélangeant d'avance aux calcaires à chaux grasses la quantité d'argile apte à leur communiquer l'hydraulicité.

Les *ciments* sont des chaux hydrauliques plus propres encore que les précédentes à faire prise soit à l'air, soit sous l'eau. Ils proviennent de calcaires contenant de 30 à 50 pour 100 d'argile. Au bout de cinq à six mois les chaux hydrauliques, et à plus forte raison les ciments, ont pris une telle dureté qu'ils se cassent en écailles semblables à celles que donnerait la pierre calcaire la plus dure.

Voici quelques analyses de ciments types dues à M. Le Chatelier :

Silice.	22,20	21,30	24,85
Alumine	6,72	10,60	6,07
Oxyde de fer.	2,28	3,60	2,43
Chaux	67,31	62,23	64,40
Magnésie	0,95	1,44	1,26
Divers.	0,66	0,83	0,99
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,22	100,00	100,00

La théorie de la *solidification des mortiers* ou ciments est assez simple. On sait qu'un mortier est un mélange grossier de sable siliceux et de chaux hydratée. Avec le temps, celle-ci perd lentement son eau et absorbe de l'acide carbonique; elle se fendillerait en se rétractant si le sable interposé n'empêchait beaucoup ce retrait. Mais en même temps la silice du sable tend à produire au contact de la chaux un silicate basique de chaux hydraté $\text{SiO}_2, 2\text{CaO}, 4\text{H}_2\text{O}$ (*Rivot*), silicate très adhérent à la pierre et qui devient de plus en plus dur avec le temps.

Un phénomène un peu plus complexe se passe dans les chaux et ciments hydrauliques. Ici la silice anhydre très divisée provenant de la calcination des argiles contenues dans ces chaux réagit sur l'hydrate calcique pour donner un silicate qui contracte union avec le silicate d'alumine de l'argile, et forme un silico-aluminate de calcium hydraté comparable aux zéolithes et autres silicates hydratés naturels; ce silico-aluminate est susceptible d'acquiescer peu à peu une grande dureté.

TRENTE-CINQUIÈME LEÇON

LE MAGNÉSIUM; LE GLUCINIUM

Le *magnésium*, le *glucinium*, le *zinc*, le *cadmium* sont les principaux éléments de la III^e famille des métaux. La propriété du magnésium de décomposer l'eau, quoique très difficilement, à l'ébullition, et de donner un hydrate légèrement soluble et bleuissant le tournesol, aussi bien que la forme cristalline de son carbonate, isomorphe de la calcite et si souvent associé avec elle dans les dolomies, permettent de rapprocher ce métal du calcium et des autres métaux de la précédente famille. D'autre part, la grande solubilité des sulfates de magnésium et de zinc, et l'isomorphisme de toutes les combinaisons de ces deux métaux, indiquent à la fois leurs caractères de parenté, et leur dissemblance avec les métaux précédents, en même temps que ces caractères les rapprochent des métaux de la famille du fer, dont les combinaisons au *minimum* sont aussi isomorphes, et fort analogues par leurs propriétés, de celles du magnésium et du zinc.

De ces métaux nous rapprocherons immédiatement le glucinium, le thorium et les métaux des terres rares, termes de passage entre les métaux précédents et l'aluminium, lequel se rattache lui-même aux métaux de la famille du fer par son sesquioxyde Al^2O^3 , analogue aux sesquioxydes de fer Fe^2O^3 , de chrome Cr^2O^3 et de manganèse Mn^2O^3 .

Au magnésium, au zinc et au glucinium il faut joindre encore le cadmium, qui se rapproche du zinc par son origine et par beaucoup d'analogies, et qui jouit comme les métaux précédents de la *propriété de décomposer l'eau au rouge ou en présence des acides étendus, en en dégageant l'hydrogène*. Mais, d'autre part, l'insolubilité de son sulfure dans les acides, et celle de son carbonate dans les sels ammoniacaux, enfin sa densité 8,6, l'éloignent très sensiblement des métaux précédents.

LE MAGNÉSIUM

Le magnésium existe dans la nature sous la forme de carbonate (*giobertite*), moins répandue que la *calcite*, et surtout de carbonate double de calcium et magnésium, ou *dolomie*. Celle-ci forme d'immenses montagnes, en particulier dans les terrains de transition et le jurassique. On trouve aussi dans les eaux de mer le chlorure de magnésium, et dans beaucoup d'eaux minérales le sulfate de magnésie (*Kiesérite*). Les silicates de magnésie sont disséminés dans les terrains anciens.

C'est à la fin du xvii^e siècle que Fr. Hoffmann distingua la magnésie, et considéra le *sel amer* (*bitter Salz* des Allemands) comme la combinaison d'un acide sulfuré avec une certaine terre calcaire de nature alcaline. Vers 1760, Black donna les caractères différentiels des sels de cette nouvelle terre.

Préparation du magnésium. — Isolé d'abord, en 1808, par H. Davy au moyen de la pile, ce métal se prépare aujourd'hui en grand par le procédé industriel de H. Sainte-Claire Deville et Caron.

Dans un creuset de fer porté au rouge vif, on projette un mélange de chlorure de magnésium anhydre (6 parties), chlorure de potassium (2 p.), fluorure de calcium (4^p.5), et sodium métallique coupé en menus fragments (2^p.3). Le creuset étant couvert, il s'y produit bientôt une vive réaction; on le retire alors du feu et durant le refroidissement on agite le contenu avec une tige de fer. Le magnésium vient surnager, il est assez impur et contient surtout du silicium; on le purifie en le distillant vers 1000° dans un courant d'hydrogène.

Propriétés. — C'est un métal blanc d'argent se voilant à l'air d'une légère pellicule d'oxyde, malléable, assez dur, peu tenace, d'une densité de 1,75; fusible un peu au-dessous de 500°, volatil au rouge. Il brûle à l'air avec un éclat blanc éblouissant, et se transforme en magnésie MgO. La température produite par cette combustion est telle qu'une fois allumé le métal continue à brûler dans l'oxyde de carbone et dans l'acide carbonique qu'il dissocie en mettant le carbone en liberté.

Le magnésium décompose très lentement l'eau à 100 degrés. Il s'enflamme lorsqu'on le projette sur de l'acide chlorhydrique. Il se dissout à chaud dans les sels ammoniacaux en dégageant de l'hydrogène. A froid, il est insoluble dans les alcalis caustiques. Il s'unit au soufre au rouge et donne un sulfure soluble mais très altérable par l'eau.

L'éclat qu'émet le magnésium lorsqu'il brûle est tel qu'un fil de un millimètre de diamètre produit autant de lumière que 74 bougies ordinaires. Aussi l'on fabrique, pour quelques usages spéciaux, des lampes au magnésium où brûle un mince ruban de ce métal. Ces lampes donnent une lumière riche en rayons verts, bleus et violets, très photographiques, qui permettent d'éclairer et de photographier les objets comme à la lumière du soleil.

OXYDE DE MAGNÉSIUM OU MAGNÉSIE

La *magnésie* MgO se prépare en calcinant au rouge dans un creuset l'*hydrocarbonate de magnésium* ou magnésie blanche du commerce.

On peut industriellement la retirer des eaux mères des marais

salants marquant 29 degrés Baumé en laissant ces eaux au contact de la chaux vive.

C'est une poudre blanche, légère, d'un poids spécifique de 2,3. Lorsqu'elle a été légèrement calcinée, elle se dissout un peu dans l'eau en s'hydratant et lui communiquant une saveur alcaline. Elle bleuit faiblement la teinture de tournesol.

La magnésie est absolument infusible même au feu électrique vers 3500 degrés : de là son emploi de jour en jour plus répandu pour revêtir les fours et cubilots où l'on atteint les plus hautes températures industrielles.

L'hydrate de magnésie MgH^2O^2 ou MgO, H^2O , qui se précipite lorsqu'on verse un alcali caustique dans un sel soluble de magnésie, est amorphe et gélatineux. Exposé à l'air, il en attire lentement l'acide carbonique pour former un hydrocarbonate.

La magnésie brute industrielle, qui sert soit à fabriquer des briques réfractaires, soit à précipiter des eaux vannes l'acide phosphorique et les sels ammoniacaux, s'obtient par l'action de la chaux caustique en morceaux sur le chlorure de magnésium assez concentré. (*Schlœsing.*)

En médecine, on emploie la magnésie calcinée pour combattre les aigreurs d'estomac, ou comme léger purgatif à la dose de 4 à 12 gr. C'est le meilleur antidote dans l'empoisonnement par les acides, et en particulier par l'acide arsénieux. Seulement il faut avoir soin, dans ce dernier cas, d'employer la magnésie gélatineuse récemment précipitée.

CARBONATE ET HYDROCARBONATE DE MAGNÉSIE

La *giobertite*, substance blanche d'aspect porcelanique, quelquefois jaune ou brune, assez dure, cristallisant en prismes rhomboédriques ($p, p = 107^{\circ}30'$) est du carbonate de magnésie naturel que l'on trouve surtout dans le terrain jurassique (*île d'Eubé; Bohême*). Mais le plus souvent le carbonate de magnésie est associé à celui de chaux (*dolomie*), et quelquefois de fer (*pistomésite, breunérite*), etc.

Lorsque l'on verse du carbonate de soude en léger excès dans une solution bouillante de sulfate de magnésie, il se dégage de l'acide carbonique et il se fait un dépôt blanc gélatineux qu'on lave et sèche sur des toiles. On la divise en pains rectangulaires, blancs et légers. C'est la *magnésie blanche* des pharmacies, ou *hydrocarbonate de magnésie*, qui répond approximativement à la formule $4MgO.3CO^2, 4H^2O$. L'hydrocarbonate de magnésie médicinal doit laisser environ 45 pour 100 de son poids de magnésie MgO après calcination au rouge. Cette magnésie calcinée ne doit point s'échauffer sensiblement lorsqu'on l'humecte d'eau; dans le cas contraire, elle contiendrait de la chaux. Elle doit

enfin se dissoudre entièrement dans les acides sans effervescence notable.

La magnésie se dissout en 16 000 parties d'eau froide.

Le carbonate de magnésie est bien plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique que le carbonate de chaux. Une partie se dissout dans 761 parties d'eau chargée d'acide carbonique à 1 atmosphère. Cette solution se trouble par la chaleur et s'éclaircit à froid. Elle est un peu amère et alcaline. Elle laisse par évaporation des cristaux répondant à la formule $\text{CO}^2\text{Mg}, 5\text{H}^2\text{O}$. La magnésie carbonatée est employée en médecine aux mêmes usages que la magnésie calcinée.

SULFATE DE MAGNÉSIE

Ce sel existe dans l'eau de mer et dans les eaux minérales purgatives magnésiennes (*Sedlitz, Epsom, Pulna, Huniady-Janos, Saint-Gervais*, etc.). On l'en extrait par évaporation et cristallisation.

On l'obtient en grandes quantités en attaquant les dolomies par l'acide sulfurique étendu et chaud. Il se fait ainsi un mélange de sulfate de chaux peu soluble et de sulfate de magnésie soluble qu'on sépare par le filtre.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, incolores, aiguillés, répondant à la formule $\text{SO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$, s'effleurissant très légèrement à l'air. A 132 degrés, il retient encore 1 molécule d'eau qu'il perd à 210°. Il fond au rouge vif, sans se décomposer. Cent parties d'eau dissolvent, à 0 degré, 25^o,76 de sulfate de magnésium calculé sec, et à 100 degrés 72^o,6. Cristallisé à chaud, ce sulfate répond à $\text{SO}^4\text{Mg}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Calciné avec un mélange de bioxyde de manganèse et de sel marin, le sulfate de magnésie donne du chlore (*Ramon de Luna*).

Le sulfate de magnésie possède une saveur amère très désagréable. Il est employé en médecine comme purgatif à la dose de 20 à 30 grammes. Le sel commercial est d'autant plus efficace qu'il contient plus de chlorure de magnésium, impureté qui l'accompagne souvent. On le fraude quelquefois avec du sulfate de soude.

PHOSPHATES DE MAGNÉSIE

On trouve dans les os 1,5 pour 100 environ de phosphate de magnésie $\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{MgO}$. On obtient un phosphate de magnésie dit *neutre* $\text{PO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$ en mélangeant des solutions de phosphate de soude ordinaire et de sulfate de magnésie. Il existe un chlorophosphate naturel $(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^2, \text{MgCl}^2$.

Mais le phosphate le plus important est le phosphate ammoniaco-magnésien $\text{PO}^4, \text{Mg}, \text{AzII}^4, 6\text{H}^2\text{O}$, que l'on rencontre dans les urines, et dans quelques calculs vésicaux, et qui se forme chaque fois qu'on ajoute

un phosphate soluble à une solution ammoniacale d'un sel de magnésie. Il se précipite, surtout par agitation et dans les liqueurs rendues ammoniacales, sous forme de grains cristallisés en prismes quadratiques qui s'attachent aux parois des vases. Chauffé, ce sel se décompose en ammoniac et pyrophosphate de magnésie $P^2O^7Mg^2$, qui devient incandescent lorsqu'il se forme.

SILICATES DE MAGNÉSIE

Les silicates de magnésie naturels, et surtout les silicates doubles, sont fort répandus; le *péridot* répond à la formule $SiO^2, 2MgO$. Il est souvent coloré en vert par un peu de fer. La *stéatite* a pour formule $3SiO^2, 2MgO$; elle se trouve quelquefois en grandes masses. On s'en sert pour graisser les machines, poudrer, marquer les vêtements: c'est le *savon des tailleurs*. L'*écume de mer* est un silicate de magnésie hydraté. La *serpentine* et l'*amiante* ou *asbeste* sont des silicates hydratés $(SiO^2)^2 (MgO)^3, 2H^2O$; le *talc* répond à la formule $(SiO^2)^3 4MgO$; l'*amphibole* et le *pyroxène* sont des silicates doubles de magnésie et de chaux.

Caractères des sels magnésiens.

Les sels de magnésium employés à haute dose paralysent le cœur et les muscles.

Ils sont généralement incolores, souvent un peu savonneux au toucher, d'une désagréable amertume lorsqu'ils sont solubles.

Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les sulfures alcalins.

Ils donnent par le carbonate de soude, ou par la soude, un précipité gélatineux blanc d'hydrocarbonate ou d'hydrate de magnésie. Au contraire, le carbonate d'ammoniaque ne les précipite pas si la liqueur a été préalablement additionnée de sel ammoniac; mais si l'on ajoute à la fois un sel ammoniacal et du phosphate de soude, on obtient, surtout par agitation, un précipité grenu, cristallin, insoluble dans l'eau ammoniacale, sel caractéristique formé par le phosphate ammoniaco-magnésien. La non-précipitation des sels de magnésie par l'oxalate d'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux permet de les distinguer et de les séparer des sels de chaux; toutefois le précipité d'oxalate calcaire *entraîne* toujours un peu de magnésie.

LE GLUCINIUM

Nous ne dirons que peu de mots de ce métal. Son oxyde fut signalé pour la première fois par Vauquelin en 1797. Il le retira de l'émeraude

de Limoges, ou béryl, silicate d'alumine et de glucine $3\text{GlO}, \text{Al}^2\text{O}^3, 6\text{SiO}^2$.

Le glucinium métallique, que l'on prépare avec le chlorure de glucinium et le potassium, ressemble beaucoup à l'aluminium. Sa densité est de 2,1. Il ne décompose pas l'eau, même au rouge blanc. Il se dissout dans les acides étendus.

La glucine s'obtient en traitant par l'ammoniaque les sels solubles de glucinium. Elle a la plus grande analogie avec la magnésie hydratée. Elle absorbe l'acide carbonique de l'air ; elle est soluble dans les carbonates alcalins, mais non dans l'ammoniaque caustique. Anhydre, elle répond à la formule GlO .

Le chlorure de glucinium est déliquescent ; il se décompose, lorsqu'on le chauffe, plus aisément encore que celui de magnésium ; il se fait ainsi de la glucine, de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'oxychlorure de glucinium.

Le sulfate de glucinium répond à la formule $\text{SO}^4\text{Gl}, 4\text{H}^2\text{O}$. Il ne forme pas d'aluns ainsi que le ferait un sulfate du type $(\text{SO}^4)^{\text{VI}}\text{R}^2$. Il est efflorescent.

On obtient un précipité de phosphate ammonio-sodico-glucinique en précipitant les sels de glucine par le phosphate de soude en présence de l'ammoniaque. Il répond à la formule $(\text{PO}^4)^2\text{Gl}.\text{Na}^2.(\text{AzH}^4)^2 + \text{aq}$.

Le précipité formé par les carbonates alcalins dans les sels de glucine est le sel basique $\text{CO}^2\text{Gl}, 2\text{GlO}, 5\text{H}^2\text{O}$. Il se dissout dans un excès du carbonate.

Tous ces caractères rapprochent le glucinium du magnésium et l'éloignent de l'aluminium.

Les sels solubles de glucinium sont à la fois doux et astringents ; ils ne sont pas vénéneux ; on ne sait presque rien de leurs propriétés physiologiques. Ils ont été conseillés dans les vomissements incoercibles.

TRENTE-SIXIÈME LEÇON

LE ZINC ; LE CADMIUM

LE ZINC

Le zinc était utilisé déjà par les anciens sous forme d'alliages : leur airain (*æs*) était tantôt un bronze tantôt un laiton, suivant les hasards du minerai. « La pierre dont on fait l'airain, et qui est utile aux fondeurs, se nomme *cadmie* », dit Pline (*Hist. nat.*, XXXIV, 22). Puis il explique que la *cadmie* artificielle qui se dépose sur *les parois des*

cheminées des fourneaux peut également servir à la fabrication de l'airain, mais qu'on l'emploie plus particulièrement en médecine contre les maladies des yeux et de la peau, ou dans le pansement des plaies.

Dès le commencement du xix^e siècle, le zinc métallique fut importé en Europe, des Indes et de la Chine. On l'appelait alors *étain des Indes*. Un Anglais qui tenait son secret des Chinois, Champion, établit la première usine à zinc à Bristol en 1743.

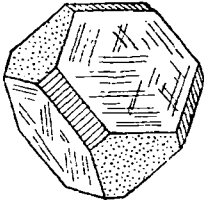


Fig. 201. — Blende.

Les principaux minerais de zinc, accompagnés souvent de pyrite, sont : la *calamine*, nom sous lequel on désigne tantôt le silicate de zinc rhomboïque $SiO^2 \cdot 2ZnO \cdot H^2O$, tantôt le carbonate de zinc ou *smithsonite* $CO^2 \cdot ZnO$, de forme rhomboédrique, isomorphe de la calcite $CO^2 \cdot CaO$ et du carbonate de magnésium naturels. Un autre composé important, la *blende* (fig. 201), est du sulfure de zinc ZnS . Elle cristallise en cubes et peut accompagner la *galène* ou sulfure de plomb. A côté de ces minerais principaux, on peut aussi signaler la *zincite* ZnO , substance assez rare, et des arsénates, phosphates, aluminates, sulfates de zinc naturels, plus rares encore.

Préparation du zinc. — Quelle que soit la nature des minerais à traiter, après les avoir séparés mécaniquement de leur gangue, on les soumet au grillage dans le but de les transformer en oxydes ou en sels oxydés plus ou moins purs et réductibles par le charbon. La blende donne en brûlant de l'acide sulfureux, et laisse un oxyde de zinc impur jaunâtre ou rougeâtre; la smithsonite perd son acide carbonique; le silicate de zinc reste inattaqué. Le produit de ce grillage, accompagné de la petite quantité de gangue qui reste (dolomie, oxydes de fer, argiles, chaux), est alors broyé

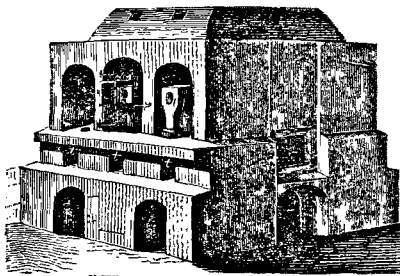


Fig. 202. — Four silésien pour l'extraction du zinc.

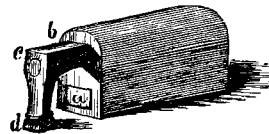


Fig. 203. — Moufle du four silésien.

à la meule avec du charbon puis chauffé longtemps au rouge blanc dans des fours spéciaux (fig. 202). Le zinc est réduit de son oxyde et même de son silicate; il se dégage de l'oxyde de carbone et le métal distille dans des conditions variables suivant les méthodes et les usines. Dans celles de la *Vieille-Montagne*, les appareils de réduction sont des tubes hori-

zontaux en terre réfractaires, que l'on accouple par quatre douzaines dans chaque four. Le zinc réduit se vaporise et s'écoule au dehors dans des allonges de tôle légèrement inclinées communiquant avec les tubes où se fait la réaction. En Silésie la réduction se produit dans des sortes de mouffles (fig. 203) placés dans des fours spéciaux (fig. 202); le métal distille de chaque moufle par un tuyau placé latéralement et en haut. Mais, quelle que soit la méthode suivie, la réduction est incomplète et une certaine proportion de zinc, qui s'élève souvent à 20 0/0 du métal obtenu, est réoxydée après sa réduction : on voit sortir des appareils de condensation une flamme verdâtre éclatante due à la réoxydation continue du métal réduit. C'est dans les fumées les plus volatiles, ou *tuthies*, qui se condensent au début, que l'on trouve le cadmium. Elles contiennent en même temps du plomb et de l'arsenic.

Pour purifier le zinc brut ainsi produit, on le soumet à la refonte. Dans ce but on le laisse séjourner longtemps dans des fours à réverbère à une température voisine de sa solidification. Le plomb se sépare par liquation et se réunit au fond d'une poche pratiquée dans la sole du four. Le fer s'élimine de même, mais plus lentement; le soufre se transforme en sulfure de fer. Le zinc purifié est ensuite coulé en lingots ou en lames.

Malgré sa purification, le zinc commercial contient de petites quantités de fer, cuivre, plomb, cadmium, manganèse, charbon, soufre et arsenic; ce dernier peut s'y trouver dans la proportion de 0^{er},0052 à 0^{er},00004 par kilogramme. Pour obtenir du zinc chimiquement pur, on réduit par le charbon de sucre l'oxyde de zinc purifié et l'on opère la distillation du métal *per descensum*, c'est-à-dire dans un creuset percé dans le fond d'un trou par lequel passe un tube en terre réfractaire qui s'élève jusqu'au haut du creuset dont le couvercle est luté soigneusement. Les vapeurs de zinc réduit s'échappant par ce tube sortent par le bas du creuset et se condensent presque aussitôt.

Pour préparer le zinc exempt d'arsenic que l'on emploie dans les expertises médico-légales, on le fond à plusieurs reprises avec un peu de nitre qui transforme l'arsenic en arséniate de potasse; ou bien on le porte à l'ébullition en ayant soin de perdre le premier tiers du métal.

Propriétés. — Le zinc est un métal d'un blanc légèrement bleuâtre, cristallisant dans le système hexagonal. Sa densité est de 6,87, s'il a été fondu, 7,2 lorsqu'il est martelé. Il s'écrouit rapidement sous le marteau, mais il devient plus malléable à mesure qu'on le chauffe et jusqu'à 150 degrés; à 250 degrés il redevient de nouveau cassant. Il fond à 433 degrés et bout à 932°. Il est peu tenace et peu sonore. La densité de sa vapeur répond à 1 atome par molécule.

Le zinc se conserve sans altération dans l'air sec et se recouvre à l'air humide d'une légère couche d'oxyde.

Chauffé au rouge vif, il brûle au contact de l'air avec une flamme verte éclatante (fig. 204). Ses vapeurs se transforment alors en un oxyde blanc

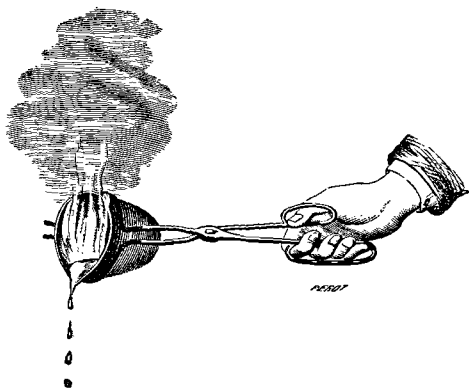
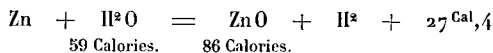


Fig. 204. — Oxydation du zinc à l'air.

et léger que les anciens préparaient déjà pour divers usages en brûlant certaines sortes d'*airains* dans des fours spéciaux. Ils avaient donné à cette matière le nom de *pomphotix*. Plus tard les alchimistes le nommèrent *nihil album* ou *lana philosophica*. C'est l'oxyde de zinc ZnO.

Le zinc pur décompose l'eau à une température peu supérieure à 100° .



Ces chiffres semblent même indiquer que le zinc doit décomposer l'eau à froid. Il la décompose, en effet, lentement, mais cette décomposition s'arrête, l'oxyde de zinc insoluble protégeant le métal, et aussi parce qu'il se forme à sa surface un véritable alliage superficiel d'hydrogène. Que l'on dissolve cet oxyde avec un acide, ou que l'on empêche l'alliage d'hydrogène de se produire en versant une goutte de solution de cuivre ou de platine dans la liqueur aqueuse, l'alliage *cuivre-zinc* ou *platine-zinc* décomposera l'eau tout aussitôt.

Le zinc, surtout s'il est impur, se dissout dans les acides étendus d'eau et même dans l'eau salée, ou contenant des sels ammoniacaux, en dégageant de l'hydrogène à chaud. Il se dissout aussi dans les solutions chaudes de potasse ou de soude en donnant le même gaz et formant un *zincate* alcalin. Cette propriété le rapproche de l'aluminium.

Usage du zinc métallique. — La préparation du *laiton* utilise une grande quantité de zinc. Ce métal sert en outre à la fabrication du fer galvanisé qui s'obtient soit par trempage de la tôle ou du fil de fer décapés dans un bain de zinc fondu, soit par voie galvanique. On sait que le zinc est employé, vu son inaltérabilité relative et sa légèreté, à recouvrir les toitures où il remplace les tuiles et l'ardoise. Un toit de zinc est trois fois plus léger qu'un toit d'ardoise et dix fois plus que le même en tuiles. On fait avec le zinc des vases, baignoires, gouttières, etc. Le zinc se coule aussi dans des moules pour en fabriquer des objets d'ornement

que l'on peut recouvrir d'un vernis imitant le bronze. Il entre pour 72 millièmes dans la composition des monnaies divisionnaires d'argent, qui sont au titre de 835 millièmes d'argent fin. Le zinc s'allie à la plupart des métaux. L'alliage $Zn^{13}Fe$ est très dur.

OXYDE DE ZINC

On prépare l'oxyde de zinc en chauffant le zinc métallique au blanc dans un creuset que prolonge un tuyau de terre de même diamètre s'élevant hors du fourneau. L'oxyde produit s'attache aux parois du tube sous forme d'une laine ou d'une neige blanche et légère. Dans l'industrie ce même oxyde se prépare en entraînant les vapeurs de zinc, grâce à

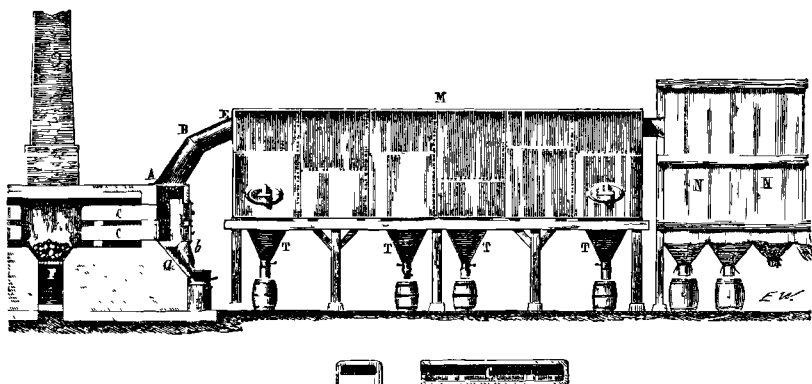


Fig. 205. — Préparation industrielle du blanc de zinc.

un courant d'air, dans de vastes chambres où se dépose l'oxyde (fig. 205). On lui donne vulgairement les noms de *blanc de zinc* ou *blanc de neige*.

On se procure aussi l'oxyde de zinc par la calcination de son hydrocarbonate ou de son nitrate.

On peut enfin l'obtenir à l'état d'hydrate en précipitant par de la potasse un sel de zinc soluble. Il se redissout dans un excès d'alcali.

L'oxyde de zinc anhydre est blanc lorsqu'il est pur. Il se colore en jaune franc à chaud et se décolore à froid. Densité = 5,6. Il est infusible.

Il est indécomposable par la chaleur et tout à fait fixe. Cependant un courant de 350 éléments parvient à le dédoubler et à mettre le zinc en liberté. Lorsqu'on le maintient longtemps chaud dans l'oxygène, il peut cristalliser en pyramides hexagonales.

D'après Bineau, l'oxyde de zinc serait soluble dans un million de fois son poids d'eau.

Le charbon met le métal en liberté à une température élevée. L'hydrogène ne le réduit que très difficilement ou pas.

L'oxyde de zinc est employé dans la peinture à l'huile sous le nom de *blanc de zinc* pour remplacer la céruse. Il possède ce double avantage de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques et de ne pas causer d'intoxications saturnines. C'est à tort qu'on lui a reproché de *couvrir* mal, c'est-à-dire de ne pas donner aux surfaces le même *blanc mat* que la céruse. D'après M. Leclaire, on obtient avec cette préparation des blancs aussi purs qu'avec le blanc de plomb et qui recouvrent une surface plus grande à poids égal. Ajoutons qu'aujourd'hui le *sulfure de zinc*, de couleur blanche aussi, tend à se substituer à l'oxyde dans la peinture à l'huile. Il *couvre* presque deux fois plus que ce dernier et un quart de plus que la meilleure céruse (1). L'oxyde de zinc a été aussi utilisé sous le nom de *blanc de neige* pour le polissage des glaces.

L'oxyde de zinc est souvent ordonné en médecine comme antispasmodique et eupeptique. Les anciens employaient déjà le *pompholix* contre les maladies de la peau et des yeux. Il est probable qu'il doit, dans ce cas, une partie de son activité à l'acide arsénieux et au plomb qu'il contient en petite quantité.

CHLORURE ET IODURE DE ZINC

Chlorure $ZnCl^2$. — On l'obtient généralement en dissolvant dans de l'acide chlorhydrique le zinc en lames, évaporant la solution à sec, fondant et coulant le chlorure sur des plaques de faïence. Le sel ainsi préparé contient toujours de l'oxychlorure qui reste insoluble lorsqu'on reprend par l'eau le chlorure de zinc en plaques.

C'est un corps blanc, fusible vers 250 degrés, volatil au rouge, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse laisse cristalliser, quand on l'évapore, un hydrate octaédrique déliquescent $ZnCl^2, 11^2O$. C'est un déshydratant énergique.

Le chlorure de zinc est employé comme caustique. Il entre dans la préparation de la *pâte de Canquoin*, mélange de chlorure de zinc et de farine destiné à désorganiser les tissus et à cautériser les tumeurs suspectes.

On obtenait autrefois le chlorure de zinc, sous le nom de *beurre de zinc*, en distillant un mélange de zinc en limaille et de sublimé corrosif. Il servait comme caustique et désinfectant. Une solution de 50 grammes de ce chlorure dans 1 litre d'eau constitue une liqueur antifermentescible et antiputride puissante souvent utilisée dans les hôpitaux (*Eau de*

(1) Voir sur cette importante question d'hygiène mon Ouvrage : *le Cuivre et le Plomb dans l'alimentation et l'industrie*. Paris, 1885, p. 279.

Luce). En solution à 25 degrés B^é, quatre litres de cette dissolution sulfisent, en injection dans la carotide, pour conserver un cadavre.

Mélangé en solution concentrée avec son poids d'oxyde, il donne une matière plastique qui durcit rapidement et dont on se sert pour plomber les dents et faire des mastics hydrofuges.

L'oxychlorure de zinc en solution bouillante est employé pour reconnaître dans les tissus la soie qu'il dissout, contrairement à la laine ou au coton qui restent intacts. On s'en sert aussi pour conserver les bois.

Iodure ZnI². — L'iodure de zinc s'obtient directement. Il est très soluble dans l'eau, qui le décompose partiellement, ainsi que dans l'alcool. C'est un antiseptique des plus puissants. Il peut être employé en pommade dans les maladies de peau et des yeux.

SULFATE DE ZINC

Le sulfate de zinc, appelé aussi *couperose blanche*, *vitriol blanc*, s'obtient dans les laboratoires par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc. Dans l'industrie on le prépare en grillant modérément la blende ZnS, puis reprenant par l'eau bouillante d'où cristallise le sulfate SO⁴Zn.7H²O. Il est orthorhombique et isomorphe du sulfate de magnésium SO⁴Mg.7H²O. Entre 40 et 50 degrés, ou cristallisé par évaporation, il ne contient que 5H²O. Il ne possède que 4H²O s'il se forme à 0 degré en solution concentrée et acide. Le sulfate de zinc SO⁴Zn.7H²O perd une molécule d'eau vers 60 degrés et se déshydrate complètement à 205 degrés en dégageant un peu de son acide. Il est très soluble dans l'eau; 100 parties en dissolvent à 20 degrés 162 parties et à 100 degrés 652 parties. Sa saveur est styptique.

Il se combine aux sulfates alcalins pour donner des sulfates doubles, et à l'oxyde ou à l'hydrate de zinc pour former les sulfates basiques SO⁴Zn.ZnO et SO⁴Zn.3ZnO.

Le sulfate de zinc est rarement employé comme vomitif. Un demi-gramme à un gramme sont très émétiques. On en fait plus souvent usage en collyre, gargarisme, injections, etc., à la dose de 0^{gr},30 à 0^{gr},60 pour 100 d'eau.

Le sulfate de zinc a quelquefois provoqué des empoisonnements, soit qu'on l'ait pris comme vomitif à trop haute dose, soit qu'on l'ait administré par mégarde à la place du sulfate de magnésie qui lui ressemble beaucoup. Il se produit dans ces cas des vomissements, une superpurgation et un ensemble de troubles qui ont quelque analogie avec ceux que provoque l'émétique. Les bicarbonates alcalins pourront être utilement administrés dans ces cas.

Caractères des sels de zinc.

Ces sels sont incolores, à réaction acide lorsqu'ils sont solubles, d'une saveur styptique, désagréable, nauséuse.

Les sels neutres à acides minéraux sont partiellement précipités par l'hydrogène sulfuré, surtout si l'on étend d'eau leurs solutions. Le précipité blanc de sulfure de zinc se redissout dans les acides forts. La précipitation est complète si la liqueur est additionnée d'un acétate alcalin.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne avec ces sels un précipité de sulfure de zinc incolore, insoluble dans un excès de sulfhydrate, ou dans la potasse et l'ammoniaque, et soluble dans les acides minéraux.

Les carbonates alcalins précipitent de l'hydrocarbonate de zinc basique avec départ d'acide carbonique. Cette précipitation est entravée par la présence des sels ammoniacaux.

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque font naître dans ces sels un précipité blanc gélatineux d'hydrate de zinc, soluble dans un excès.

Le ferrocyanure de potassium donne du ferrocyanure de zinc blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Mélangés de carbonate de sodium et chauffés sur le charbon dans la flamme du chalumeau, les sels de zinc donnent une auréole d'oxyde non volatil, jaune à chaud, blanc à froid, oxyde que les sels de cobalt colorent en vert par une nouvelle calcination (*vert de Rinnmann*).

LE CADMIUM

Stromeyer et Hermann découvrirent le cadmium dans le blanc de zinc en 1818. Il accompagne presque partout ce dernier métal dans les blendes, le silicate et le carbonate de zinc. L'on a rencontré aussi le *cadmium sulfuré*, belle substance jaune assez rare qui porte le nom de *greenockite*.

Plus volatil que le zinc, le cadmium s'accumule dans les vapeurs des usines à zinc, ou à blanc de zinc, qui se condensent les premières. Pour l'en extraire, on dissout ces *cadmies* ⁽¹⁾ ou *tuties* dans l'acide sulfurique faible, et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré qui donne du sulfure de cadmium mêlé d'un peu de sulfure de cuivre et d'arsenic. En faisant bouillir ce sulfure impur avec de l'acide chlorhydrique, on redissout le cadmium qu'on précipite par le carbonate de soude. On lave le carbonate de cadmium ainsi formé, on le calcine, on mélange de charbon l'oxyde qui reste, et l'on porte à une haute température dans des cor-

(1) Du mot grec *καδμεία*, sorte de pierre que l'on trouvait aux environs de Thèbes, en Béotie, et qui servait à fabriquer l'airain et la cadmie.

nues de grès. Le cadmium distille au rouge vif. On peut aussi réduire l'oxyde impur CdO par l'hydrogène, qui ne réduit que très difficilement l'oxyde de zinc.

Le cadmium est un métal blanc, plus mou que le zinc, très malléable, très ductile, graissant les limes, laissant des traces grises sur le papier.

Sa densité varie de 8,6 à 8,7. Il fond à 320 degrés et distille à 860°. Il brûle à l'air en donnant un oxyde brun. Sa densité de vapeur répond à un atome par molécule. Le métal décompose l'eau au rouge.

Ses vapeurs sont vénéneuses. Elles occasionnent de la céphalalgie, de la constriction pectorale, des nausées, une sensation douce et stypique aux lèvres, une saveur persistante de laiton dans l'arrière-gorge.

Oxyde de cadmium CdO . — Il est de couleur brune ou jaune brun, et facile à réduire par l'hydrogène qui réduit difficilement l'oxyde de zinc. Précipité de ses sels par la potasse, l'hydrate de cadmium attire l'acide carbonique de l'air et se change en carbonate. Le précipité que forme l'ammoniaque est soluble dans un excès de réactif, mais non dans la potasse.

Sulfure de cadmium CdS . — C'est un précipité jaune vif qu'on emploie quelquefois dans les couleurs à l'aquarelle. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré.

Iodure de cadmium CdI^2 . — On l'obtient directement en faisant digérer le métal avec de l'iode et de l'eau. Il forme de belles tables hexagonales transparentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool étheré, inaltérables. Il est utilisé en médecine contre les maladies des yeux. On l'a employé en pommades contre la scrofule.

Sulfate de cadmium. — Le sulfate neutre de cadmium s'obtient en grand en grillant les blendes cadmifères. Il se produit avant celui du zinc. Dans les laboratoires on dissout l'oxyde ou le carbonate de cadmium dans de l'acide sulfurique. Il forme de beaux prismes droits rectangulaires, bipyramidés, un peu efflorescents, répondant à la formule $SO^4Cd, 4H^2O$. Il est soluble dans un peu moins du double de son poids d'eau. Par la chaleur il perd son eau de cristallisation sans fondre. Il est souvent employé en collyre par les oculistes.

TRENTÉ-SEPTIÈME LEÇON

ALUMINIUM; GALLIUM; INDIUM. — MÉTAUX DES TERRES RARES
APPENDICE : POTERIES, PORCELAINES ET VERRES

Les sesquioxides d'aluminium, de gallium et d'indium, ainsi que leurs aluns, permettent de rapprocher les principales combinaisons salines de ces trois métaux des combinaisons correspondantes de la famille du fer, c'est-à-dire des oxydes au maximum du fer, du nickel, du chrome, etc., et des combinaisons qui s'y rattachent. Mais à l'état libre, les deux métaux *aluminium* et *gallium* n'ont aucune analogie avec le fer, le nickel ou le cobalt. D'ailleurs il ne décomposent l'eau à aucune température. Il faudrait théoriquement les comparer à ces métaux hypothétiques le *ferricum* (Fe^3) ou le *nickelicum* (Ni^2), qui résulteraient de l'union de deux atomes de fer ou de nickel en un même groupement, véritables radicaux métalliques hexavalents non encore isolés, mais qu'on peut supposer servir de noyaux aux combinaisons ferriques, nickéliques, cobaltiques, etc.

Les métaux des terres rares et l'*indium*, par leur propriété de donner des sesquioxides tels que In_2O_3 ou Ce_2O_3 et de former quelquefois des bioxydes tels que CeO_2 ; par leur tendance à produire des aluns ou des sulfates doubles, par leur oxydabilité à chaud, mais aussi par leur aptitude à décomposer l'eau au rouge et à être quelquefois réduits de leurs oxydes par le charbon ou par l'hydrogène, sont les vrais termes de passage des métaux de la famille de l'alumine à ceux de la famille du fer.

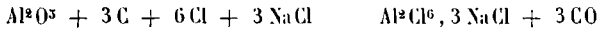
L'ALUMINIUM

L'aluminium est un des éléments les plus universellement répandus. Ses silicates basiques, à l'état d'hydrates divers, forment la majeure partie des argiles vulgaires. Les *feldspaths* et les micas sont des silicates doubles d'alumine et de protoxydes de potassium, sodium, calcium, magnésium ou fer. Le *corindon* est de l'oxyde anhydre d'aluminium.

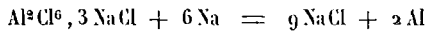
Aluminium métallique. — Ce métal fut isolé pour la première fois, en 1827, par Woehler, en décomposant le chlorure d'aluminium par le potassium; mais l'aluminium ainsi préparé était si impur qu'il décomposait l'eau et que pendant longtemps il ne parut pas susceptible d'applications. Ce n'est qu'en 1854 que H. Sainte-Claire Deville l'obtint à l'état de pureté suffisante, ou pour mieux dire, industriellement, par la méthode suivante, encore employée aujourd'hui :

On prépare d'abord un chlorure double d'aluminium et de sodium en

faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange porté au rouge de charbon, d'alumine et de sel marin :



Ce chlorure double une fois produit est additionné de la quantité nécessaire de sodium coupé en morceaux, d'un peu de sel marin, et de *cryolithe*, fluorure double d'aluminium et de sodium naturel. Les deux derniers corps servent de fondants. On projette le mélange sur la sole un peu concave d'un four à réverbère préalablement chauffé au rouge blanc; grâce à un jeu de registres, la flamme est, après l'introduction du mélange, directement renvoyée à la cheminée sans passer par le four. Une vive réaction se produit, après laquelle on lance de nouveau la flamme dans le four à réverbère. L'aluminium fond alors et coule sous la scorie. On le fait arriver dans des caisses en tôle. On le refond ensuite et on le coule en lingots. Ce métal s'est produit d'après la réaction :



3 kilos de sodium donnent ainsi un kilogramme d'aluminium.

Aujourd'hui, dans les grandes usines de Neubausen, de Milton ou de Froges (Isère), on prépare l'aluminium en électrolysant directement l'alumine fondue au feu électrique au moyen de courants de 3000 à 5000 ampères, et de 300 à 600 volts (fig. 206). L'alumine anhydre et pure est contenue dans un creuset GG formé de charbon mêlé de chaux, creuset isolé, et en rapport avec le pôle négatif. L'électrode positive C est aussi en charbon et plonge dans le bain fondu. Le métal F s'écoule par l'ouverture T.

L'aluminium est blanc bleuâtre, ductile, fort malléable. Sa densité = 2,56. Il est donc aussi léger que le verre et quatre fois moins lourd que l'argent. Il est sonore, résistant, tenace, bon

conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il fond à 625° et n'est pas sensiblement volatil. Il devient friable vers 590 degrés.

L'aluminium est inaltérable à l'air à toute température. Au rouge, il

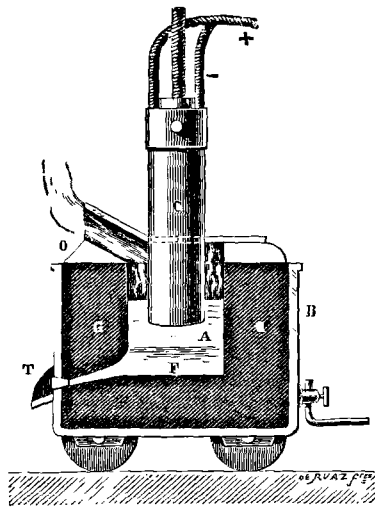


Fig. 206. — Appareil Héroult pour la production de l'aluminium.

ne décompose pas la vapeur d'eau ; il n'attaque même pas à froid les acides sulfurique ou azotique dilués ou concentrés, et difficilement à chaud. L'acide chlorhydrique le dissout au contraire rapidement en dégageant de l'hydrogène. L'acide sulfhydrique ne le noircit pas. Le nitre fondu ne l'attaque pas. Il décompose l'acide carbonique et l'oxyde de carbone au rouge et déplace le charbon.

Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les solutions de potasse ou de soude, qui n'agissent point sur lui à l'état fondu. Il précipite de leurs solutions *alcalines* le plomb, l'argent et l'étain.

La légèreté, la ténacité, jointes à l'inaltérabilité à l'air de ce métal, ont permis de l'appliquer à une foule d'usages. Nous avons parlé ailleurs du bronze d'aluminium. On fait avec l'aluminium des bijoux, des dés à coudre, des instruments de chirurgie, des longues-vues, etc. ; on l'applique, en un mot, partout où l'on a besoin à la fois de résistance et de légèreté. Le bronze d'aluminium, d'un beau jaune d'or (p. 383), est malléable, électrique, dur, peu altérable.

D'après M. Balland, l'eau, le vin, le cidre, le café, la bière, le lait, l'huile, l'urine, la terre... ont moins d'action sur l'aluminium que sur le fer, le cuivre, le plomb, le zinc et même l'étain. Le vinaigre et le sel marin l'altèrent un peu. Ces observations sont importantes aujourd'hui qu'il s'agit de faire passer ce métal dans la pratique domestique et d'en fabriquer des ustensiles pour l'armée.

ALUMINE

L'*alumine* ou *oxyde d'aluminium* peut exister à l'état anhydre ou sous forme d'hydrate.

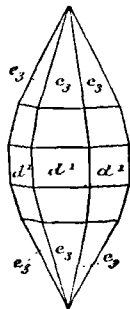


Fig. 207.
Cristal de corindon.

L'alumine anhydre Al^2O^5 forme le *corindon* naturel, qui cristallise dans le système rhomboédrique (fig. 207) : le *rubis oriental* rose, la *topaze orientale* jaune, l'*émeraude orientale* verte, l'*améthyste orientale* violette ; le *saphir* bleu ou incolore, sont des gemmes précieuses formées d'alumine cristallisée diversement colorée. Elles se rencontrent surtout dans les granits, les basaltes et les sables diamantifères. Leur densité varie de 3,9 à 4,16. L'*émeri* est un corindon grenu, compact, mélangé d'oxyde de fer et d'une trace de silice. Grâce à son extrême dureté, il sert au polissage des corps durs.

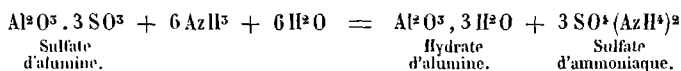
Le *diaspore* $\text{Al}^2\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$, l'*hydrargilite* $\text{Al}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}$, sont des hydrates d'alumine. On peut en rapprocher la *bauxite* $(\text{Al}, \text{Fe})^2\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$, où le fer remplace partiellement l'aluminium comme élément isomorphe.

L'oxyde d'aluminium entre aussi dans la composition d'un grand nombre de silicates naturels, simples et hydratés comme les *argiles*, ou doubles, comme les *feldspaths*.

Préparation et propriétés. — On prépare l'alumine anhydre et pure en calcinant au rouge vif le sulfate double d'aluminium et d'ammonium ou alun ammoniacal. Si l'on chauffe longtemps, l'alumine tend à cristalliser; elle forme alors de véritables rubis microscopiques qu'on peut colorer en rouge avec une trace de cobalt ou de chrome (*Gaudin*). Ebelmen les a obtenus en chauffant longtemps au four à porcelaine l'alumine amorphe mêlée d'acide borique qui, se volatilissant peu à peu, la laisse à l'état cristallisé. Enfin MM. Fremy et Verneuil ont obtenu de très beaux rubis artificiels en chauffant l'alumine au rouge en présence d'un peu de fluorure de baryum. Ces rubis ont mêmes propriétés physiques, dureté, caractères optiques que le rubis naturel. Ils contiennent seulement de petites bulles d'air qui les font reconnaître au microscope.

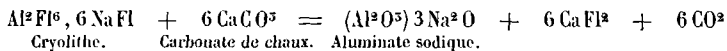
L'alumine amorphe est blanche, légère, insoluble, sans goût, happant à la langue, très dure, infusible sauf au chalumeau oxyhydrique, indécomposable par la chaleur, irréductible par le charbon et l'hydrogène au rouge vif, très difficilement attaquable par les acides et les alcalis.

En précipitant un sel soluble d'alumine par l'ammoniaque, ou par son carbonate, on obtient l'*alumine hydratée*. Avec le carbonate ammonique l'acide carbonique se dégage :



Le précipité gélatineux qui se forme, jeté sur un filtre, lavé et séché dans le vide, répond à la composition $\text{Al}^3\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$.

La cryolithe calcinée avec une fois et demie son poids de calcaire, donne de l'aluminate de soude et du fluorure de calcium :



L'aluminate de soude ainsi produit étant dissous dans l'eau, donne, quand on le traite par un courant d'acide carbonique, de l'alumine hydratée et du carbonate de soude.

On prépare aujourd'hui industriellement l'alumine pure en dissolvant les hydrates d'alumine naturels dans la soude jusqu'à obtenir le rapport $\text{Na}^2\text{O}, 8\text{Al}^3\text{O}^3$, puis ajoutant un peu d'alumine précipitée gélatineuse. Dans ces conditions, l'excès d'alumine se précipite; il reste dissous le composé $\text{Na}^2\text{O}, 2\text{Al}^3\text{O}^3$. Dans cette solution résiduelle on ajoute de

l'hydrate d'alumine brut nouveau, et ainsi de suite toujours avec la même soude. Cette alumine est exempte de fer et de chaux.

L'alumine hydratée gélatineuse est aisément soluble dans les acides et dans les alcalis fixes; elle l'est fort peu dans l'ammoniaque, mais elle l'est un peu dans les sels ammoniacaux. Elle forme avec les alcalis des aluminates tels que les aluminates sodiques dont nous venons de parler. Les aluminates de potasse, de soude et de baryte sont solubles, les autres sont insolubles. Le *spinelle* Al^2O^3, MgO et la *cymophane* Al^2O^3, GlO sont des aluminates naturels.

L'alumine hydratée est blanche et gélatineuse. Elle devient translucide et se racornit en se desséchant à l'air; mais elle retient toujours une certaine quantité d'eau en plus des trois molécules de l'hydrate normal $Al^2O^3, 3H^2O$. Elle jouit aussi de la remarquable propriété d'attirer et d'absorber les matières colorantes et généralement les substances organiques dissoutes dans la liqueur où elle est en suspension. Que l'on précipite de l'alumine au sein d'une solution de cochenille ou de vin rouge, elle absorbera les couleurs et formera avec elles des *laques* qui ne céderont plus ces pigments à l'eau. Ces précipités colorés, ou laques, sont utilisés dans la peinture à l'aquarelle et dans la fabrication des papiers peints.

C'est à cette affinité remarquable pour l'eau et les matières organiques, que les terrains, même faiblement argileux, doivent cette double propriété de ne se dessécher jamais complètement, et de retenir avidement, sans les céder aux eaux ambiantes, leurs matières organiques et leurs engrais.

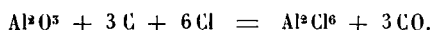
On obtient une variété *soluble* d'alumine hydratée en dialysant du chlorure d'aluminium tenant en dissolution un excès d'alumine, ou bien en chauffant durant plusieurs jours consécutifs une solution étendue de biacétate d'alumine dont on chasse l'acide acétique par l'ébullition. Par la première méthode on obtient l'*alumine soluble légèrement alcaline* de Graham, par l'autre, la *métalumine*. Ces deux aluminés solubles sont coagulées par *les plus petites quantités* d'acide, d'alcali ou de sels.

L'alumine gélatineuse s'unit aux divers acides, sauf à l'acide carbonique; encore contracte-t-elle avec lui une combinaison, mais très facilement dissociable.

Longtemps bouillie, l'alumine gélatineuse se déshydrate; elle répond alors à la formule $Al^2O^3, 2H^2O$ et ne se dissout plus dans les acides. Il en est de même de l'alumine calcinée.

CHLORURE, BROMURE, IODURE, FLUORURE D'ALUMINIUM

On obtient le chlorure d'aluminium en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'alumine préalablement calciné au rouge :



Ce mélange est placé dans une cornue tubulée au col de laquelle s'adaptent un entonnoir de porcelaine et une cloche de verre à douille lutée sur cet entonnoir. Par ce dispositif, on détache aisément le chlorure, qui distille et vient se solidifier dans la cloche.

On obtient ainsi une masse incolore, cristalline, transparente, très fusible, déliquescente, répandant à l'air d'épaisses fumées. Sa densité de vapeur 9,35 répond théoriquement à la formule Al^2Cl^6 , entre 280 et 400 degrés; mais à partir de 440, cette densité tend vers 4,7, c'est-à-dire que la molécule Al^2Cl^6 se dissocie en 2AlCl^3 .

Dissous dans l'eau, puis évaporé, ce sel se décompose en alumine et acide chlorhydrique. Avec le gaz ammoniac, il donne directement le composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{AzH}^3$.

Le chlorure d'aluminium est devenu entre les mains de MM. Friedel et Crafts un réactif précieux en chimie organique. Il sert, surtout dans les composés aromatiques, à produire des synthèses en condensant deux ou plusieurs molécules en une seule.

Le bromure d'aluminium Al^2Br^6 fond à 93 degrés et bout à 200°.

L'iodure Al^2I^6 fond à 185 degrés et bout à 350 degrés. Il est très oxydable. On l'obtient par l'action de l'iode sec sur l'aluminium en copeaux légèrement chauffé. Il se dissout dans le sulfure de carbone.

Le fluorure Al^2F^6 est insoluble dans l'eau et les acides. Le fluorure double $\text{Al}^2\text{F}^6, 6\text{NaF}$ est la *cryolithe*, fort abondante au Groenland.

SULFURE D'ALUMINIUM

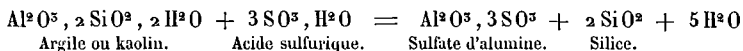
Il se produit en chauffant l'alumine au rouge blanc dans la vapeur de sulfure de carbone (*Fremy*). On l'obtient aussi en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'aluminium à 1000. Sa formule théorique répond à Al^2S^3 ; mais ainsi préparé il est mêlé d'alumine. C'est une masse vitreuse, non volatile, décomposable par l'eau en donnant Al^2O^3 et H^2S .

SULFATE D'ALUMINIUM

Le sulfate d'alumine, bien exempt d'acide libre, cristallise assez difficilement en lamelles hexagonales, nacrées, flexibles, qui vers 15 degrés, contiennent 18 molécules d'eau $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, 18\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux se dia-

solvent dans 2 parties d'eau froide ; ils y sont très solubles à chaud. Ils sont fort peu solubles dans l'alcool. Leur saveur est acide et astringente. Lorsqu'on chauffe ce sel, il fond, perd son eau, puis se dissocie partiellement en acide sulfurique et sulfates basiques d'alumine.

On obtient industriellement le sulfate d'alumine en attaquant les argiles par de l'acide sulfurique. On grille d'abord ces matières dans des fours pour peroxyder le fer ; puis on les chauffe plusieurs jours à 100 degrés avec de l'acide sulfurique à 50 degrés Baumé, dans des bassines de plomb ou de pierre. On décante la liqueur pour la séparer de la silice et de l'argile non attaquée, et l'on évapore jusqu'à consistance butyreuse. La réaction suivante se produit :



On peut obtenir aussi ce sel industriellement en soumettant à la lixiviation le produit du grillage modéré de certains schistes pyriteux.

Le sulfate d'alumine sert à préparer l'alun. On l'emploie encore en grande quantité pour l'*encollage* des papiers et, dans la teinture, comme mordant.

Il existe deux sulfates naturels d'alumine qu'on peut obtenir artificiellement. L'un anhydre, l'*alumiane* $\text{SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3$, ou $(\text{SO}^3)(\text{Al}^2\text{O}^3)''$; l'autre la *webstérite*, qui est hydratée $\text{SO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3, 9\text{H}^2\text{O}$.

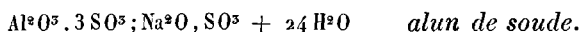
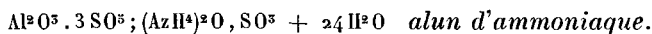
Le sulfate d'aluminium donne des sulfates basiques et de nombreux sulfates doubles ; les plus remarquables sont les aluns.

ALUNS

L'*alun ordinaire* est un sulfate double d'alumine et de potasse. Il répond à la formule :



On a reconnu que dans cet alun on peut substituer aux deux atomes de potassium, deux atomes de sodium, de rubidium, de césium, ou d'ammonium, sans changer ni la forme cristalline, ni les propriétés générales de l'alun ordinaire. Il y a donc un alun pour chacun des métaux alcalins ⁽¹⁾, tels sont par exemple les aluns suivants :



A son tour dans ces aluns le sesquioxyde d'aluminium Al^2O^3 peut être

(1) A ce point de vue, le lithium n'est pas un métal alcalin. Il ne donne pas d'aluns

remplacé par l'un quelconque des sesquioxydes de la famille du fer : *sesquioxyde de fer, de manganèse, de chrome, de cobalt, de nickel*, sans que la forme cristalline et les propriétés générales des sulfates doubles correspondants en soient altérées. Tous ces corps sont des *aluns cristallisant dans le système cubique avec 24 équivalents d'eau, isomorphes entre eux, et capables de se remplacer mutuellement dans un même cristal.*

Les *aluns* sont donc des sels doubles formés par l'union d'un sulfate de sesquioxyde d'aluminium, de gallium, ou de l'un des métaux de la famille du fer, avec le sulfate de protoxyde de l'un des métaux alcalins.

Alun ordinaire ; *sulfate double d'aluminium et de potassium* : $Al^2O^3.3SO^5; K^2O.SO^5 + 24H^2O$. On prépare l'alun avec les argiles. On les transforme d'abord en sulfate d'alumine, comme il a été dit plus haut, puis l'on ajoute à ce sulfate brut la proportion voulue de sulfate de potasse, ou même de chlorure de potassium, dissous dans la plus petite quantité d'eau possible ; on fait bouillir, on refroidit, et l'alun se précipite.

On peut aussi l'obtenir en grillant certains schistes alumineux et pyriteux, procédé déjà connu des Anciens : le soufre de ces minerais s'oxyde et donne de l'acide sulfurique qui, par réaction sur les silicates alumineux de la gangue, produit du sulfate d'alumine, et même de l'alun si la roche est suffisamment feldspathique. On lessive à l'eau les schistes grillés, on évapore à sec, on reprend encore par l'eau qui sépare le sous-sulfate ferrique, sel moins soluble qui se forme pendant cette évaporation, enfin l'on ajoute, s'il le faut, des sels de potasse à la liqueur : l'alun cristallise par concentration.

On trouve en divers lieux, à la Tolfa (campagne de Rome), en Hongrie, dans l'Asie Mineure, au Mont-Dore, une roche essentiellement formée d'un alun de potasse avec excès d'alumine : c'est l'*alunite* $Al^2O^3.3SO^5; K^2O.SO^5; 2(Al^2O^3, 3H^2O)$. Il suffit de la reprendre par l'eau bouillante, pour que l'hydrate d'alumine en excès se sépare et que l'alun cristallise à l'état pur. C'est l'alun dit *de Rome* ou *de roche*. On peut transformer à son tour en alun l'hydrate d'alumine qui reste comme résidu en ajoutant l'acide sulfurique et le sulfate de potasse nécessaires.

L'alun pur cristallise en octaèdres réguliers (fig. 208), volumineux.

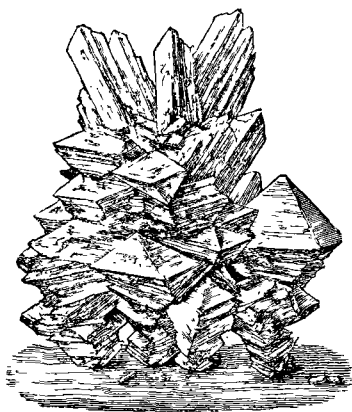


Fig. 208. — Groupe de cristaux d'alun.

transparents ; mais on l'obtient aussi cristallisé en cubes en ajoutant un peu de carbonate alcalin à sa solution saturée à 45 degrés. Il se fait ainsi une petite proportion de sous-sulfate d'alumine, ou *alunite*, qui tend à faire naître des cristaux cubiques d'alun.

Les cristaux d'alun ordinaire s'effleurissent légèrement à leur surface.

100 grammes d'eau dissolvent à 10 degrés 9^{gr},82 d'alun cristallisé ; à 20 degrés, 13^{gr},13, et à 100 degrés, 357 grammes. Ces solutions sont à la fois doucesâtres, acides et très astringentes.

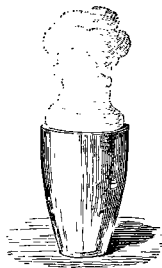


Fig. 209.

Chauffé à 60 degrés en présence d'acide sulfurique, l'alun perd $18H^2O$. Il fond à 92 degrés ; si on le refroidit alors, il prend l'aspect d'une masse vitreuse. Si l'on continue à chauffer, l'alun se boursoufle beaucoup (fig. 209), perd peu à peu son eau et devient anhydre. Au rouge vif il dégage de l'oxygène, de l'acide sulfureux, et laisse de l'alumine mêlée de sulfate potassique. Au blanc, il donne de l'aluminate de potasse.

Le *pyrophore de Homberg* s'obtient en calcinant fortement l'alun avec du charbon. Ce mélange s'enflamme à l'air en lançant des gerbes d'étincelles dues à la combustion rapide du sulfure de potassium très divisé qu'il contient.

L'alun est employé en teinture pour fixer les couleurs sur les tissus qu'il sert à *mordancer*. On l'utilise pour l'encollage des papiers, la préparation des cuirs qu'il rend imputrescibles, la clarification des suifs, la purification des eaux bourbeuses, à la dose de 0^{gr},2 à 0^{gr},4 par litre. Il jouit, en effet, de la propriété de précipiter le bicarbonate calcique en entraînant avec lui les matières en suspension. L'alun est encore utilisé pour éteindre les incendies ; conserver les bois ; saler le poisson, la morue en particulier, durcir les plâtres, sceller les pierres meulières.

L'alun est astringent, détersif, antiseptique. On emploie ses solutions en injections, lotions, gargarismes, collyres. On se sert de la poudre d'alun calciné comme d'un caustique et d'un désinfectant ; on en saupoudre la surface des plaies de mauvaise nature ; il excite la production des bourgeons charnus. On s'en est servi à l'intérieur, en solutions très étendues mêlées de sucre, pour combattre les hémorrhagies passives et les diarrhées chroniques.

À la dose de 20 à 30 grammes, l'alun est vénéneux. Il agit à la fois par sa causticité et par sa potasse. Après son ingestion, il se produit de la douleur épigastrique, une sensation de brûlure à l'œsophage, quelquefois surviennent des vomissements sanguinolents, avec prostration, réfrigération, petitesse du pouls et syncopes qui peuvent être suivies de mort. Ces derniers phénomènes se rattachent surtout à l'empoisonnement potassique.

Autres aluns. — *L'alun ammoniacal* $Al^2O^3, 3SO^5$; $(AzH^4)^2O, SO^5 + 24H^2O$ remplace souvent dans l'industrie l'alun ordinaire. Ce sel a même forme et presque même solubilité dans l'eau, que l'alun de potasse. Lorsqu'on le calcine, il laisse de l'alumine pure.

L'alun de fer $Fe^2O^3, 3SO^5$; $K^2O, SO^5 + 24H^2O$, ou alun ferrico-potasique, est en cristaux volumineux, octaédriques, de couleur améthyste.

L'alun de chrome $Cr^2O^3, 3SO^5$; $K^2O, SO^5 + 24H^2O$, forme de gros octaèdres pourpre foncé, dont la dissolution est bleu sale, avec un ton rougeâtre.

Les prétendus aluns naturels de magnésie, de manganèse et de protoxyde de fer $Al^2O^3, 3SO^5$; $R'O, SO^5 + 24H^2O$ (où $R'O = MgO$; MnO ; FeO) paraissant être des sulfates doubles, et non de vrais aluns dont ils n'ont pas la forme cristalline. D'ailleurs, les sulfates des bases MgO ; MnO ; FeO sont isomorphes entre eux, mais ne le sont pas avec ceux des bases alcalines.

SILICATES D'ALUMINE; ARGILES

Il existe plusieurs silicates d'alumine naturels, purs ou mélangés d'un peu de peroxyde de fer, anhydres ou hydratés.

L'andalousite SiO^2, Al^2O^3 , rhombique, vert-olive, rouge ou rose; le *disthène* SiO^2, Al^2O^3 en cristaux tricliniques, incolores, bleu de ciel, verts ou noirâtres; la *staurotide* $(Al^2O^3 \text{ et } Fe^2O^3)^4, 3SiO^2$, de forme rhombique; la *sillimanite*, etc., sont des silicates d'alumine anhydres. Ces silicates sont généralement basiques. La *topaze* est un fluosilicate d'alumine $SiOF^2, Al^2O^3$.

L'halloysite $Al^2O^3, 2SiO^2 + 2H^2O$ ou $4H^2O$, à cassure conchoïdale, à éclat vitreux vert jaunâtre, non cristallisée; *l'allophane* $Al^2O^3, SiO^2, 5H^2O$ et $6H^2O$, en masses mamelonnées à éclat cireux, de couleur bleu d'azur, verte, grise, jaune, rouge, blanche, sont des silicates hydratés d'alumine infusibles et non utilisés.

Au contraire le *kaolin* ou *terre à porcelaine* $Al^2O^3, 2SiO^2, 2H^2O$ est un silicate d'alumine des plus précieux. C'est l'argile dans son état de pureté presque complet. Le kaolin présente des indices de cristallisation hexagonale. Il provient de la décomposition des feldspaths, qui sont eux-mêmes des *silicates doubles d'alumine et d'une des bases alcalines ou alcalino-terreuses*. Cette décomposition se produit sous l'influence de l'eau, qui dissocie lentement ces feldspaths en entraînant les silicates alcalins solubles et laissant comme résidu le silicate d'alumine. Le *kaolin* est blanc, infusible au feu de forge, fusible au chalumeau oxydrique. Il happe légèrement à la langue et forme avec l'eau une pâte plastique. Les beaux gisements de Saxe, de Saint-Yrieix près Limoges, de la Chine et du Japon sont exploités pour la fabrication de la porcelaine.

L'*argile plastique* répond à la même formule $(Al^2O^3), 2SiO^2, 2H^2O$. Elle est le plus souvent mêlée de débris de feldspath, de mica et de quartz : la *terre de pipe*, l'*argile réfractaire*, la *terre à poteries* en sont des variétés. L'argile contient toujours de l'eau hygrométrique qu'elle perd entre 100 et 200 degrés. Son eau de combinaison ne s'échappe qu'entre 600 et 700 degrés. Vers 900 degrés elle change de constitution en dégageant beaucoup de chaleur et devient inattaquable aux acides.

L'argile forme avec l'eau une pâte liante, plastique, onctueuse, se rétractant fortement lorsqu'on la sèche et la cuit. Elle subit à peine au feu un commencement de ramollissement. Son infusibilité est en rapport avec sa pureté relative. Mélangée de calcaire, elle constitue la *terre glaise*, argile figuline ordinaire, ou terre à potier. Les *argiles figulines* doivent leur semi-fusibilité à la chaux et au fer qu'elles contiennent. Elles donnent au feu une masse demi-fondue grossière, véritable silicate double ou triple. On en fait des poteries communes et des *terres cuites*. Si la proportion de calcaire dépasse 20 pour 100, il en résulte les *marnes*, qu'on emploie, comme on le sait, en agriculture pour amender les terres.

L'*argile smectique* ou *terre à foulon* contient pour 100 parties : de 18 à 25 d'alumine, 45 à 50 de silice et 21 à 35 d'eau, avec un peu de magnésie, de chaux et de fer. Elle est peu onctueuse, grise, jaune ou brune. Elle sert au foulonnage des draps. Elle enlève très bien les taches de corps gras, même anciennes.

On désigne sous le nom de *bol* des argiles brunes, jaunes, quelquefois rouges, à raclure d'un faible éclat cireux, contenant beaucoup de fer, non plastiques, happant fortement à la langue. On les emploie dans la peinture et les décorations murales.

Les silicates doubles ou triples d'alumine, *feldspaths*, *micas*, *grenats*, etc., sont fort répandus.

L'*outremer* bleu, vert ou violet s'obtient en calcinant un mélange de kaolin, de carbonate de soude, de soufre et de résine ; le bleu répond à la formule $Na^6Al^4Si^6S^4O^{24}$; le violet à $Na^5Al^4HSi^6S^4O^{24}, H^2O$.

LE GALLIUM

Nous ne dirons qu'un mot de ce curieux métal, prévu par M. Lecoq de Boisbaudran d'après des considérations théoriques relatives aux longueurs d'ondes des métaux alors connus, et retiré par lui en 1875 d'une blende de *Pierrefitte* dans les Pyrénées. Le gallium répond à l'*eka-aluminium* que M. Mendeleeff avait annoncé et pour ainsi dire décrit d'avance d'après ses remarques relatives à la classification périodique des éléments.

Ce métal se trouve surtout dans les sulfures de zinc : dans la blende noire de Bernsberg (la plus riche), la jaune des Asturies et la brune de Pierrefitte. La blende est dissoute dans l'eau régale; la solution est mélangée de craie qui précipite l'alumine, le fer et le gallium. Ce précipité étant redissous dans un acide, on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque, de l'acide tartrique et un sel de manganèse, et l'on précipite par le sulfure d'ammonium. L'oxyde de gallium est entraîné avec le sulfure de manganèse à chaud; on redissout le tout dans l'acide chlorhydrique et on neutralise par la craie. Le dépôt, de nouveau repris par l'acide chlorhydrique, donne une liqueur qui, saturée d'ammoniaque et longtemps maintenue à l'ébullition, précipite l'oxyde de gallium.

Le gallium métallique se sépare par électrolyse de son oxyde dissous dans la potasse.

C'est un métal blanc d'argent, fusible à 29°,5, d'une densité de 5,95 à la température 24 degrés. Il est caractérisé au spectroscope par deux raies violettes. Il ne s'oxyde pas à l'air, même au rouge, et ne se volatilise pas.

L'oxyde de gallium Ga^2O^3 est soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse. Ses sels sont précipités par l'acide sulfhydrique en présence de l'acétate d'ammoniaque et de l'acide acétique libre. L'oxyde est séparé par le zinc à l'ébullition. On connaît un oxyde inférieur GaO , couleur bleuâtre, auquel correspond le chlorure $GaCl^2$. Le chlorure Ga^2Cl^6 est déliquescents. Le sulfate du sesquioxyde forme avec les sulfates alcalins des aluns isomorphes de ceux d'alumine. Le sulfure de gallium est blanc et insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'INDIUM

Le gallium et l'indium sont les termes de passage entre le zinc et l'aluminium. L'indium fut découvert en 1863 par Reich et Richter dans la blende de Freyberg, où il accompagne souvent le zinc. On l'obtient en réduisant son oxyde au rouge par l'hydrogène. Il possède l'éclat de l'argent. Il est mou, ductile, d'une densité de 7,4. Il fond à 176 degrés et brûle à l'air au rouge en se couvrant d'un enduit jaune d'oxyde. Il ne décompose pas l'eau et se dissout mal dans l'eau acidulée. Son oxyde a pour formule In^2O^3 . L'indium donne un sulfate déliquescents et un alun isomorphe de l'alun ordinaire. L'hydrate de sesquioxyde d'indium est gélatineux; il se précipite de ses sels par la potasse et se redissout dans un excès d'alcali; cette dissolution est instable. L'hydrogène sulfuré forme dans les solutions d'indium additionnées d'acétate de soude un précipité jaune de sulfure hydraté soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

MÉTAUX DES TERRES RARES

La *gadolinite*, minéral compact noir ou verdâtre, se rencontre dans les gneiss et syénites du nord de l'Europe. C'est un silicate d'yttrium, de cérium, de lanthane et de fer dont les acides séparent facilement la silice en dissolvant les bases.

La *fergusonite*, niobate d'yttria mêlé d'un peu de cérium et de fer; l'*euxénite* de même composition, mais qui contient de l'acide titanique en plus; la *samaraskite*, niobate d'uranium, de fer et d'yttria; l'*yttrorantatite* ou *tantalate d'yttrium*, et le *xénotime*, phosphate d'yttrium très rare, mélangé d'un peu de phosphate de cérium, sont les minerais qui fournissent les sels des métaux correspondants, surtout ceux d'yttrium.

Quant au cérium, on le retire de la *cérite*, silicate de cérium, de lanthane et de didyme, mêlé d'un peu de fer et de chaux. On la trouve surtout dans l'ancienne mine de fer de Bastnäss en Suède. Les *alanites* ou *orthites* de la Norvège et de l'Oural sont de véritables feldspaths où l'on rencontre aussi ces trois derniers métaux.

Ces associations complexes et répétées montrent déjà l'analogie de tous ces corps, et leur parenté avec l'aluminium, l'uranium et le fer dont les combinaisons isomorphes sont souvent associées dans ces mêmes minéraux. Tous les oxydes de ces diverses espèces minérales ont la forme R^2O^3 des sesquioxydes d'alumine et de fer d'après les plus récentes recherches de Marignac, Clèves, Delafontaine, etc.

Les métaux qu'on a extraits de ces combinaisons complexes doivent se séparer en deux groupes principaux d'après la solubilité ou l'insolubilité de leurs sulfates doubles et l'ensemble de leurs caractères.

1° — Le groupe de l'*yttrium* comprend l'*yttrium*, l'*ytterbium*, l'*erbium*, le *thullium*, l'*holmium* et le *gadolinium*.

Les oxydes de ce premier groupe sont infusibles et de type R^2O^3 . Leurs hydrates sont insolubles dans les alcalis. Les chlorures correspondants ne sont pas volatils. Leurs solutions saturées traitées par l'ammoniaque donnent des sels basiques et, par une longue digestion, précipitent les hydrates correspondants. Leurs carbonates sont solubles dans les carbonates alcalins avec lesquels ils forment des carbonates doubles. Leurs oxalates sont très peu solubles dans l'eau, même acidulée. Leurs sulfates sont plus solubles à froid qu'à chaud. Ils forment avec le sulfate de potasse un sulfate double, peu soluble, mais qui se dissout facilement dans la solution saturée de sulfate de potasse.

2° — Le groupe du cérium comprend le cérium, le lanthane, le didyme, le samarium, le terbium, le décipium, le scandium et très

certainement, suivant nous, le *thorium* qui a toutes les propriétés générales de ces corps et dont l'oxyde doit s'écrire Th^2O^3 et non ThO^2 .

Ces métaux donnent un sesquioxyde R^2O^3 et un oxyde RO^2 qui attire à l'état d'hydrate l'acide carbonique de l'air.

Les sesquioxydes de ces métaux sont insolubles dans les alcalis. Leurs carbonates sont un peu solubles dans les carbonates alcalins.

Les sulfates correspondants sont peu solubles dans l'eau surtout à chaud. Ils forment avec une solution saturée de sulfate de potasse des sulfates doubles insolubles ou presque insolubles dans l'eau en présence d'un excès de sulfate potassique. Leurs oxalates sont presque insolubles dans l'eau, même dans les solutions acidulées, ou en présence d'un excès d'oxalate d'ammoniaque⁽¹⁾.

Les sels des métaux de ces deux groupes ne précipitent pas par l'acide sulfhydrique. Par la potasse, l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium, ils donnent un précipité blanc volumineux d'hydrate d'oxyde, insoluble dans un excès, attirant l'acide carbonique de l'air et pouvant chasser l'ammoniaque de ses sels. Leurs phosphates sont insolubles. Leurs sels sont douceâtres. Leurs sulfates doubles ne sont pas des aluns.

Le *cérium* métallique a la couleur du fer et la dureté de l'argent. Son poids spécifique est de 6,5. Il est assez ductile. Il se ternit à l'air humide. Les acides étendus l'attaquent énergiquement.

Le *lanthane* est dur, gris de fer, fusible vers 1100; sa densité est de 6,1.

Le *thorium* est grisâtre; il a pour densité 10,9. Il brûle à l'air avec un vif éclat, il ne s'oxyde pas sous l'eau. Il se dissout lentement dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et dégage de l'hydrogène.

Les autres métaux des terres rares ne sont pas connus à l'état libre.

APPENDICE : POTERIES, PORCELAINES, VERRES

POTERIES

Les poteries ont pour matière première l'*argile* et ses variétés.

Lorsque les silicates alumineux sont purs, ils subissent par la dessiccation et la cuisson un retrait tel, qu'il est le plus souvent impossible d'utiliser ces matières sans les associer à une substance dite *dégraissant*, silice ou feldspath. Après avoir mélangé et pétri la pâte ainsi

(1) Nordenskiöld distingue les terres de la *gadolinite*, dont les solutions sulfuriques étendues précipitent par l'ammoniaque ou l'acide oxalique, mais non par un excès de sulfate de potasse, des terres de la *cérite*, qui, en solutions semblablement étendues, ne précipitent ni par l'ammoniaque, ni par l'acide oxalique, mais bien par une solution concentrée de sulfate de potasse. On voit que les terres de la *gadolinite* se confondent avec celles de l'*yttria*.

composée et lui avoir donné, à la main ou au moule, la forme convenable (fig. 210), on sèche lentement la poterie et on la soumet à la *cuisson*. Celle-ci doit être assez complète pour que la terre cuite résiste à l'eau chaude, aux frottements, aux chocs, mais elle ne suffit pas à lui donner une complète imperméabilité. On obtient cette importante qualité en



Fig. 210. — Tournassage des poteries à la main sur la roue à potier.

recouvrant la poterie d'un vernis ou verre fusible. Pour les plus communes, on emploie souvent le sel marin, que l'on projette dans le four porté au rouge et qui, en se volatilissant, forme à la surface des vases un silicate double d'alumine et de sodium. L'*alquifoux* est un mélange de 20 p. de galène et de 3 p. de peroxyde de manganèse finement pulvérisés, mis en suspension dans une bouillie

d'argile et dont on recouvre d'avance les parties à lustrer. Il forme, après cuisson, une couverte vert-jaune. On emploie aussi, pour vernir les plaques de faïence blanche, divers émaux dont voici deux formules :

	Émail dur.	Émail tendre.
Calcine. { PbO-23 }	44	47
{ SnO ₂ -77 }		
Minium.	2	41
Sable quartzeux	44	47
Sel marin.	8	3
Carbonate de soude.	2	3

Les poteries fines, dites *faïences*, sont généralement formées d'un mélange d'argile blanche, *terre de pipe* ou kaolin, de silice et quelquefois de feldspath, craie, etc... La *glacure* dont on les recouvre par trempage est une composition variable dans laquelle entrent le feldspath, la silice, le minium, la litharge, le verre et souvent le borax. C'est donc un silico-aluminate de plomb, ou un boro-silicate de plomb (silicate de bore et de plomb), verres fusibles que la chaleur étale sur les surfaces qui deviennent ainsi imperméables. Les *lustres* sont obtenus avec les métaux nobles : le *lustre d'or* avec l'or ammoniacal, le *burgos* avec le sulfure d'or, le *lustre cantharide* avec le chlorure d'argent.

Plusieurs de ces vernis plombifères ont donné lieu, surtout avec les poteries tendres, à des accidents saturnins dus au plomb qu'elles contiennent : ce métal peut entrer en solution dans l'eau grâce aux chlorures et aux acides de nos préparations culinaires. Il résulte des recherches de M. Constantin que l'on obtient des couvertes excellentes, exemptes de plomb, en prenant : *silicate de soude* à 50 degrés Baumé 1000 parties ; *craie* 150 p. ; *quartz pulvérisé* 150 p. ; *borax en poudre* 150 p. Le vernis ainsi obtenu est bien fusible ; il est formé d'un boro-silicate de soude et de chaux absolument inoffensif.

Les *grès cérames*, communs ou fins (touries, jarres, cuvettes, cruches, vases de chimie, objets d'art, etc.), ont aussi pour pâtes des argiles ferrugineuses mélangées, pour les grès communs, de sable quartzeux, pour les grès fins, d'argiles plastiques additionnées de leur poids de kaolin et d'environ 50 pour 100 de feldspath. Ils subissent un commencement de fusion au grand feu de cuisson de la porcelaine et deviennent dès lors imperméables.

PORCELAINES

On comprend sous ce nom les poteries de composition variable à pâte de kaolin ou à pâte blanche qui ont subi au feu, vers 1300 à 1500 degrés, un commencement de fusion, et sont devenues dures et translucides.

Les porcelaines doivent se classer en deux catégories : la *porcelaine proprement dite* ou *porcelaine dure*, et les *porcelaines tendres anglaise et française*.

La *porcelaine proprement dite* (1) est formée d'un mélange de kaolin, de sable et de craie, auquel on ajoute quelquefois du feldspath et même du gypse. La pâte de Sèvres contient : *silice* 58 ; *alumine* 34,5 ; *chaux* 4,5 ; *potasse* 3,0. Celle de Chine a pour composition : *silice* 70 ; *alumine* 25 ; *potasse de soude* 5. Elle est souvent mêlée de mica blanc (C. Vogt).

Après la préparation très soignée de ces pâtes, les pièces sont façonnées soit au tour, soit dans des moules, soit à la main, soit par le procédé du coulage dit *barbotine*, dans des moules poreux qui absorbent l'humidité et donnent des moulages minces et faciles à détacher. Après avoir été suffisamment séchées, les pièces sont façonnées et soumises à une première cuisson, qu'on appelle le *dégourdi*, puis recouvertes par immersion d'une glaçure qui porte le nom de *couverte*. A Sèvres, la

(1) Elle était connue des Chinois déjà 285 ans avant notre ère. C'est Böttger qui, étudiant la composition de leur porcelaine, découvrit le kaolin en Saxe au XVIII^e siècle, et Macquer qui, en 1769, présenta à l'Académie des sciences les premières porcelaines de Sèvres faites avec le kaolin de Saint-Yrieix, près Limoges.

glaçure est fournie par une roche feldspathique, la *pegmatite*; en Saxe on se sert d'un mélange de quartz, kaolin, chaux et débris de porcelaine.

Les pièces sont alors cuites au grand feu dans des fours spéciaux à trois étages (fig. 211) chauffés au bois. Les deux étages inférieurs servent à la cuisson, le troisième au *dégourdi*. Mais, qu'elle porte ou non des peintures, la porcelaine n'est pas directement soumise à l'action de la flamme. Elle est *encastée*, c'est-à-dire enfermée dans des cases ou *cassettes* en terre réfractaire (fig. 212) que l'on empile l'une au dessus de l'autre et dont on fait, dans le four, des colonnades plus ou moins rapprochées entre lesquelles circule la flamme. On chauffe d'abord au *petit feu*, vers 1300°, puis on atteint le rouge blanc, 1500 degrés environ. On apprécie la température par des *montres*,

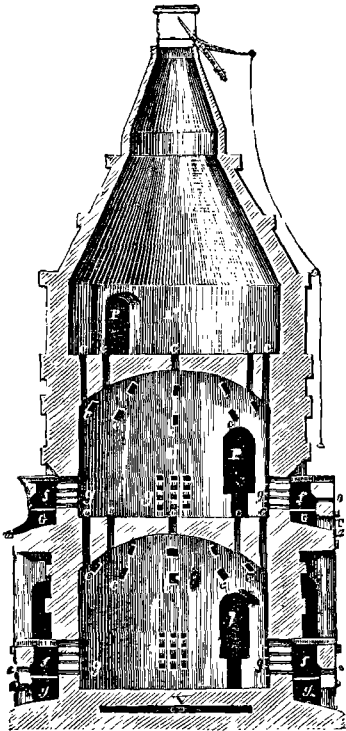


Fig. 211. — Four à porcelaine à 3 étages.

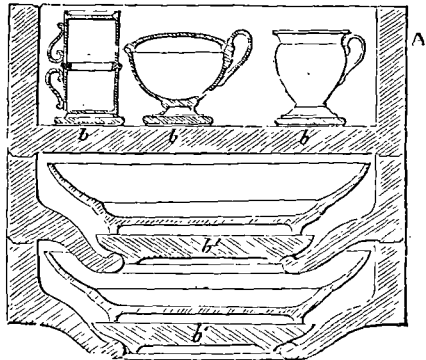


Fig. 212. — Encastage pour la cuisson de la porcelaine.

petits morceaux de porcelaine enduits de la couverte et de couleurs convenables que l'on retire de temps en temps du four pour juger de l'état de la cuisson.

Lorsqu'elle est finie, on ouvre les portes PP du four (fig. 211), portes que l'on avait eu le soin, avant de mettre en feu, de murer avec des matériaux réfractaires.

Le produit dit *porcelaine tendre anglaise* n'est en réalité qu'une sorte d'émail ou verre demi-opaque, plus fusible que la vraie porcelaine, et que l'on recouvre généralement d'une glaçure spéciale formée d'un boro-silicate de plomb, d'alumine et de potasse. Cette glaçure est rayable à l'acier. La pâte de cette pseudo-porcelaine est ainsi composée :

	Pâtes ordinaires.	E-mail tendre.
Kaolin argileux	11 à 41	22
Argile plastique	19 à »	»
Os calcinés	19 à 43	63
Carbonate de potasse	»	2
Silex	21 à 16	33

Les porcelaines de Creil, Bordeaux, Minton répondent à cette composition.

L'ancienne porcelaine tendre française est une sorte d'émail. C'est un silicate alcalino-terreux incomplètement fondu. La fusibilité partielle de cette composition tient à l'addition au kaolin d'alcalis, de sel marin, de nitre, et d'un peu de chaux. Elle contient : silice 68; alumine 2 à 3,5; chaux 12 à 14; potasse 2,6 à 3,3; soude 1,0 à 3,6.

Quant à la décoration de la porcelaine, elle s'obtient au moyen d'oxydes métalliques, de métaux, d'émaux, etc., que l'on dispose à la surface des pièces, au pinceau ou par divers procédés, tantôt sur la pâte crue, tantôt sur la matière déjà cuite au dégourdi. On fait quelquefois repasser la pièce dans des fours à mouffes spéciaux (fig. 213).

Les blancs plus ou moins purs, généralement employés pour les émaux, ont pour base l'oxyde d'étain ou le phosphate de chaux des os; les gris, le carbonate de cobalt mêlé de fer ou de zinc, quelquefois le platine; les noirs sont donnés par les oxydes d'iridium ou d'urane; les bleus azurés, par le cobalt mêlé de carbonate de zinc; le bleu turquoise, par un mélange de silicates alcalins, de plomb et de cuivre; les verts, tantôt par l'oxyde de chrome additionné de cobalt, tantôt par le peroxyde de cuivre; les jaunes, par l'antimoniate de potasse mêlé d'oxyde de plomb ou d'acide titanique; les jaunes foncés, par l'oxyde d'urane; les rouges, par l'oxyde ferrique, quelquefois par l'acide stannique et l'oxyde de chrome mélangés. La couleur écaille, par un mélange de bioxyde de manganèse et de colcothar; le carmin, le pourpre, le rose et le violet, par le pourpre de Cassius.

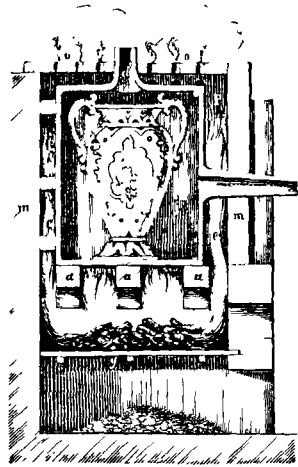


Fig. 213. — Cuisson des couleurs au moufle.

VERRES

Les verres sont des silicates doubles artificiels doués de transparence, de dureté et d'éclat, aptes à fondre au rouge en passant au préalable par

un état de viscosité à la faveur duquel on peut les travailler à chaud comme de la cire ou de l'argile. On obtient ainsi les ustensiles et objets de verre que l'on emploie depuis un temps immémorial (1).

Les verres résultent de l'union de deux silicates, l'un *alcalin*, silicate de potasse ou de soude, l'autre *terreux* ou *plombique*.

Les *verres proprement dits* sont des silicates doubles d'une base alcaline et de chaux. Le silicate alcalin donne la fusibilité et la transparence; le silicate de chaux, l'insolubilité et la dureté. Le *crystal* est un silicate double d'alcali et d'oxyde de *plomb*. Ce dernier métal imprime à la matière des qualités toutes spéciales, entre autres un pouvoir réfringent considérable qui fait rechercher le cristal pour les verreries de luxe et les besoins de l'optique.

Parmi les *verres proprement dits* on distingue :

1° Les *verres à vitre et à glace*, silicates doubles de soude et de chaux. Le verre à glace contient moins de chaux que le verre à vitre. On obtient ce dernier en fondant ensemble 70 parties de *sable pur siliceux*; 11 de *carbonate de soude sec* et 25 de *craille blanche*;

2° Le *verre à bouteille* se fabrique avec du sable ferrugineux, de l'argile, des cendres et des débris de verre de toute sorte. Il est assez fusible et doit sa couleur à un silicate ferreux. Il est altéré par les acides;

3° Le *verre de Bohême* diffère du verre ordinaire par la substitution de la potasse à la soude. Il est léger, peu fusible, peu altérable, bien transparent, très dur. Ces qualités l'ont fait adopter dans les laboratoires;

4° Le *crown-glass* est aussi un verre à potasse, mais plus pauvre en silice que celui de Bohême; associé au *flint-glass*, qui est un verre de plomb, il sert à l'achromatisation des lentilles d'optique.

Parmi les variétés de *crystal* ou verres à base de plomb, on distingue :

Le *crystal ordinaire*, destiné aux services de table et aux objets usuels; il se prépare en fondant ensemble 61 parties de *silice* ou de *sable blanc et pur*; 15 de *carbonate de potasse* et 35 à 40 de *minium*. Ses principales propriétés sont : sa facile fusibilité, son éclat, sa grande réfrangibilité, son pouvoir dispersif, sa transparence parfaite, sa densité;

Le *flint-glass*, variété de cristal qui sert à la fabrication des verres d'optique; il est plus réfringent que le cristal ordinaire et contient une plus grande proportion d'oxyde de plomb;

Le *strass*, avec lequel on imite le diamant et les pierres fines : il est encore plus riche en plomb que le flint. Il contient : *silice* 38; *potasse*

(1) Le verre était connu des Égyptiens. Suivant Hoeffler, des peintures d'hypogées qui remontent à 1705 ans avant notre ère, représentent des ouvriers occupés à souffler un verre verdâtre, par conséquent un verre de soude. Son invention n'est donc pas due aux Phéniciens.

7 à 8; chaux 1; oxyde de plomb 53,0. C'est le plus dense et le plus réfringent des verres;

Enfin l'*émail* est du cristal rendu opaque par addition d'acide stannique ou de phosphate de chaux. On le colore avec des oxydes métalliques.

On a essayé avec succès de remplacer, dans les verres, la potasse par la baryte; il en résulte des verres basiques un peu lourds, mais peu fusibles, et bien propres aux usages du laboratoire. On a tenté aussi la fabrication de verres contenant du silicate de soude combiné au borate de zinc; on obtient dans ce cas une substance dure, bien transparente, jouissant de toutes les qualités du cristal ordinaire.

Les verres se préparent par la fusion, dans des creusets en terre réfractaire, des substances qui doivent les composer. On soumet d'abord ces matières premières à l'action préalable du feu, ou *frittage*, dans les parties spéciales du four (fig. 214, EE) qui reçoivent les retours de flamme; on les introduit ensuite dans les creusets portés au bon rouge. Ces creusets sont généralement placés en demi-cercle dans un four ar-

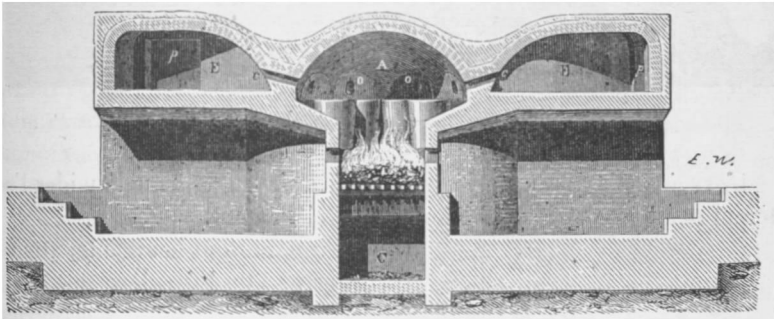


Fig. 214. — Four de verrier.

rondi (fig. 214) et chauffés au feu de bois ou de houille. La flamme entoure les creusets de toute part. Ceux-ci sont construits de façon que la fumée ne puisse venir lécher la matière vitreuse. Lorsqu'elle est fondue, on écume d'abord les substances étrangères qui viennent surnager (*ficl du verre*); si la masse est colorée par le fer, on ajoute un peu de bioxyde de manganèse (*savon des verriers*) qui oxyde à la fois les sels ferreux et ajoute sa couleur violacée complémentaire à celle du sel ferrique jaunâtre qu'il tend ainsi à décolorer. Quand le verre est *affiné* (1400 degrés) et ne donne plus de bulles de gaz, à l'aide d'une *canne* de fer creuse on puise dans le creuset la matière semi-fluide, et on la soumet au *soufflage* ou au *moulage*, comme l'indiquent les figures 215 et 216, pour la transformer en objets usuels; ou bien on la coule sur de larges plaques de fer poli s'il faut la transformer en glaces. Lorsqu'il

s'agit du *crystal*, on brasse avec soin la masse pour enlever les moindres bulles de gaz avant que de la souffler ou de la couler.

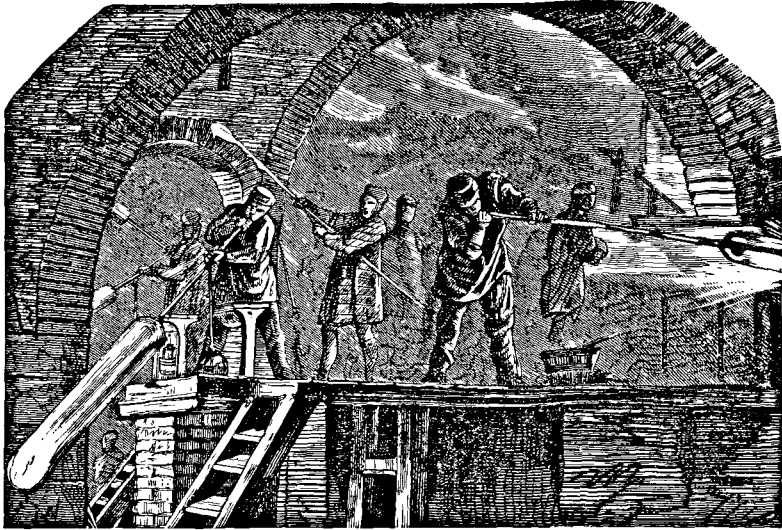


Fig. 215. — Soufflage du verre.

L'oxygène n'agit pas sur le verre. Mais l'air ou la terre humides l'altèrent peu à peu et le dévitrifient superficiellement.

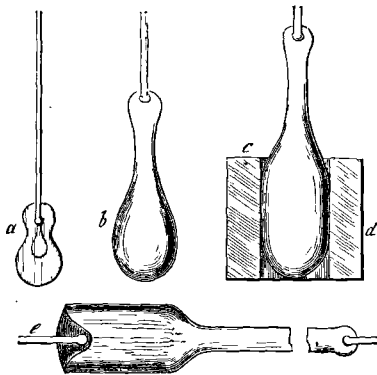


Fig. 216. — Soufflage et moulage d'une bouteille de verre ordinaire.

L'eau, surtout bouillante, attaque le verre. Elle lui enlève une partie de ses silicates solubles et devient alcaline à son contact ainsi que Scheele l'a remarqué le premier. Les alcalis et leurs carbonates sont plus actifs que l'eau pure; ils dissolvent lentement le verre et s'emparent de la silice. Les acides, même concentrés, ont moins d'action que l'eau pure à moins de verres très pauvres en silice. On a déjà parlé (p. 154) de l'action de l'acide fluorhydrique sur les silicates.

J'ai montré ailleurs que le cristal en poudre était très légèrement dissous à froid par les solutions de crème de tartre et par les acides du vin. Quant aux alcalis, ils attaquent assez facilement le verre en s'emparant de sa silice.

En se dépolissant, le verre tend à cristalliser; sa surface se recouvre alors de pellicules très minces où la lumière réfléchie et réfractée produit les vives colorations des anneaux de Newton. Telle est l'explication de l'*irisation* des vitres et objets de verre anciens soumis longtemps à l'humidité du sol et aux intempéries.

TRENTE-HUITIÈME LEÇON

LE FER

Le fer, le manganèse, le chrome, le cobalt et le nickel forment la *V^e Famille* des métaux. Ils sont tous caractérisés par leur aptitude à former, en s'unissant à l'oxygène, des protoxydes basiques répondant au type $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{O}$, et des sesquioxydes $\overset{\text{III}}{\text{R}}\text{O}^2$ généralement salifiables. Par les combinaisons de la base de type $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{O}$, ils se rapprochent de la magnésic et du zinc et donnent des combinaisons isomorphes avec celles de ces métaux; par leurs sels à base de type $\overset{\text{III}}{\text{R}}\text{O}^2$, ils se rattachent à l'aluminium et aux corps de sa famille. Le chrome, par son inaptitude à décomposer l'eau, sa facilité à se dissoudre dans les alcalis et la plupart de ses autres propriétés, se rapproche singulièrement de l'aluminium. A l'exception du manganèse, tous ces métaux sont attirables à l'aimant.

Cette famille doit elle-même se subdiviser en deux groupes. Le premier comprend le chrome, le manganèse et le fer, remarquables par leur aptitude à se peroxyder et à former des dérivés doués de fonctions acides. Le second comprend le cobalt et le nickel, dont les sesquioxydes sont fort instables, et qui sont incapables de se suroxyder pour donner des dérivés acides. La presque insolubilité dans les acides des sulfures de ces deux métaux est encore un caractère qui les éloigne des métaux du premier groupe. En fait, ils nous paraissent être triatomiques et former les termes de passage entre les métaux du 1^{er} groupe et les métaux trivalents, le rhodium et l'or.

LE FER

Le plus important de tous les métaux par ses applications et le rôle qu'il joue dans la nature, le fer est aussi le métal le plus répandu. Il est connu depuis environ 2000 ans avant notre ère. Les âges de la pierre, du cuivre et de l'or, enfin du bronze ont précédé celui du fer.

Ses minerais principaux sont :

A. Gautier. — Chimie minérale.

35

L'oxyde magnétique Fe^2O^4 , très répandu dans les roches ignées et métamorphiques; il donne les fers les plus purs;

L'hématite rouge ou fer oligiste, Fe^2O^3 , en masses fibreuses mamelonnées, très dures quelquefois, souvent terreuses, bien cristallisées, à poussière rouge : l'île d'Elbe, le Devonshire, les Pyrénées en possèdent de riches gisements;

L'hématite brune, substance le plus souvent amorphe (*limonite*) répondant à la formule d'un hydrate de sesquioxyde $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^23\text{H}^2\text{O}$; sa poussière est d'un jaune brun. A cette espèce appartiennent les minerais les plus répandus. L'hématite brune forme des rognons, des masses mamelonnées ou fibreuses à surface noire et luisante. Le minerai oolithique est une variété remarquable de la précédente. Il est constitué par un mélange de limonite et d'un résidu de roche argileuse, provenant originairement (comme on s'en est assuré par des sondages faits en Meurthe-et-Moselle et dans les Vosges) d'un silico-aluminate ferreux verdâtre versé au fond des mers géologiques par des eaux minérales très puissantes. Le minerai oolithique contient de 20 à 30, et même 40 pour 100 de fer.

Le fer spathique, de couleur grise ou blanchâtre, est un précieux minerai de fer. Il est formé de carbonate ferreux, mélangé quelquefois de carbonate de manganèse et d'un peu de pyrite. Il existe en abondance dans les Pyrénées-Orientales, en Styrie, dans l'Isère, en Angleterre, etc.

Le fer peut se présenter sous d'autres états : natif, dans les basaltes du Groenland, où il est souvent associé au carbone, et dans les *météorites* où le nickel, le cobalt, le chrome, le silicium l'accompagnent⁽¹⁾ à l'état de sulfures FeS^2 (*pyrite* et *marcassite*); sous forme d'arséniures et d'arséniosulfures, tels que le mispickel FeSAs ; enfin, à l'état de phosphates, arsénates, silicates, et même de sulfate et de chlorure Fe^2Cl^6 qui se dégage de la lave des volcans.

Le fer est pour ainsi dire diffusé dans la nature entière. Il est peu de roches, il n'est pas de terrains arables, qui en soient exempts. On ne connaît pour ainsi dire pas d'eaux potables ou minérales qui n'en fournissent au moins des doses appréciables; l'air lui-même contient des globules ferrugineux d'oxyde magnétique. Nordenskjöld a recueilli des poussières d'un fer météorique sous les neiges de Suède et de Sibérie. Les animaux et les plantes laissent des cendres ferrugineuses à la calcination.

Au point de vue de son rôle dans les phénomènes de la vie ou dans les transformations incessantes du globe, on peut considérer le fer

(1) Celles d'Ovifak renferment 84,5 de fer, 2,5 nickel, 0,1 cobalt pour 100. — Celle de Leneito, 90,9 de fer, 8,80 nickel et 0,66 cobalt. A Ovifak, au Groenland, on trouva 15 blocs acérolithiques dont le plus gros pesait 21 000 kilos.

comme un porteur d'oxygène. Au contact des matières réductrices, minérales ou organiques, le sesquioxyde de fer se dessaisit de l'excès de son oxygène et oxyde ces matières; il passe ainsi à l'état de protoxyde qui emprunte l'oxygène à l'air, pour redevenir oxyde magnétique ou peroxyde, lesquels jouent de nouveau le rôle oxydant, se réduisent, et ainsi de suite indéfiniment. C'est par ce mécanisme qu'une tache de rouille finit par percer le linge ou le papier. Le fer joue un rôle analogue dans le globule sanguin.

MÉTALLURGIE DU FER

Nous donnerons ici quelques renseignements rapides sur la métallurgie du métal le plus universellement répandu; des détails complets sortiraient trop du champ de cet ouvrage.

Les seuls minerais de fer utilisables sont les oxydes, les carbonates et les silico-aluminates, c'est-à-dire les minerais oxydés. On ne sait pas aujourd'hui utilement traiter les pyrites ou autres minerais sulfurés ou sulfarséniés.

Toute fabrication de fer, si compliquée qu'elle soit en pratique, se résume, en principe, à réduire au rouge le minerai, en faisant passer sa gangue, c'est-à-dire la roche siliceuse qui l'accompagne, à l'état de silicate double, véritable verre fusible qui vient surnager le bain métallique.

Une seconde phase de l'opération consiste à *affiner* la fonte ou le fer ainsi produits pour en chasser l'excès de carbone, le soufre, le phosphore, le silicium, et obtenir enfin le *fer doux* ou fer plus ou moins pur.

Nous ne parlerons pas de la préparation mécanique des minerais, question que nous avons déjà traitée d'une manière générale (p. 378).

Méthode directe ou catalane.

— Cette méthode très ancienne, simple, rapide, mais peu économique, produit le fer affiné du premier coup. Elle ne s'applique qu'aux minerais très riches, tels que l'hématite et le fer spathique.

Les fours catalans (fig. 217) sont des fosses rectangulaires, maçonnées dans le sol, dont le fond est formé de granit ou de grès, et les parois revêtues d'argile ou de briques réfractaires. La fosse, ou creuset, reçoit sur l'une de ses parois le vent d'une forte soufflerie animée par entrain-

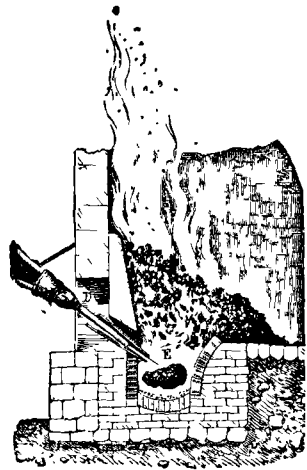


Fig. 217. — Fabrication du fer au charbon. (Méthode catalane.)

nement de l'air au moyen d'un courant d'eau, grâce au système qui porte le nom de *trompe catalane*.

Après avoir jeté dans la fosse du *charbon de bois* allumé, on y tasse, à l'opposé de la tuyère, le minerai grillé et concassé. Du côté de la tuyère on dispose un volume de charbon de bois double environ de celui du minerai, on allume, et donne le vent. Le charbon brûle et se transforme en grande partie en gaz oxyde de carbone au contact de l'excès de charbon. Le gaz incandescent traverse le minerai et le réduit. A son tour, grâce à la température du rouge, la silice de la gangue argileuse ou calcaire réagit sur l'oxyde de fer pour former un silicate de protoxyde qui, s'unissant aux silicates, forme un verre noirâtre très fusible, le *laitier*, qui vient surnager. Une partie de ce laitier s'écoule à mesure, une autre reste comme imbibée dans la masse spongieuse de fer réduit ou *loupe*, qui tend à se former. A ce moment, le forgeron place cette masse incandescente sur une forte enclume enclavée dans le sol, et le *mail* ou marteau de 5 à 6 quintaux, soulevé par les cames d'une roue hydraulique, la bat, la cingle, en exprime ainsi le laitier, soudant les uns aux autres les îlots de fer spongieux de la masse incandescente. Le fer produit est ensuite réduit en barres en le forgeant de nouveau sous le mail après l'avoir réchauffé.

Obtenu par cette méthode, le fer est généralement très nerveux, très malléable, tenace, quoique peu homogène. Mais ce que l'on gagne en rapidité et qualité par la méthode catalane, on le perd en rendement. La fusibilité et la séparation du laitier, à la température relativement basse où se fait la réduction, ne sont obtenues que grâce au silicate ferrugineux double qui se forme. Près de la moitié du fer du minerai primitif passe ainsi dans les scories.

Méthode du haut fourneau. — Dans cette méthode, applicable aux minerais oxydés de toute sorte, on enlève la gangue en ajoutant une quantité convenable, déterminée par une série d'analyses successives, soit de calcaire (*castine*), ce qui est assez généralement le cas, soit quelquefois de roches siliceuses (*erbue*), de façon qu'à température très élevée il résulte, de cette addition, un *silicate fusible double d'alumine et de chaux*. On ne produit donc plus ici le laitier fusible formé d'un silicate alumino-ferreux de la méthode catalane; le fer est tout entier réduit et utilisé. Mais le silicate alumino-calcaire qui tend à se former étant moins facile à fondre que l'alumino-ferreux, on est obligé d'atteindre une température bien plus élevée, température telle que le fer s'unit dès lors au carbone et que l'acide silicique des silicates est en partie réduit. On obtient, en définitive, un carbure et siliciure de fer mélangé d'autres impuretés, c'est-à-dire de la *fonte*, substance semi-métallique, qui doit être ensuite soumise à l'*affinage* si l'on veut obtenir du fer doux.

Le *haut fourneau* (fig. 218), immense creuset contenant son propre combustible, est formé d'une maçonnerie en briques réfractaires. Il se compose de quatre parties : au bas, le *creuset* proprement dit, de forme rectangulaire, dont le fond est fait d'une pierre quartzeuse, et les parois de matériaux infusibles. C'est dans le *creuset* que s'écoulera la fonte successivement produite. Une ouverture, ou trou de coulée, creusée dans sa partie inférieure, ou *dame*, et lutée avec de l'argile, permet, à un moment donné, de laisser s'écouler au dehors la fonte liquide incandescente. Au-dessus du creuset est l'*ouvrage*, F, qui continue ce creuset, partie intermédiaire entre celui-ci et les *étalages*. C'est sur les quatre parois de l'ouvrage que s'ouvrent les tuyères destinées à introduire dans

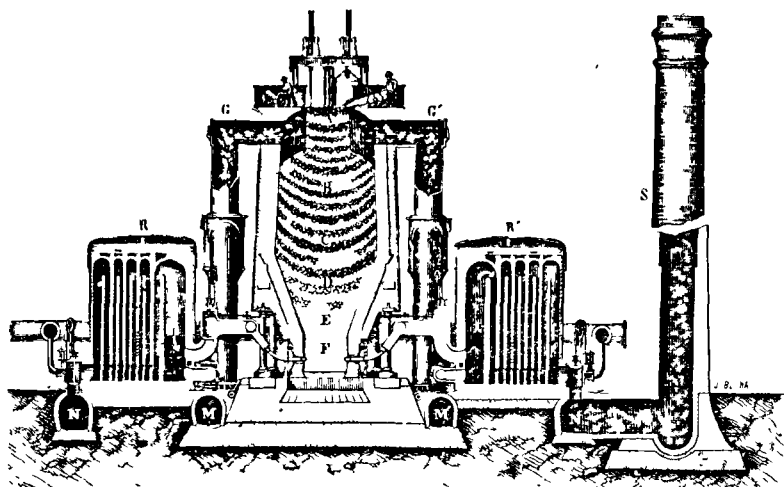


FIG. 218. Haut fourneau avec ses *recupérateurs* de chaleur RR'.

le haut fourneau le vent froid ou chaud qui brûlera le charbon ; c'est là aussi que s'accomplissent les dernières réactions. Au-dessus de l'ouvrage, les *étalages*, sorte de cône renversé et ventru ED, bâti en pierres siliceuses infusibles ; il est surmonté de la *cuve* CB, tronc de cône inversement disposé, terminé par le haut en une section légèrement rétrécie ou *gueulard* A.

C'est par le *gueulard*, ou tout près de son orifice, qu'on introduit d'une manière continue et ininterrompue, jour et nuit, aussi longtemps que dure le haut fourneau, des charges successives de charbon, de minerai et de fondant. Une ou deux fois par vingt-quatre heures, on laisse écouler par le bas la *fonte* et le laitier, tout en continuant la charge et entretenant le feu.

Suivons maintenant la marche de l'opération : le vent insufflé en F

dans l'ouvrage y brûle le charbon et le transforme en oxyde de carbone et acide carbonique qui redevient lui-même plus haut oxyde de carbone au contact de l'excès de charbon. Arrivé dans les étalages, ce gaz réduit le minerai et repasse à l'état d'acide carbonique, qui s'échappe par le gueulard. Il y est encore mélangé d'assez d'oxyde de carbone pour être combustible. Aujourd'hui, les gaz chauds, au lieu de s'échapper directement du gueulard, sont ramenés dans des fours en briques RR', appelés *récupérateurs*, à travers lesquels circule en sens inverse et s'échauffe l'air que les tuyères lanceront dans l'*ouvrage*.

C'est dans l'*ouvrage* que s'opère tout particulièrement la carburation du fer. Nous avons vu la masse de charbon, de fondant et de minerai descendre lentement dans la cuve où elle s'échauffe, atteindre les étalages, et y acquérir la température du rouge vif. Arrivé dans l'ouvrage, le minerai est réduit par l'oxyde de carbone et porté à une température de 1900 degrés (*Le Chatelier*), température à laquelle l'oxyde de carbone lui-même commence à se dissocier.

A ce degré de chaleur, le fondant se combine aux silicates de la gangue et donne un verre fusible ou laitier qui va au creuset, déborde et s'écoule par un trou placé au-dessous de l'ouvrage. Le fer, rencontrant le charbon très divisé, s'unit à lui. En même temps, il réduit partiellement les silicates et phosphates de la gangue, et donne ainsi de la fonte carburée, phosphorée et siliciée qui coule au creuset au-dessous du laitier qui la surnage et la protège dès lors contre l'action oxydante du vent. Lorsque le creuset est plein de fonte, on brise à coups de maillet de fer le tampon d'argile qui bouche la *dame*, et la fonte s'écoule dans des rigoles

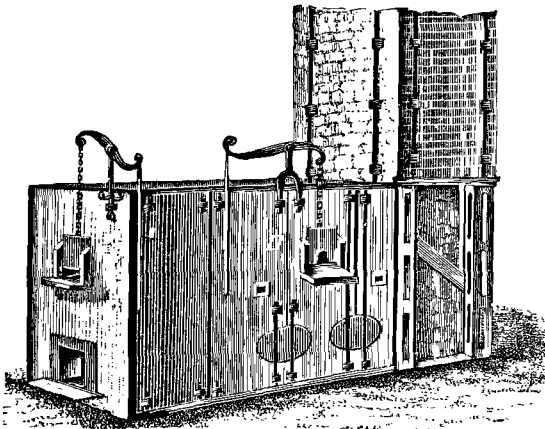


Fig. 219. — Four à puddler.

semi-cylindriques, creusées d'avance dans un sable argileux spécial qu'on a tassé sur le sol de l'usine. Après sa solidification, on casse la fonte en lingots ou *gueuses* que l'on peut expédier ou affiner sur place.

Affinage de la fonte. — L'affinage a pour but de transformer le carbure de fer complexe, ou

fonte, en fer doux ou en acier, en lui enlevant, grâce à une oxydation

ménagée, l'excès de son charbon et la plupart de ses impuretés, en particulier le silicium et le phosphore. On y arrive par la méthode du *puddlage* et par celles du *convertisseur Bessemer* ou du *four Martin*.

Le four à puddler (fig. 219) est une sorte de four à réverbère que l'on porte au blanc en y faisant circuler les flammes d'un foyer à houille, à gaz ou à pétrole. On y introduit la fonte, par la porte D, mêlée d'un tiers environ de minerai de fer oxydé ou de battitures, et de scories très basiques chargées de chaux. Sous son lit de scories, le métal entre en fusion; il s'oxyde grâce à l'air et à l'oxygène du minerai introduits. L'excès de charbon passe à l'état d'oxyde de carbone; le soufre, le silicium et le phosphore se changent en acides sulfureux, silicique et phosphorique; le premier se dégage, les deux autres s'unissent à la chaux. En s'affinant ainsi la masse de fonte devient de plus en plus infusible. L'ouvrier la travaille du dehors à l'aide de longs ringards, et en soumet toutes les parties à l'action oxydante et basique de la scorie et de l'oxygène. Bientôt le métal se réunit en une loupe de fer doux. On l'extrait du four, et on la martelle vivement pour en chasser le laitier et les dernières impuretés.

Le puddlage mécanique évitant l'opération pénible du ringardement peut se produire dans des fours tournants qu'un foyer latéral porte au blanc et qui, grâce à leur rotation, soumettent à l'action purificatrice de la scorie basique et oxydante toutes les parties de la fonte à puddler.

Le *convertisseur Bessemer* (fig. 220) consiste en un *cubilot* ou creuset, mobile autour de l'axe HmN; cette sorte de creuset fait de forte tôle cerclée de fer, est revêtue intérieurement d'une épaisse couche d'argile réfractaire pétrie avec un grand excès de carbonate de chaux ou de magnésic. Ces matières sont destinées à former la paroi interne infusible du convertisseur, mais surtout à absorber les acides silicique et phosphorique qui vont se produire durant l'affinage. Dans cet appareil, on

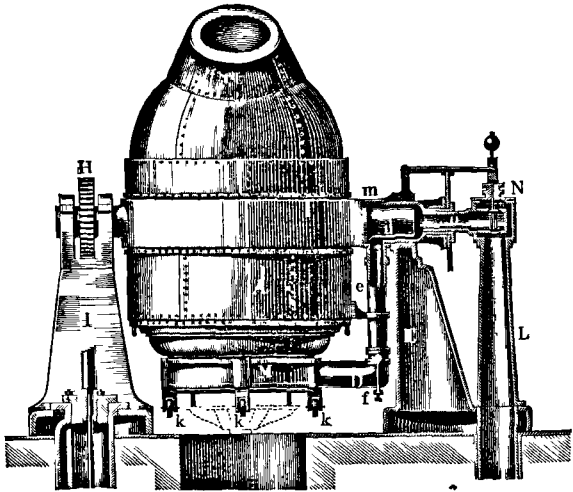


Fig. 220. Convertisseur Bessemer.

introduit la fonte à l'état incandescent, au sortir du haut fourneau, et l'on injecte aussitôt par la tuyère inférieure DM un violent courant d'air. Celui-ci, traversant la masse fondue et la brassant activement, brûle le silicium, le phosphore, le soufre, puis le carbone et le manganèse. Comme dans l'opération du puddlage, la chaux ou la magnésie du convertisseur s'emparent des acides silicique et phosphorique formés, tandis que le soufre et le charbon se dégagent à l'état d'acide sulfureux et d'oxyde de carbone. On reconnaît que presque tout le carbone est brûlé à ce que la flamme que produisait à la gueule du convertisseur l'oxyde de carbone incandescent se déchire et tombe; le silicium et le phosphore ont à ce moment disparu en grande partie. Si l'on veut obtenir de l'acier, on ajoute alors au bain de métal fondu une quantité de fonte manganésifère, analysée d'avance, qui introduit dans le métal affiné la proportion de carbone convenable pour en faire de l'acier carburé au point que l'on désire; enfin on coule cet acier dans les moules réfractaires en faisant basculer tout l'appareil sur ses tourillons.

Dans les *fours Martin* l'affinage se fait sur une sole épaisse riche en magnésie qui absorbe le phosphore et le silicium. La fonte mêlée d'oxydes y est fondue grâce à l'arrivée d'un mélange de gaz de houille et d'air réchauffés dans des fours Siemens en briques infusibles; ce mélange combustible ne se fait que dans le foyer d'affinage. La température s'y élève à 1800 degrés.

Fer pur. Fer réduit par l'hydrogène. — L'industrie peut fournir un fer presque pur; c'est celui dont la ductibilité et la ténacité sont assez grandes pour qu'il puisse être étiré en fils très fins.

Pour l'usage de la médecine on prépare du fer pur en réduisant au rouge le sesquioxyde de fer. Il doit avoir été précipité par l'ammoniaque de son *sesquichlorure* Fe^2Cl^6 , puis parfaitement lavé et séché. On le réduit au rouge naissant *par de l'hydrogène pur* dans une bouteille de fer ou dans un canon de fusil.

Le *fer réduit* bien préparé se présente sous la forme d'une poudre gris d'acier disparaissant dans l'acide chlorhydrique étendu et pur, sans *émettre d'odeur sulfureuse ou alliagée*. Il doit être conservé dans un flacon bien sec.

Lorsqu'on électrolyse la solution de chlorure ferreux additionnée de sel ammoniac, on obtient des lamelles de fer de couleur gris clair qui renferment jusqu'à 250 vol. d'hydrogène occlus. Chauffé dans le vide ce métal prend l'aspect du platine

PROPRIÉTÉS DU FER MÉTALLIQUE

Propriétés physiques. Le fer pur est un métal blanc légèrement violacé. Il peut cristalliser en cubes ou en octaèdres. Sa cassure, d'abord fibreuse s'il est forgé depuis peu, prend plus tard une texture grenue, cristalline, brillante; de résistant qu'il était, il devient alors cassant. Fondu, le fer a pour densité 7,25; forgé, sa densité va jusqu'à 7,85.

Le fer est le plus tenace des métaux. Un fil de 1 millimètre de rayon supporte un poids de 250 kilogrammes sans se rompre. Le verre raye le fer, qui lui-même raye le spath d'Islande et l'anhydrite.

Il fond entre 1500 et 1600 degrés. Bien avant de fondre, il se ramollit, devient pâteux, et se laisse forger sous le marteau ou souder directement à lui-même. A 850 degrés, il subit une transformation allotropique, absorbe de la chaleur et prend des propriétés nouvelles que la trempe ne lui conserve pas entièrement (*Osmond; Le Chatelier*).

C'est le plus magnétique des métaux. Il perd peu à peu cette propriété lorsqu'on le chauffe.

La présence du soufre, de l'arsenic et du cuivre rend le fer cassant à chaud; celle du phosphore le rend fragile à froid. Trois pour 100 de carbone lui donnent de la dureté.

Propriétés chimiques. — Le fer s'unit directement, à chaud, à tous les métalloïdes, sauf à l'azote et à l'hydrogène: encore le fer obtenu par la réduction de son protochlorure en présence du sel ammoniac contient-il jusqu'à 260 volumes d'hydrogène qui se dégagent vers 100 degrés.

L'air sec ou l'eau privée de gaz sont sans action sur le fer.

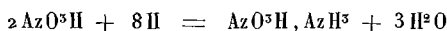
Au rouge le fer brûle à l'air, ou dans l'oxygène, en donnant l'oxyde dit *des battitures* $\text{Fe}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}$ que le marteau détache du métal que l'on forge sous forme de gouttelettes incandescentes. A l'air humide il se recouvre de *rouille* qui pénètre lentement jusque dans sa profondeur. Cette rouille est principalement formée d'hydrate de sesquioxyde de fer ayant condensé un peu d'ammoniaque atmosphérique.

Avec le chlore, le fer donne les deux composés FeCl^{v} et $\text{Fe}^{\text{v}}\text{Cl}^{\text{v}}$, *chlorure ferreux* et *chlorure ferrique*, qui répondent aux deux familles de sels que ce métal est apte, ainsi que nous le verrons, à former avec les divers radicaux électro-négatifs. Il brûle dans la vapeur de soufre.

Le fer réduit s'unit à froid à l'oxyde de carbone et donne un liquide jaune pâle brûlant à 103 degrés, qui répond à la formule $\text{Fe}(\text{CO})^{\text{v}}$.

Le fer décompose l'eau au rouge; il se dégage de l'hydrogène et il se fait de l'oxyde magnétique. Le métal s'oxyde jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène produit atteigne une valeur invariable pour chaque température et indépendante de la masse de fer réagissant (*Deville*).

Les acides étendus d'eau sont décomposés par le fer, qui dégage leur hydrogène en passant lui-même à l'état de sel de protoxyde. L'eau acidulée d'acide carbonique suffit pour attaquer le fer et le dissoudre. Il est toutefois quelques exceptions : à froid l'acide azotique ordinaire ne dégage pas sensiblement de gaz à son contact. L'hydrogène qui tend alors à se former réduit l'acide nitrique, qu'il transforme en azotate d'ammoniaque :



L'acide azotique monohydraté n'est pas attaqué par le fer ; le métal passe lui-même à l'état *passif*, c'est-à-dire inattaquable, même par un acide plus étendu. Il devient aussi passif au contact de l'acide acétique cristallisable, de l'ammoniaque, de l'alcool anhydre, des sulfures alcalins ou lorsqu'on enroule autour de lui un fil de platine. L'acier, après avoir été trempé 30 secondes dans l'acide nitrique fumant, n'est plus attaqué par l'acide nitrique bouillant. Cet état disparaît et l'attaque commence violemment si l'on touche le *fer passif* avec un métal plus électro-négatif que lui.

Le fer décompose l'ammoniaque au rouge et donne ainsi de l'hydrogène et un azoture Az^2Fe^4 suivant les uns, Az^2Fe^5 suivant d'autres.

Le fer n'a d'action qu'à chaud sur l'acide sulfurique concentré. Il se fait de l'acide sulfureux, du sulfite, du sulfure et du sulfate ferreux.

Usages du fer. — Le fer est le grand instrument de la guerre et de l'industrie. Nos édifices, nos navires, nos machines, nos outils, nos armes doivent au fer, à la fonte, à l'acier, leur membrure résistante, leur dureté, leur solidité. Le fer recouvert de zinc ou d'étain, *fer galvanisé*, *fer étamé* ou *fer-blanc*, sert à une foule d'usages. Il serait impossible de les énumérer ici ; ils sont d'ailleurs connus de tout le monde.

Dans les arts, ce n'est pour ainsi dire jamais le fer pur, ni même le fer doux, que nous utilisons, mais la fonte ou l'acier, dont nous allons dire quelques mots.

Fontes. — On a vu plus haut comment on les obtient. Ce sont des carbures de fer contenant 95 à 96 pour 100 de fer combiné à 2 à 3 pour 100 de carbone et mélangé d'un peu de silicium, phosphore, arsénium et sulfure de fer, accompagnés souvent d'un petit excès de carbone disséminé dans la masse.

On distingue les *fontes blanches* et les *fontes grises*. Dans les premières, le carbone est tout entier combiné au fer. La fonte ainsi saturée de ce métalloïde en contient de 3 à 4 pour 100, et répond à la formule Fe^3C . On l'obtient en refroidissant brusquement la fonte au sortir du haut fourneau. La fonte blanche est très dure, à cassure brillante, argentine : sa densité varie de 7,4 à 7,8. Elle fond vers 1400 degrés.

Les minerais manganésifères fournissent des fontes blanches à larges lamelles. La *fonte grise* doit son aspect à un peu de carbone qui s'est séparé de la fonte liquide par un lent refroidissement. Dans ces fontes, le carbone est en paillettes hexagonales de graphite qui communiquent à la cassure leur couleur grise ou noire. Soumise à l'action d'un acide, la fonte abandonne à l'état insoluble cette partie de son carbone non combiné. La fonte noire possède une densité qui varie de 6,8 à 7,0. Elle fond vers 1200 degrés. Elle se laisse attaquer à l'acier, tourner, limer, forer.

La présence dans les fontes de quelques millièmes de silicium, de phosphore ou de manganèse modifie toutes leurs propriétés. Le manganèse leur imprime une structure en larges lamelles. Le *ferro-manganèse* est une fonte spéciale pouvant contenir parties égales de manganèse et de fer.

Acier. — On a vu plus haut qu'on pouvait transformer la fonte en acier, soit par le puddlage, soit dans l'appareil Bessemer, soit dans le four Martin. On peut obtenir encore l'acier, par le procédé dit de *cémentation* en partant du fer doux. Il consiste à chauffer les barres de fer doux, à la température du rouge, au contact du *cément*, mélange de charbon de bois, de cendres et de sel marin. Le carbone pénètre lentement le fer au rouge et s'unit à lui dans des proportions faciles à régler.

L'acier est un carbure de fer contenant de 7 à 15 millièmes de son poids de carbone. Il est donc intermédiaire par sa composition entre la fonte et le fer doux. C'est un métal d'un blanc bleuâtre, d'une densité de 7,2 à 7,9, fusible vers 1200 à 1300 degrés, apte à prendre un beau poli et surtout une extrême dureté lorsqu'on le trempe, c'est-à-dire lorsqu'on le refroidit brusquement après l'avoir porté au rouge. L'acier trempé devient *aigre* ou cassant; par le recuit on lui enlève cette propriété sans diminuer sa dureté. Pour apprécier la température du recuit, on utilise la couleur qui se produit à la surface des objets d'acier poli que l'on réchauffe : ils deviennent d'un jaune paille vers 230 degrés; passent par le brun et le pourpre à 277; par le bleu foncé à 294 degrés, par le vert d'eau à 332 degrés. A chacune de ces teintes correspondent des qualités spéciales. Les instruments destinés à travailler le fer se recuisent au jaune; les couteaux, ciseaux, haches, etc., sont recuits du jaune foncé au pourpre; les ressorts de montre au bleu; les forets, scies à main, etc., au bleu noir.

L'acier damassé s'obtient en attaquant la surface du métal par du vinaigre, du sulfate de fer alumineux, etc. On fait paraître ainsi la couche de carbure inattaquable. La présence de 1 à 5 millièmes de phosphore rend l'acier très résistant et propre à certains usages (rails, etc.). Le manganèse, le chrome, le rendent plus blanc et plus dur. L'acier au tungstène est très résistant, il n'est pas entamé par la lime.

COMBINAISONS DU FER

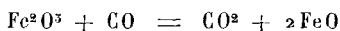
On a déjà dit que dans ses combinaisons le fer se conduit tantôt comme un métal analogue au magnésium et au zinc : *combinaisons ferreuses*; tantôt comme un élément appartenant à la famille de l'aluminium : *combinaisons ferriques*. La raison de cette remarquable aptitude n'est pas encore connue. On sait seulement que dans les combinaisons ferreuses (ou de *ferrosium*) existe un atome bivalent Fe' ($Fe'' = 56$), et que les combinaisons ferriques (ou de *ferricum*) ont pour radical un double atome fonctionnant comme hexavalent Fe^2 .

En décrivant les oxydes, chlorures, sulfates, phosphates, etc... ferreux et ferriques, nous aurons donc à faire pour ainsi dire l'histoire parallèle de deux métaux, le *ferrosium* et le *ferricum*.

OXYDES

Il existe deux oxydes salifiables FeO et Fe^2O^3 , l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique. On connaît de plus un oxyde *salin* Fe^2O^4 et un acide qui répondrait théoriquement à FeO^4H^2 , mais dont on n'a obtenu que les sels.

Protoxyde de fer FeO . — On peut le préparer à l'état anhydride en décomposant le sesquioxyde de fer au rouge sombre par un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On a :



C'est une poudre un peu magnétique, très combustible, qui se transforme en brûlant en oxyde salin Fe^2O^4 .

On obtient le protoxyde de fer hydraté en versant de la soude dans un sel ferreux pur que l'on a le soin de dissoudre à l'abri de l'oxygène. C'est un précipité blanc à peine verdâtre qui bleuit à l'air, puis devient jaune sale en se transformant en hydrate de fer magnétique.

Le protoxyde de fer, ou oxyde ferreux, hydraté, se dissout dans 150 000 parties d'eau. Il lui communique une saveur atramentaire et une *réaction légèrement alcaline*. Il est soluble dans l'ammoniaque. Ces caractères et ceux de ses sels montrent toute l'analogie du *ferrosium* et du *magnésium*. Ils montrent aussi la gradation naturelle des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux et aux métaux usuels proprement dits. L'oxyde ferreux paraît apte à décomposer lentement l'eau pour former sous l'action de la lumière l'oxyde hydraté Fe^2O^4 . Il peut cristalliser dans la soude à l'abri de l'air.

Oxyde magnétique Fe^2O^3 . — Ce précieux minerai de fer se rencontre en masses compactes, ou cristallisé en octaèdres. Amorphe ou cristallin, il est souvent doué de pôles magnétiques, mais qui n'ont aucun

rapport apparent avec les axes cristallographiques. Hydraté ou anhydre, il est attirable à l'aimant. On l'obtient artificiellement en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge. L'oxyde des *batitures* est de l'oxyde magnétique Fe^3O^4 .

Un mélange de limaille de fer humectée d'eau exposée à l'air s'échauffe, s'oxyde et se transforme en une poudre noire en dégagant de l'hydrogène : c'est l'*éthiops martial* ou *oxyde de fer noir* des anciennes pharmacopées. Il est magnétique et légèrement ammoniacal.

Oxyde ferrique ou sesquioxyde de fer Fe^2O^3 . — A l'état naturel il porte le nom de *fer oligiste*. Ses variétés amorphes, très dures, compactes, constituent la *sanguine* ou *hématite rouge* dont on se sert pour polir les métaux. Cristallisé, le sesquioxyde de fer est isomorphe de l'alumine; il forme des rhomboèdres (pp = 86°, 10). Densité = 5,17.

Dans l'industrie, on le prépare à l'état anhydre en calcinant dans des fours spéciaux le sulfate de protoxyde de fer. Il reste aussi comme résidu dans la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen. (Voy. p. 204.) Après calcination, on le broie, on le lave à grande eau et on le sèche. Chauffé au blanc, cet oxyde se transforme en Fe^3O^4 .

On l'obtient à l'état d'hydrate gélatineux en versant une solution de perchlorure de fer étendue dans de l'ammoniaque. Si l'on opérât en sens inverse on risquerait d'obtenir des oxychlorures ferriques. L'équation suivante indique comment il prend naissance :



C'est une matière gélatineuse brune qui, desséchée dans le vide, répond à la formule de la *limonite* naturelle ou de la *rouille* $(Fe^2O^3)^2, 3H^2O$. Les acides faibles la dissolvent; mais lorsqu'on la calcine au rouge vif, il se produit un phénomène d'incandescence à la suite duquel elle n'est plus attaquable que par les acides concentrés et bouillants.

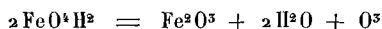
Lorsqu'on dialyse de l'acétate ferrique, ou le liquide provenant de la dissolution de l'hydrate ferrique dans le perchlorure de fer, il reste dans le dialyseur une solution d'*hydrate ferrique soluble*. Cette solution, renfermant 1 pour 100 environ de sesquioxyde hydraté $(Fe^2O^3)^2, 3H^2O$, est rouge sombre et peut se concentrer à l'ébullition, mais à un certain degré elle se coagule comme de l'albumine. Des traces d'alcalis, de sels, d'acide sulfurique, la coagulent à froid; les acides azotique, acétique ou chlorhydrique ne l'insolubilisent point; l'alcool, le sucre ne la troublent pas (*Graham*). On a utilisé cette solution sous le nom de *fer dialysé*.

Si l'on fait longtemps bouillir avec de l'eau l'hydrate $(Fe^2O^3)^2, 3H^2O$, on finit par obtenir l'hydrate pulvérulent insoluble dans les acides forts Fe^2O^3, H^2O (*Gaethite* des minéralogistes). C'est une sorte d'acide : on con-

naît des ferrites alcalins, un ferrite de chaux $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{CaO}$; un ferrite de manganèse ; des ferrites de zinc, de magnésium, etc., cristallisés. La *franklinite* répond à la formule $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{MnO}$, etc. Cette propriété du sesquioxyde de fer le rapproche encore de l'alumine.

L'oxyde ferrique a de nombreux emplois. Dans les arts on l'utilise pour les peintures murales ; calciné il sert au polissage des métaux (rouge d'Angleterre). En médecine, c'est un ferrugineux estimé. On l'ordonne aussi comme contrepoison de l'acide arsénieux : dans ce cas il doit être récemment précipité. L'excellente préparation martiale qui porte le nom de *safran de Mars apéritif* s'obtient en laissant s'oxyder à l'air le produit que donne le carbonate de soude versé dans un sel ferreux. Le safran de mars doit se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique étendu lorsqu'il est pur.

Acide ferrique FeO^4H^2 . — Cet acide est inconnu à l'état libre. Lorsqu'on veut le séparer de ses sels il se décompose en perdant de l'oxygène :



Le ferrate de potassium se produit en calcinant du fer réduit avec quatre fois son poids de nitre. On obtient ainsi une solution améthyste qui se décolore rapidement en dégageant de l'oxygène. Le ferrate de baryum $\text{FeO}^4\text{Ba}, \text{H}^2\text{O}$ est un précipité rouge foncé que produit le chlorure de baryum dans la solution concentrée du ferrate de potasse.

Dans ces combinaisons le fer est tétravalent ou hexavalent.

SULFURES

On connaît un sulfure ferrique Fe^2S^3 qui s'obtient en traitant l'oxyde Fe^2O^3 par H^2S et qui donne des sulfoferrites tels que $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{K}^2\text{S}$ et $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{CuS}$.

Les pyrites magnétiques Fe^5S^4 et Fe^7S^8 qu'on rencontre dans la nature peuvent être considérées comme des sulfures salins, $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{FeS}$ et $\text{Fe}^2\text{S}^3, 5\text{FeS}$. Mais de tous les sulfures de fer les plus importants sont la *pyrite* proprement dite FeS^2 et le protosulfure FeS .

Protosulfure FeS . — Ce composé n'a été rencontré que dans certaines météorites et dans quelques bouillères : il porte le nom de *troilite*. On l'obtient artificiellement pour les usages du laboratoire en plongeant dans un creuset de terre, rempli de soufre fondu, une barre de fer rougie. Le sulfure se forme et tombe au fond du creuset. On le coule en plaques. Cette matière cristalline est employée surtout pour la préparation de l'acide sulfurhydrique.

En précipitant le sulfate ferreux par un sulfure alcalin et lavant rapidement à l'eau désaérée, on obtient un sulfure hydraté noir, gélatineux,

qu'on a préconisé contre les empoisonnements par l'acide arsénieux ; nous pensons que la magnésie hydratée est préférable. Ce sulfure est très oxydable.

Bisulfure FeS^2 . — La pyrite est abondante dans la nature. On la rencontre sous forme de *pyrite cubique* ou *cuboctaédrique* (fig. 221) et de *pyrite rhombique* ou *marcassite*. La première est jaune d'or, douée d'un vif éclat, faisant feu sous le briquet, inattaquable aux acides, inaltérable à l'air sec ou humide. La seconde, appelée aussi *pyrite blanche*, est d'un jaune clair verdâtre, inattaquable à l'acide chlorhydrique, mais lentement altérable à l'air, qui la transforme en sulfate ferroso-ferrique et acide sulfurique. C'est par le grillage de ces pyrites, suivi de lessivage, que l'on obtient une partie du sulfate de fer commercial. La combustion des pyrites donne de l'acide sulfureux qu'on utilise dans la préparation de l'acide sulfurique.

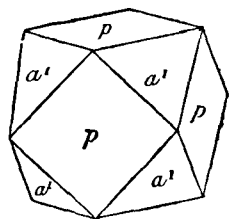


Fig. 221 — Cristal théorique de pyrite de fer cubo-octaédrique.

CHLORURES DE FER

Protochlorure. — On l'obtient à l'état anhydre en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge. Il forme des écailles blanc jaunâtre nacréées, un peu volatiles, hygrométriques, solubles dans l'eau et l'alcool. La vapeur d'eau le décompose au rouge en donnant Fe^2O . Le protochlorure hydraté se produit lorsqu'on dissout du fer dans de l'acide chlorhydrique ordinaire. Par concentration, on obtient des prismes volumineux, verdâtres, clinorhombiques, de formule $\text{FeCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, fusibles dans leur eau de cristallisation et laissant par calcination de l'oxychlorure ferreux.

Le chlorure ferreux est très oxydable. Il s'unit aux chlorures alcalins ; avec le sel ammoniac il donne les *fleurs martiales ammoniacales*.

Perchlorure ou sesquichlorure Fe^3Cl^6 . — On le prépare à l'état anhydre en faisant passer un courant de chlore sec sur du fer placé dans une cornue de grès chauffée au rouge naissant et au col de laquelle on a soigneusement luté une allonge de verre. Le chlorure de fer se produit avec incandescence et se condense dans l'allonge sous forme de lamelles hexagonales, noires violacées par réflexion, rouges grenat par transparence. Il se sublime au-dessus de 100 degrés. Sa densité de vapeur prise à 460 degrés par MM. Ste-Cl. Deville et Troost est de 11,39 ; elle répond à Fe^3Cl^6 .

Ce corps est très hygroscopique ; il se transforme à l'air en chlorure hydraté. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé dans

l'oxygène, il donne du sesquioxyde de fer en dégageant le chlore. Il absorbe 2AzH^3 .

On obtient le chlorure hydraté en dissolvant le sesquioxyde de fer, ou l'hématite rouge naturelle, dans de l'acide chlorhydrique. Par évaporation des solutions, on peut recueillir de gros cristaux rouge orangé, déliquescents, solidifiables à 42 degrés, répondant à $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 5\text{H}^2\text{O}$, ou des mamelons jaune orange pâle $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$.

On obtient encore le perchlorure de fer hydraté neutre employé en médecine, en partant du protochlorure de fer pur. On en fait une solution à 25° B° qu'on chauffe à 40 ou 45 degrés et dans laquelle on fait passer un courant continu de chlore tant que ce gaz est absorbé. On fait ensuite barboter dans cette solution, portée à 50 ou 55 degrés, un courant rapide d'acide carbonique pour en chasser l'excès de chlore. Il faut éviter de la chauffer plus haut ou de faire bouillir, auquel cas il se produirait des oxychlorures et de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'elle marque 30° B° cette liqueur contient 26 pour 100 de perchlorure anhydre.

On connaît les hydrates cristallisés $\text{Fe}^3\text{Cl}^6, 6\text{H}^2\text{O}$ et $12\text{H}^2\text{O}$.

Les solutions de chlorure ferrique ont une couleur brun jaunâtre ou jaune, suivant leur concentration. Elles sont astringentes et coagulent immédiatement le sang et l'albumine. Elles dissolvent abondamment l'hydrate de fer gélatineux, mais la dissolution ne se fait que très lentement; il se forme ainsi des gelées contenant, en dissolution, jusqu'à 15 et 20 molécules de Fe^3O^5 pour une de Fe^3Cl^6 . Le perchlorure de fer dissout également le sesquioxyde de chrome. Il met l'iode des iodures en liberté, mais ne déplace ni le chlore ni le brome.

Le chlorure ferrique est employé en médecine. On l'ordonne à la dose de 0^{gr},5 à 2 grammes par jour dans les cas d'anémie, de chlorose, etc.; mais il est préférable d'employer les oxychlorures (1).

On s'en sert aussi à l'intérieur comme hémostatique. La *teinture de Bestuchef* est une solution de 1 partie de perchlorure de fer hydraté cristallisé, dans 7 parties de liqueur d'Hoffmann.

En chirurgie et dans l'art vétérinaire on emploie la solution de perchlorure à 20° B°, pour coaguler le sang dans les hémorragies; dans les cas de plaies, de varices, d'anévrismes; comme astringent local et désinfectant, dans l'épistaxis, la leucorrhée, les blennorrhagies. On l'a aussi préconisé à l'intérieur et à l'extérieur contre la diphtérie.

IODURES DE FER

Le *sesquiodure* Fe^3I^6 se prépare comme le perchlorure.

L'*iodure ferreux* se produit en faisant réagir, dans un ballon traversé

(1) Toutes ces préparations ferriques ont un défaut grave : elles brunissent les dents.

par un courant d'acide carbonique : *tourneure de fer* 1 p.; *iode* 4 p.; *eau* 5 p. On chauffe légèrement, la liqueur présente bientôt la teinte vert d'eau des sels ferreux; on concentre la solution et, dès qu'une goutte déposée sur une lame de verre se prend en masse, on la coule dans des assiettes qu'on recouvre d'une feuille de verre ou de carton. On casse en fragments qu'on conserve dans des flacons secs bouchés à l'émeri. Ce sel est fort déliquescent. On connaît l'hydrate $\text{FeCl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

Les solutions d'iodure ferreux s'oxydent facilement à l'air en se transformant en oxyiodure rouge peu soluble. Pour les usages médicaux, il faut donc conserver le protoiodure à l'état sec. Il doit, s'il est bien préparé, se dissoudre entièrement soluble et donner une liqueur verte.

L'iodure de fer est un médicament fort usité. On l'emploie principalement chez les scrofuleux; c'est un excitant puissant de l'assimilation.

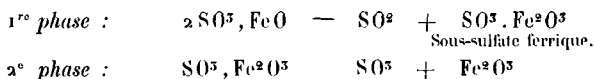
SULFATES DE FER

Sulfate ferreux. — Ce sel, qu'on désigne aussi sous le nom de *vitriol vert* ou *couperose verte*, se prépare par le grillage des pyrites blanches suivi de lessivage, ou par l'oxydation lente, à l'air, des schistes pyriteux. Dans les laboratoires, on l'obtient en attaquant le fer presque pur et en excès, par de l'acide sulfurique. Par concentration de la solution jusqu'à 40° B°, il cristallise de gros cristaux rhomboïdaux obliques répondant à la formule $\text{SO}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$, isomorphes avec les sulfates de la série magnésienne. Mais on connaît aussi l'hydrate $\text{SO}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$ *orthorhombique* isomorphe du sulfate de zinc qu'on obtient en ajoutant à la liqueur saturée de sulfate de fer un cristal de sulfate de zinc. Si au contraire on ajoute un cristal de sulfate de cuivre on obtient l'hydrate $\text{SO}^4\text{Fe}, 5\text{H}^2\text{O}$ isomorphe du sulfate cuprique (*Lecoq de Boisbaudran*). On a signalé enfin l'hydrate $\text{FeSO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$.

100 parties de sulfate ferreux cristallisé se dissolvent dans 143 parties d'eau à 15° et dans 30 parties à 100°. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent légèrement et jaunissent grâce à la formation d'un sous-sulfate ferrique peu soluble $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$. Ce dernier sel se produit plus aisément encore si le sulfate ferreux est en solution dans l'eau.

Chauffé à 100 degrés, le sulfate cristallisé $\text{SO}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$ perd $6\text{H}^2\text{O}$; mais la dernière molécule d'eau ne se dégage que vers 300 degrés. Le sel anhydre, grisâtre, qui reste redevient vert au contact de l'eau.

Au rouge le sulfate ferreux se décompose en donnant les anhydrides sulfureux et sulfurique et du peroxyde de fer. Cette réaction se passe en deux phases :



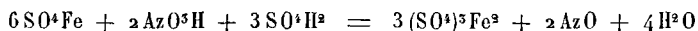
On a vu (p. 202) que l'acide sulfurique de Nordhausen était ainsi préparé.

Le sulfate ferreux s'unit aux chlorures alcalins de potassium, sodium, ammonium, et aux chlorures de magnésium, zinc, cuivre. Le *sulfate ferroso-ammonique* SO^4Fe , $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^3, 6\text{H}^2\text{O}$ forme des prismes volumineux vert pâle. Il est souvent employé dans les laboratoires comme réactif ferreux à cause de sa faible altérabilité à l'air.

Le sulfate ferreux devient rose ou brun, sous l'influence d'une petite quantité de bioxyde d'azote. On connaît les deux combinaisons $2\text{FeSO}^4, \text{AzO}^3$ et $3\text{FeSO}^4, 2\text{AzO}^3$.

Les usages du vitriol vert sont importants. Par sa calcination en vases clos, il donne le *rouge d'Angleterre*, le *cocolthar* et l'acide sulfurique fumant. Il sert à la préparation du *bleu de Prusse*. On l'emploie dans la fabrication de l'*encre* ordinaire. En teinture, il permet d'obtenir des tons noirs. Il sert à précipiter l'or métallique de ses dissolutions. Il est souvent utilisé comme désinfectant et antifermentescible. On l'emploie en agriculture pour combattre certains parasites.

Sulfates ferriques. — Le sulfate normal $(\text{SO}^4)^5\text{Fe}^3$ ou $(\text{SO}^5)^3\text{Fe}^2\text{O}^3$ s'obtient en chauffant 100 parties de sulfate ferreux cristallisé, 100 p. d'eau et 20 p. d'acide sulfurique ordinaire, puis ajoutant peu à peu de l'acide azotique jusqu'à ce que le dégagement des vapeurs nitreuses, d'abord très abondant, ne se produise plus. La solution est alors jaune brun. Ce sel évaporé à sec est blanc jaunâtre; il se forme d'après l'équation :



On a mentionné plus haut le sulfate ferrique basique $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$. On connaît aussi le sulfate $\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^3$, et le sulfate $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3, 5\text{SO}^3$. Ces sels, produits aujourd'hui industriellement, sont utilisés comme désinfectants.

CARBONATES FERREUX ET FERRIQUES

La *sidérose* ou *fer spathique* est un carbonate ferreux naturel CO^2Fe . Elle cristallise en rhomboédres ($\text{pp} = 107$ degrés). Souvent une partie du fer est remplacée dans ces cristaux par de la magnésie ou du manganèse. C'est un des minerais de fer les plus précieux. Blonde, grise ou brun jaunâtre, d'un éclat vitreux, elle jouit comme la calcite d'une double réfraction énergique. On la rencontre aussi à l'état presque amorphe, en amas énormes, dans les terrains de transition. Elle est venue au jour dissoute dans les eaux minérales.

Dans les laboratoires, on obtient le carbonate ferreux hydraté en précipitant les sels ferreux, à l'abri de l'air, par un carbonate alcalin.

Ce sel existe dans les eaux potables et dans beaucoup d'eaux miné-

rales ferrugineuses. Un litre d'eau peut dissoudre 0^{gr},91 de carbonate ferreux sous la pression ordinaire (1).

Il entre dans la préparation des pilules de Blaud et de Vallet.

Les *carbonates ferriques* $(\text{Fe}^2\text{O})^3\text{CO}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{Fe}^2\text{O})^3\text{CO}^2, 12\text{H}^2\text{O}$ sont des sels instables et mal définis.

PHOSPHATES; ARSÉNITES ET ARSÉNIATES DE FER

Phosphates. — On connaît les phosphates ferreux :

$(\text{PO}^3)^2\text{Fe}^3$	PO^3Fe^2	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Fe}^3$
Phosphate trimétallique normal.	Phosphate normal monométallique.	Pyrophosphate de fer.

Ils sont insolubles et sans emploi. On utilise en médecine un *pyrophosphate ferrico-sodique* qu'on obtient en versant du pyrophosphate de sodium dans du chlorure ferrique. Le précipité blanc qui se forme d'abord se redissout dans un excès de pyrophosphate sodique et donne la combinaison $(\text{P}^2\text{O}^7)^3(\text{Fe}^2)^2, 2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4, 20\text{H}^2\text{O}$. Ce sel légèrement acide ne produit pas de précipité bleu par le cyanure jaune. Il n'est pas atramentaire; c'est une bonne préparation martiale qui ne fatigue pas l'estomac.

Arsénites et arséniates. — L'arsénite ferrique basique $\text{As}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ est un sel qui se produit lorsqu'on additionne le perchlorure de fer d'acide arsénique, ou lorsqu'on met cet acide en digestion avec l'hydrate ferrique. De là l'emploi de cet hydrate comme contrepoison de l'arsenic.

L'*arséniate ferrique* normal $\text{As}^2\text{O}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3, 4\text{H}^2\text{O}$ est la *scorodite*, substance naturelle cristallisant en prismes orthorhombiques.

L'*arséniate acide* $3\text{As}^2\text{O}^5, \text{Fe}^2\text{O}^3, 12\text{H}^2\text{O}$ se produit lorsqu'on ajoute de l'arséniate monosodique à du chlorure ferrique. C'est un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

L'arsenic, sous toutes ses formes, est fortement retenu par les oxydes de fer. Aussi le trouve-t-on presque toujours dans les dépôts ferrugineux des eaux minérales.

Caractères des sels de fer.

Sels ferreux. — Ces sels sont verts ou incolores; leurs solutions sont astringentes, d'un goût d'encre, très altérables à l'air. Elles déposent, en s'oxydant, des *sous-sels* jaunâtres ou brunâtres.

Après acidulation par l'acide chlorhydrique, les sels ferreux ne précipitent point par l'hydrogène sulfuré, mais bien par les sulfures alcalins. Ce précipité FeS, aq est noir et soluble dans les acides.

(1) J'ai observé que le carbonate ferreux peut rester dissous en présence de l'hydrogène sulfuré dans certaines eaux minérales riches en acide carbonique.

La potasse produit dans les sels ferreux un précipité gris blanc qui verdit aussitôt et brunit en s'oxydant à l'air. L'ammoniaque donne ce même précipité, mais le redissout en partie : elle ne précipite pas ces sels en présence des sels ammoniacaux en excès.

Le *ferricyanure de potassium* forme dans les sels ferreux un dépôt abondant de bleu de *Turnbull* ou *ferricyanure ferreux*.

Sels ferriques. — Leur réaction est acide, leur couleur jaune ou brune, leur saveur styptique, astringente.

L'hydrogène sulfuré y fait naître un trouble laiteux blanc jaunâtre occasionné par du soufre qui résulte de la réduction du sel ferrique par l'hydrogène du gaz H^2S ; en même temps la liqueur s'acidifie. Le sulfhydrate d'ammoniaque y forme un précipité noir de sulfure ferreux mêlé de soufre.

Les alcalis et l'ammoniaque en précipitent du sesquioxyde de fer hydraté brun rouge. Cette précipitation n'a plus lieu en présence des tartrates ou des citrates.

Le ferricyanure de potassium donne avec ces sels du bleu de Prusse.

Les sulfocyanures y produisent une belle couleur rouge sang.

Le *tanin* de la noix de galle y fait naître un précipité noir bleuâtre; c'est la base de l'*encre* vulgaire.

TRENTE-NEUVIÈME LEÇON

LE CHROME; LE MANGANÈSE; LE NICKEL; LE COBALT

LE CHROME

Vauquelin découvrit le chrome en 1797 dans un chromate de plomb naturel, le *plomb rouge* ou *crocoïse* de Sibérie $CrO^5 \cdot PbO$. Plus tard il le retira du *fer chromé* ou *chromite* Cr^2O^3, FeO . Ces deux principaux minerais proviennent de filons des terrains anciens et de transition; surtout des terrains à serpentine qui leur doivent leur couleur verte.

On obtient difficilement le chrome métallique, ou plutôt sa fonte, en réduisant le sesquioxyde de chrome pur Cr^2O^3 par un poids connu de charbon de sucre dans un creuset de chaux que l'on porte au rouge blanc à l'aide d'un bon fourneau à vent. On peut réduire le chlorure de chrome par la vapeur de sodium qu'entraîne au rouge un courant d'hydrogène (*Fremy*). On peut aussi, suivant M. Moissan, électrolyser le chlorure chromeux en présence du mercure et décomposer ensuite, dans un courant d'hydrogène, au rouge vif, l'amalgame qui se forme.

Ce dernier savant vient de préparer le chrome pur en grande quantité par la méthode suivante :

Si l'on chauffe au four électrique un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon, on obtient une fonte de chrome (ancien chrome) composée, suivant les proportions employées, de deux carbures très durs C^3Cr^3 et CCr^4 .

Affinée en présence de chaux fondue, dans un creuset de charbon, cette fonte donne un métal à grains fins, cristallisant en belles trémies, mais contenant encore 1,5 à 1,9 pour 100 de carbone. Pour affiner complètement la fonte de chrome, on la chauffe vers 3 000 degrés dans un creuset de chaux brasqué avec un oxyde double de calcium et de chrome. On obtient alors le métal à l'état de pureté (*Compt. rend. Ac. Sciences*, t. CXIX, p. 185).

Le chrome pur ressemble au fer, mais il est un peu plus blanc et plus brillant que lui. Sa densité est de 6,9. Il n'est pas magnétique. Son point de fusion est notablement supérieur à celui du platine. Il peut être limé et poli à la lime avec facilité.

Le chrome se ternit à l'air humide, mais cette oxydation superficielle ne se continue pas. La fonte de chrome ne s'attaque pas à l'air sous l'action de l'acide carbonique et de l'humidité.

À 2000° le chrome brûle dans l'oxygène avec des étincelles plus brillantes que celles du fer.

Il devient incandescent à 700 degrés dans la vapeur de soufre.

Le gaz chlorhydrique réagit sur le chrome au rouge sombre et donne le chlorure cristallisé CrCl^2 . La solution d'acide chlorhydrique attaque le chrome très lentement à froid. L'acide sulfurique étendu le dissout peu à peu et donne du sulfate de protoxyde de chrome qui s'oxyde à l'air. L'acide sulfurique concentré ne fournit d'acide sulfureux qu'à l'ébullition. L'acide nitrique fumant et l'eau régale n'ont aucune action sur le chlorure. L'attaque est très lente avec l'acide azotique étendu.

Le chrome résiste aux alcalis en fusion.

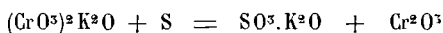
Le cuivre pur allié à 0,5 de chrome prend une résistance presque double et s'altère peu au contact de l'air humide.

OXYDES DE CHROME

Le plus important est le sesquioxyde Cr^2O^5 . Le protoxyde n'existe qu'en combinaison : dès qu'on veut le séparer des dissolutions de son chlorure CrCl^2 , ou de son sulfate double, $\text{CrO}, \text{SO}^5; \text{K}^2\text{O}, \text{SO}^5, 6\text{H}^2\text{O}$, il décompose l'eau et l'on obtient un précipité brun d'hydrate salin $\text{Cr}^5\text{O}^4, \text{aq}$ avec dégagement d'hydrogène.

Le *sesquioxyde de chrome* se prépare à l'état anhydre en chauffant au

rouge naissant deux parties de bichromate de potasse et une de soufre :



en reprenant par l'eau, il reste un oxyde de chrome d'une belle couleur verte et brillante que l'on utilise dans la peinture sur porcelaine. Cet oxyde s'unit aux protoxydes et donne des chromites tels que CrO^3, FeO (*Chromite*) ou $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{ZnO}$.

On obtient l'oxyde de chrome hydraté $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{aq}$ en versant de l'ammoniaque dans un sel chromique, par exemple dans de l'alun de chrome.

On connaît deux modifications de cet oxyde qui correspondent à deux séries parallèles de sels. Il existe des sels chromiques *violet*s, cristallisables et stables, d'où l'ammoniaque précipite à froid un hydrate d'oxyde de chrome *bleu verdâtre violacé*, soluble dans l'acide acétique, et lentement soluble dans un excès d'ammoniaque; cet hydrate $\text{Cr}^2(\text{OH})^6, \text{aq}$ fixe 3 molécules d'acide sulfurique ou 6 de HCl. Mais on connaît aussi des sels de chrome *verts*. Cette seconde modification, essentiellement instable, se produit toutes les fois qu'un sel violet est porté à 100 degrés. Ces sels verts sont incristallisables; ils tendent à revenir à la modification violette. Traités par les alcalis, ils donnent un hydrate de sesquioxycide *bleu verdâtre* $\text{Cr}^2\text{O}^3, (\text{OH})^4$. Celui-ci ne fixe que 2 SO^4H^2 ou 4 HCl; il est soluble dans la potasse et la soude, mais non dans l'ammoniaque. Son sulfate répond à la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{SO}^4)^2$ (*Recoura*).

En chauffant vers 500 degrés un mélange de 3 parties d'acide borique et 1 partie de bichromate de potasse mêlé d'un peu d'eau, on obtient un borate de chrome et de potasse qui, projeté dans l'eau, laisse dissoudre le borate acide de potasse formé, et donne comme résidu, lorsqu'on le traite par l'eau bouillante, un oxyde de chrome hydraté $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ d'une très belle couleur verte. C'est le *vert Guignet*, employé dans l'impression des toiles et papiers.

L'oxyde de chrome sert à colorer les verres et les émaux. Pelouze a obtenu un verre imitant l'*aventurine* en chauffant le bichromate de potasse avec du sable, de la craie et de la soude. Les éclats miroitants de cette *aventurine* artificielle sont dus au sesquioxycide de chrome Cr^2O^3 .

CHLORURES DE CHROME

En dissolvant les deux hydrates de chrome bleu violacé et bleu verdâtre $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{aq}$ dans de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient les sesquichlorures de chrome violet ou vert. Le chlorure vert traité par le nitrate d'argent ne laisse précipiter d'abord que les deux tiers de son chlore. Le chlorure bleu est entièrement décomposé par ce réactif.

Le sesquichlorure de chrome dissous dans l'eau se transforme en

protochlorure CrCl^3 sous l'influence du zinc en limaille. Si l'on chauffe dans un courant de chlore un mélange au préalable fortement calciné, de sesquioxyde de chrome et de charbon, on obtient le sesquichlorure anhydre Cr^3Cl^6 sous forme d'écaillés brillantes, cristallines, de couleur fleur de pêcher. Ce chlorure est à peu près insoluble dans l'eau froide.

Traité au rouge naissant par un courant d'hydrogène, le sesquichlorure Cr^3Cl^6 laisse du protochlorure de chrome CrCl^3 sous forme de paillettes blanches se dissolvant en bleu dans l'eau. Cette solution est très oxydable.

Le sesquichlorure de chrome s'unit aux oxydes de chrome et de fer, Cr^2O^3 et Fe^2O^3 , avec lesquels il forme des oxychlorures (*A. Gautier*).

ALUNS DE CHROME

Il existe des aluns de chrome correspondant aux aluns ordinaires d'alumine. L'alun *chromo-potassique* $(\text{Cr}^2\text{O}^3)_3\text{SO}^3, \text{K}^2\text{O}.\text{SO}^3 + 24\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en traitant à froid le bichromate de potasse acidulé d'acide sulfurique par de l'alcool. Il se dépose peu à peu au fond du vase de gros cristaux octaédriques d'alun de chrome violets, pourpres foncés par réflexion, rouges rubis par transparence. Ces cristaux se redissolvent dans l'eau en donnant une solution violette qui devient verte et incristallisable vers 60° comme les autres sels verts de sesquioxyde de chrome.

ACIDE CHROMIQUE ET CHROMATES

Acide chromique CrO^3 . — Cet acide s'obtient au moyen du bichromate de potasse. Dans une dissolution saturée à froid de ce dernier sel, on verse petit à petit un peu moins d'une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré et pur : par refroidissement l'acide chromique se dépose en un feutrage d'aiguilles cramoisies qu'on essore puis redissout dans l'eau. C'est une combinaison de l'acide chromique CrO^3 et d'acide sulfurique. On la décompose par addition ménagée de chromate de baryte; on décante la liqueur, et par évaporation l'acide chromique cristallise en aiguilles jaunes rougeâtres déliquescentes, d'une saveur styptique et amère. L'acide chromique se décompose vers 250° en sesquioxyde de chrome Cr^2O^3 , et oxygène.

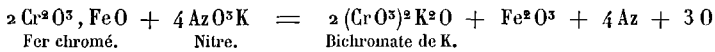
Il se dissout sans altération dans l'acide acétique, et s'unit à l'acide sulfurique *concentré*. C'est un oxydant énergique. L'alcool s'enflamme à son contact; l'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique.

Il est utilisé en médecine comme caustique. Appliqué sur la peau, il produit des eschares limitées peu douloureuses qui gagnent insensiblement en profondeur. On l'a ordonné dans les affections des gencives, les végétations syphilitiques, les cancroïdes, etc. L'acide chromique est

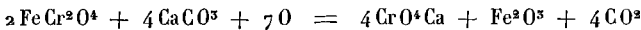
aussi employé à durcir les pièces anatomiques. Il est très vénéneux.

Chromates. — L'acide chromique donne des *chromates neutres*, tels que le *chromate* neutre de potasse $\text{CrO}^5, \text{K}^2\text{O}$; des *bichromates* tels que $(\text{CrO}^5)^2\text{K}^2\text{O}$, et même des *trichromates* $(\text{CrO}^5)^3\text{K}^2\text{O}$ et des tétrachromates.

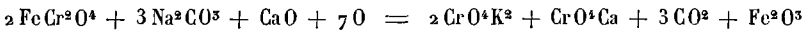
Le *bichromate de potasse* est le dérivé chromique le plus important, celui qui permet de préparer tous les autres. On l'obtient en fondant au rouge le *fer chromé naturel* avec la moitié de son poids de nitre, reprenant la masse par l'eau et la saturant par de l'acide acétique qui en précipite la silice et l'alumine ; après filtration, la liqueur donne, lorsqu'on la concentre, des cristaux de bichromate de potasse :



Aujourd'hui on emploie plus souvent le bichromate de soude. On le prépare en fondant le fer chromé avec un mélange de carbonate de soude et de chaux ; on brasse la masse en faisant arriver l'air extérieur. On a



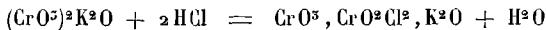
et



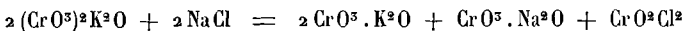
Après refroidissement on reprend par l'eau, on ajoute du sulfate de soude qui transforme le chromate de chaux en chromate de soude ; on filtre, on traite par la proportion d'acide sulfurique nécessaire et on fait cristalliser le bichromate de soude.

Le bichromate de potasse est en beaux cristaux orangés formant des tables quadrangulaires disymétriques ; l'eau à 29 degrés en dissout un dixième de son poids. Le sel de soude correspondant est très soluble. Il fond au-dessous du rouge. Une forte chaleur décompose ces bichromates en donnant du chromate neutre, du sesquioxyde de chrome et de l'oxygène.

L'acide sulfurique concentré met l'acide chromique de ces bichromates en liberté. L'acide chlorhydrique forme avec eux des chlorochromates acides :



Fondus avec le sel marin, les bichromates laissent distiller de l'*acide chlorochromique* CrO^2Cl^2 :



L'acide chlorochromique est un liquide très oxydant qui bout à 120 degrés. L'eau le décompose en acides chlorhydrique et chromique.

Le bichromate de potasse traité par le carbonate de la même base se transforme en chromate neutre $\text{CrO}^3 \cdot \text{K}^2\text{O}$, couleur jaune citron, *isomorphe du sulfate de potasse*.

Les chromates et bichromates de potasse et de soude sont employés dans la fabrication des couleurs et en teinture. Les chromates neutres donnent avec les sels de plomb un précipité de chromate de plomb jaune, le *jaune de chrome*, utilisé dans l'aquarelle, la peinture à l'huile, l'indiannerie. Le *jaune de Cologne* contient aussi du chromate de plomb.

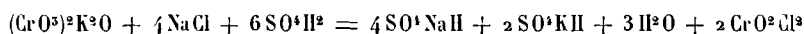
Les chromates jouissent d'une saveur persistante désagréable. Ils sont tous vénéneux même à faible dose; ils produisent, par une lente intoxication spécifique, la carie des os du nez.

Le bichromate de potasse très étendu a la propriété d'insolubiliser la gélatine en présence de la lumière, propriété qu'on a utilisée en photographie et pour l'héliogravure.

Beaucoup de chromates de métaux lourds sont insolubles. Ceux de chaux, de baryte, de zinc, de cuivre sont solubles.

ACIDE CHLOROCHROMIQUE $\text{CrO}^3 \cdot \text{Cl}^3$

Ce composé s'obtient en chauffant dans une cornue, en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, un mélange fondu de 12 parties de bichromate de potasse et de 10 parties de sel marin. Il distille une liqueur répondant à la formule $\text{CrO}^3 \cdot \text{Cl}^3$. Elle se produit suivant l'équation :



C'est un liquide rouge presque noir, de densité 1,92 bouillant à 118 degrés et répandant d'abondantes fumées à l'air humide, qui le décompose en donnant des acides chlorhydrique et chromique HCl et CrO^3 .

L'acide chlorochromique est un oxydant et un chlorurant très énergique des matières organiques.

Il se décomposerait à la longue en chlore et bioxyde de chrome CrO^3 .

Les chlorochromates $\text{CrO}^3 \cdot \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ s'obtiennent par l'action ménagée de l'acide chlorhydrique concentré sur les chromates. Ils sont décomposables par l'eau, surtout à chaud.

Caractères des sels de chrome et des chromates.

Les sels de sesquioxyde de chrome sont violets ou verts (V. p. 566). Ils ne donnent pas de précipité par l'acide sulfhydrique. Le *sulphydrate d'ammoniaque* y produit un précipité floconneux verdâtre d'hydrate

de sesquioxyde. Il en est de même des alcalis, dont un excès dissout le précipité. Les carbonates alcalins donnent dans les sels chromiques un précipité vert, soluble dans un excès de réactif.

La présence d'une suffisante quantité d'acide tartrique ou de tartrates, d'acide oxalique ou d'oxalates alcalins, peut empêcher la précipitation du sesquioxyde de chrome.

Les *chromates* sont jaunes ou rouges. Ils sont insolubles, à l'exception des chromates alcalins et de ceux de chaux, de strontiane, de magnésie et de manganèse. L'alcool, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, et en général les corps oxydables, précipitent à chaud ou à froid du sesquioxyde de chrome, et en liqueurs acides, forment des sels de chrome par réduction des chromates.

En présence de traces de bichromates l'eau oxygénée mêlée d'acide sulfurique se colore en bleu foncé.

LE MANGANÈSE

C'est en 1774 que dans son beau mémoire *De magnesia nigra*, Scheele démontra que cette *magnésie noire*, qu'utilisaient depuis longtemps déjà les verriers, était essentiellement formée par l'oxyde d'un métal inconnu. Gahn l'isola l'année suivante en calcinant à très haute température avec du charbon, cette *terre noire*, notre *manganèse* moderne.

Les minerais de manganèse sont assez répandus, ce sont principalement des oxydes anhydres ou hydratés. La *pyrolusite*, le plus souvent en masses fibreuses d'un noir de fer, quelquefois en prismes orthorhombiques, constitue le bioxyde ordinaire MnO^2 . L'*acérodèse*, qui cristallise dans le même système, est un hydrate de sesquioxyde Mn^2O^5, H^2O . L'*hausmannite*, à poussière rouge brune, répond à la formule Mn^5O^4 .

Le manganèse métallique fut préparé à l'état de complète pureté par H. Ste-Cl. Deville en réduisant au rouge blanc par du charbon de sucre, dans un creuset de chaux vive, le carbonate de manganèse pur; Fremy l'obtint cristallisé en décomposant par le sodium le protochlorure $MnCl^2$. C'est un métal gris blanc rosé, d'une densité de 7,2 fusible au rouge blanc, très dur, cassant, non attirable à l'aimant. Il décompose l'eau à 100 degrés. A l'air il se transforme en un oxyde brun pulvérulent. Les acides étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. Beaucoup de ces propriétés le différencient sensiblement du chrome et du fer.

OXYDES DE MANGANÈSE

Voici la liste des nombreux composés oxygénés du manganèse, leurs formules et le signalement de leurs aptitudes chimiques principales :

MnO	<i>Protoxyde</i> . — Base donnant des sels très stables isomorphes avec les sels de fer ou de zinc.
Mn ² O ⁴ ou MnO, Mn ² O ⁵	<i>Oxyde manganoso-manganique</i> . Oxyde salin.
Mn ² O ³	<i>Sesquioxyde</i> . — Base faible isomorphe de Al ² O ³ et Fe ² O ³ .
MnO ³	<i>Bioxyde</i> . — Oxyde singulier pouvant jouer le rôle d'un acide faible.
MnO ⁵	<i>Anhydride manganique</i> , — Il n'existe qu'à l'état de sels.
Mn ² O ⁷	<i>Anhydride permanganique</i> . — On ne le connaît qu'hydraté Mn ² O ⁷ , H ² O ou à l'état de sels.

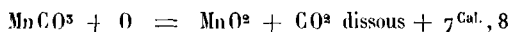
Le *protoxyde* MnO s'obtient par la calcination du carbonate ou de l'oxalate à l'abri de l'air. C'est une poudre vert grisâtre, très oxydable, qui se dissout dans les acides en donnant les sels manganoux ordinaires.

Nous avons dit un mot de l'*oxyde-manganoso-manganique*, poudre brune ou rouge, et du *sesquioxyde de manganèse* naturel. Celui-ci se dissout à froid dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus pour donner les sels manganiques, correspondant aux sels ferriques tels que (Mn²O³)₃SO³ ou Mn²Cl⁶. Ces sels rouges, très instables, se décolorent à l'ébullition en dégageant de l'oxygène et laissant des sels manganoux qui seuls sont stables.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur les généralités relatives aux oxydes du manganèse. Le seul qu'il soit important d'étudier en particulier est l'*oxyde singulier* ou *bioxyde*.

Bioxyde de manganèse. — Il est très répandu dans les roches anciennes : c'est la *pyrolusite*, d'un éclat gris d'acier, à poussière noire. Il est souvent associé à l'acérodèse, et aux manganites de fer ou de calcium. On peut l'obtenir artificiellement en calcinant à l'air le carbonate manganoux CO²MnO, ou en chauffant l'azotate manganoux vers 300 degrés, reprenant le résidu par un acide très étendu, pour redissoudre un peu de protoxyde qui se forme en même temps, et recalcinant ensuite légèrement. Il se dépose du bioxyde de manganèse au pôle positif si l'on électrolyse une solution étendue d'un sel manganoux.

La solution de carbonate manganoux dans de l'eau chargée d'acide carbonique se transforme peu à peu à l'air en bioxyde de manganèse hydraté qui se dépose. Beaucoup de minerais hydratés naturels ne se sont pas formés autrement :

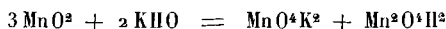


Il existe dans l'Amérique du Sud des rivières à eaux noires, excellentes à boire, qui déposent ainsi du manganèse (*Boussingault*).

Au rouge, le bioxyde de manganèse perd le tiers de son oxygène et se transforme en oxyde salin Mn^3O^4 .

Chauffé avec l'acide sulfurique, il dégage la moitié de son oxygène et donne un sulfate manganoux. Avec l'acide chlorhydrique il fournit du chlore et du chlorure manganoux.

La potasse le transforme, à l'abri de l'air, en manganate et en hydrate manganique :



On a signalé quelques sels de bioxyde de manganèse : un acétate, un sulfate. Réciproquement cet oxyde peut jouer le rôle d'un acide faible et donner des manganites. Ces sels correspondent tous aux hydrates $2MnO^2, H^2O$ (*psilomélane* = Mn^2O^3 (Mn, Ba), et $5MnO^2, H^2O$ ou $Mn^5O^{11}H^2$ qui est plus commun. On connaît un *manganite de potassium* $Mn^5O^{11}K^2$.

Outre la préparation de l'oxygène et du chlore, le bioxyde de manganèse sert encore à blanchir et purifier les verres ferrugineux bruns qu'il décolore (savon des verriers). Un excès de bioxyde les teint en violet. Mais la majeure partie de ce minerai est utilisée à fabriquer le chlore et les hypochlorites décolorants. Bouilli avec les huiles en petite quantité, il les oxyde partiellement et les rend siccatives.

Le bioxyde naturel est la matière première des sels de manganèse.

SELS DE MANGANÈSE

Les sels qui ont le protoxyde de manganèse MnO pour base sont les seuls stables. Ils sont isomorphes des sels correspondants de fer, de zinc et de magnésium. Ils sont tous colorés en rose. Nous nous bornerons à signaler ici les principaux, aucun d'eux n'ayant encore reçu d'applications industrielles ou médicales sérieuses.

Protochlorure de manganèse $MnCl^2, 4H^2O$. — On l'obtient dans les laboratoires, comme produit secondaire de la préparation du chlore. Il suffit de faire bouillir les résidus de cette préparation avec un peu de carbonate de manganèse qui sature l'excès d'acide chlorhydrique ajouté et précipite le sesquioxyde de fer : le protochlorure cristallise par évaporation. C'est un sel rose, soluble dans l'alcool. L'eau en dissout 1^p,5 à 10 degrés. Ce chlorure permet de préparer les autres sels de manganèse. Le *carbonate* s'obtient en précipitant la solution du chlorure $MnCl^2$ par un carbonate alcalin.

Le chlorure de manganèse sert en teinture pour obtenir des bruns. On l'imprime sur étoffe, puis on passe au bain alcalin : il se dépose ainsi dans le tissu de l'hydrate manganoux qui, lentement à l'air, plus rapidement dans un bain oxydant, se transforme en oxyde brun intimement uni à la fibre textile.

Le chlorure manganique $Mn^{2}Cl^{6}$ est brun et très instable. Il se décompose en donnant $2MnCl^{2}$ et Cl^{2} . On a mentionné un tétrachlorure $MnCl^{4}$. Il existe aussi un tétrafluorure.

Sulfate manganoux. — Lorsque ce sel cristallise au-dessous de 6 degrés, il a la composition $SO^{2}MnO, 7H^{2}O$; dans des limites de température comprises entre 7 et 20 degrés, il répond à la formule $SO^{2}, MnO, 5H^{2}O$; il devient dès lors isomorphe du sulfate cuprique. Entre 20 et 36°, il cristallise avec 4 et $3H^{2}O$.

Carbonate de manganèse $CO^{2}MnO$. — C'est une poudre blanc rosée, insoluble, dissociable vers 70 degrés. On rencontre ce sel dans la nature associé le plus souvent aux carbonates ferreux et calcique avec lesquels il est isomorphe. Il s'oxyde à l'air s'il est humide. Il est soluble en 7 680 parties d'eau et dans 3 800 parties seulement en présence d'un excès d'acide carbonique.

Caractères des sels manganoux

Ils sont tous roses. L'*hydrogène sulfuré* est sans action sur eux. Les *sulfures alcalins* en précipitent un sulfure hydraté de couleur chair, soluble dans les acides. Les *alcalis* séparent de l'hydrate manganoux qui s'oxyde rapidement à l'air en se transformant en hydrate manganique brun. L'ammoniaque ne les précipite pas en présence des sels ammoniacaux.

Chauffés au chalumeau avec un peu de carbonate de soude, les sels de manganèse donnent du manganate soluble dans l'eau en bleu.

Un composé du manganèse chauffé avec un peu d'acide nitrique et d'oxyde puce de plomb donne une coloration pourpre intense.

MANGANATES ET PERMANGANATES

Manganates $MnO^{3}R^{2}$. — L'acide manganique libre $MnO^{3}, H^{2}O$ n'a pas été isolé. On obtient le manganate de potasse $MnO^{3}K^{2}$ en chauffant dans une capsule d'argent un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse très concentrée. Le contact de l'air et de l'oxygène à chaud augmente le rendement :



On reprend par très peu d'eau, décante, et évapore dans le vide la solution vert bleu foncée qui s'est produite; elle dépose des aiguilles vertes de manganate de potassium. Ce sel est isomorphe du sulfate.

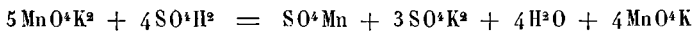
Sa solution n'est stable qu'en présence d'un excès de base. L'eau

employée en abondance dédouble les manganates en permanganates et bioxyde de manganèse hydraté :



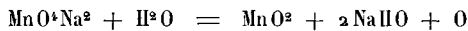
La liqueur se trouble lorsqu'on l'étend, et la coloration passe ainsi par toutes les nuances du vert bleu au rouge violet, couleur du permanganate; de là le nom de *caméléon minéral* qu'on donne à cette préparation.

Les acides, même les plus faibles, tels que l'acide carbonique, provoquent rapidement le passage du ton bleu du manganate au ton rouge du permanganate. Il se produit en même temps un sel manganeux :



Inversement, les alcalis changent les permanganates en manganates verts.

Vers 450 degrés les manganates sont décomposés par la vapeur d'eau avec mise en liberté d'oxygène :



le résidu calciné à l'air donne de nouveau du manganate. Cette réaction a été utilisée pour la préparation industrielle de l'oxygène.

Le manganate de baryum, d'une belle couleur verte, est employé dans l'impression des tissus.

Acide permanganique. Permanganates. — L'acide permanganique s'obtient en décomposant au sein d'un mélange réfrigérant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique concentré. C'est un liquide noir verdâtre, détonant à 40 degrés, un peu volatil. On l'obtient en solution en décomposant le permanganate de baryum par l'acide phosphorique. Sa couleur est rouge-cramoisie par réflexion, violette par transparence; sa saveur est douceâtre, puis amère et métallique; ses vapeurs sont violettes. Il se décompose rapidement, surtout à la lumière et par la chaleur, en donnant de l'oxygène et du bioxyde de manganèse.

Nous avons vu tout à l'heure comment les permanganates dérivent des manganates.

Le permanganate le plus important est celui de potassium $\text{MnO}^{\bullet}\text{K}$. On l'obtient en chauffant un mélange de 1 partie de bioxyde de manganèse, 1 partie de potasse et 1^p,8 de nitre. On dissout dans l'eau, on filtre sur l'amianthe, on décante et l'on fait cristalliser. On peut aussi faire passer un courant de chlore dans une solution de manganate de potasse :



Le permanganate potassique cristallise par évaporation en aiguilles volumineuses violet noirâtre à reflets métalliques. Il est isomorphe du perchlorate de potassium avec lequel il peut même cristalliser en toutes proportions. Il se dissout dans 15 à 16 parties d'eau froide et fournit ainsi une solution d'un violet pourpre magnifique. Il se décompose à 240 degrés.

C'est un oxydant très puissant. Il détone violemment avec le phosphore et le soufre, oxyde l'acide sulfureux, transforme les sels ferreux en sels ferriques, les sels de chrome en chromates; change l'ammoniaque, à froid, en acide azoteux; à chaud, en acide azotique.

Mais son action est surtout précieuse dans l'oxydation des matières organiques. Sous son influence l'alcool est transformé en acide acétique; les acides gras supérieurs en acide succinique, la naphthaline en acide phtalique, etc. En même temps et par le même mécanisme, il agit comme un désinfectant énergique. On l'a beaucoup employé en chirurgie; en solutions au 100° et au 500°, en lotions sur les plaies fétides, en injections dans les foyers purulents, en lavages dans les fosses nasales atteintes d'ozène, etc. Les liquides putréfiés sont immédiatement désodorisés par cet agent puissant.

Dans l'industrie on l'emploie pour le blanchiment des tissus, la décoloration des huiles, etc.

En ajoutant du sel marin fondu à une solution froide de permanganate de potassium dans l'acide sulfurique, on obtient le *chlorure de permanganyle* MnO^2Cl gaz jaune, condensable à 15 degrés en un liquide brun, instable et explosif.

On verra que le manganèse et l'osmium ont de nombreux points de ressemblance.

LE NICKEL (1)

Le nickel et le cobalt ont les plus singuliers points de ressemblance. Le nickel ne forme pas de sesquioxyde salifiable; le cobalt donne des sels cobalteux et des sels cobaltiques, mais ces derniers sont si instables que la moindre chaleur, et la lumière elle-même, suffisent à les faire passer à l'état de sels de protoxyde. On vient de voir aussi combien est faible la stabilité des sels de sesquioxyde de manganèse. Ce dernier métal forme donc bien le terme de passage du fer au cobalt et au nickel.

Ces deux métaux se rencontrent souvent réunis. Ils existent quelquefois dans les sulfures et arséniosulfures de fer. Mais on connaît des minerais proprement dits de nickel : la *nickeline* hexagonale ou *kupfernickel* $NiAs$ forme des masses compactes rouge cuivre; le *disomore* $NiAsS$ est un sulfarséniure de nickel isomorphe de la *cobaltine* $CoAsS$

(1) *Nickel* est le vieux nom suédois d'un des génies légendaires, nains malfaisants des mines.

et du *mispickel* FeAsS ; de là les associations si multipliées de ces trois espèces. Parmi les minerais oxydés les plus importants, citons : l'hydrocarbonate de nickel $\text{CO}^2, 3\text{NiO}, 6\text{H}^2\text{O}$, que l'on trouve au Texas en masses mamelonnées d'un beau vert; et la *garniérîte* ou *nouméite*, hydro-silicate de magnésie et de nickel répondant à peu près à la formule $(\text{SiO}^2)^8(\text{MgO et NiO})^{10}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Le nickel accompagne généralement le fer dans les météorites.

Nous ne pouvons décrire ici la métallurgie du nickel. Bornons-nous à dire que ce métal se retire du *küpfernickel*, où il fut découvert en 1751 par Cronstedt. Pour l'extraire de ce minerai très répandu dans les terrains primitifs de la Scandinavie, des Alpes, des Pyrénées, etc., ou le retirer du *speiss*, sulfarséniure industriel qui reste comme résidu de la fabrication du *smalt* ou *bleu de cobalt*, on fond ces matières avec du soufre et du carbonate de potasse : l'arsenic s'oxyde, et l'arsénite alcalin formé est extrait par l'eau. Le sulfure de nickel, le plus souvent mélangé d'un peu de cobalt, reste comme résidu lorsqu'on reprend le produit de la calcination par l'eau acidulée. Ce sulfure bouilli avec de l'acide sulfurique donne du sulfate de nickel d'où la potasse précipite l'hydrate mêlé d'un peu de cobalt. Pour séparer ces deux oxydes, il suffit de dissoudre dans un acide, de neutraliser et d'ajouter un petit excès de nitrite de potassium et d'acide acétique. Au bout de quelques heures l'azotite double de cobalt et de potassium se dépose, tandis que la liqueur filtrée ne contient plus que le nickel. On précipite son hydrate par la potasse caustique, et on le redissout dans de l'acide oxalique. L'oxalate étant chauffé au blanc dans un bon fourneau à vent, le nickel est réduit et fond en un culot métallique.

C'est un métal blanc d'acier; d'une densité de 8,5 lorsqu'il a été fondu, de 8,7 s'il est éroui. Il est moins fusible que le fer. Il est ductile, laminable, forgeable, très tenace. Il encrasse fortement la lime. Il donne une fonte malléable ne durcissant pas à la trempe.

Le nickel est inaltérable à l'air, mais il brûle dans l'oxygène. Il décompose l'eau au rouge. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne le dissolvent que très difficilement. Il devient *passif* comme le fer au contact de l'acide nitrique fumant.

Le nickel et le cobalt ont la propriété de décomposer vers 350 degrés l'oxyde de carbone en carbone et acide carbonique.

Le nickel réduit par l'hydrogène s'unit à 30° à l'oxyde de carbone pour donner un liquide incolore bouillant à 43°. C'est le *nickel-tétracarbonyle* $\text{Ni}(\text{CO})^4$, liquide très vénéneux dont les vapeurs font explosion à 60 degrés (*Mond, Langer et Quincke*).

L'inaltérabilité du nickel à l'air a permis de beaucoup étendre son usage. On en recouvre les pièces métalliques à protéger contre l'oxyda-

tion tels qu'instruments de chirurgie et de laboratoire. Le nickel est déposé à leur surface grâce à l'électrolyse d'un bain de sulfate double de nickel et d'ammonium maintenu neutre par un peu d'ammoniaque.

D'après M. Riche, le nickel n'exerce aucune action nocive sur les animaux. Le sel marin ne l'attaque pas, le vinaigre fort peu. Il ne donne pas de goût aux aliments. La potasse caustique peut bouillir et fondre dans des creusets de nickel, sans que ceux-ci changent de poids. Ce n'est qu'aux doses élevées de 0^{gr},5 par kilo d'animal qu'on observe des vomissements et de la diarrhée. Ces propriétés remarquables du nickel font qu'on l'introduit tous les jours davantage dans l'économie domestique. Pour les ustensiles culinaires il remplace avantageusement le cuivre.

OXYDES DE NICKEL

Le *protoxyde* NiO est la base des sels de nickel. Il s'obtient en calcinant l'azotate ou le carbonate. Anhydre, il est gris verdâtre; précipité de ses sels par la potasse, il est hydraté et vert pomme. L'ammoniaque le dissout avec une coloration bleue. L'hydrogène le réduit au rouge.

Le *sesquioxyde* Ni²O³ s'obtient en calcinant modérément l'azotate. Il est noir et se dédouble à chaud en protoxyde et gaz oxygène. On connaît l'hydrate Ni²O³,3H²O, mais lorsqu'on vient à le traiter par les acides, ce sesquioxyde donne des sels de protoxyde et de l'oxygène.

On a décrit un oxyde magnétique de nickel Ni³O⁴ (*Baubigny*) et même un peroxyde de Ni⁴O⁷.

SELS DE NICKEL

Tous les sels de nickel sont verts en solution; leur réaction est acide.

Chlorure. — Le nickel chauffé au rouge dans le chlore donne le chlorure anhydre NiCl² en paillettes jaunes. Si l'on traite le métal par l'eau régale, on obtient des cristaux effleurissables NiCl²,9H²O et 6H²O.

Sulfate. — Il se forme en dissolvant le nickel, son hydrate ou son carbonate dans l'acide sulfurique étendu. A 15 ou 20 degrés il cristallise de ses solutions à l'état hydraté NiO,SO⁵,7H²O sel isomorphe des sulfates de protoxydes de fer et de magnésium. Comme ces métaux, le nickel forme des sulfates doubles avec les sulfates alcalins.

Caractères des sels de nickel.

Les alcalis donnent dans les sels de nickel un précipité vert pomme d'hydrate, soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammonium.

Le carbonate de baryum précipite complètement, à l'ébullition, l'oxyde de nickel de ses sels.

Le sulfure de nickel précipité par le sulfure ammonique est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique même bouillant.

Au chalumeau, dans la flamme oxydante, le borax donne avec ces sels une perle rouge hyacinthe à chaud, jaune à froid.

LE COBALT

Georges Brandt, ingénieur suédois, retira ce métal, en 1733, du *kobolt* ou *sulfarséniure de cobalt* impur ⁽¹⁾. Outre ce sulfarséniure (*cobaltine*, *cobalt gris*), il existe un *cobalt sulfuré*, un oxyde de cobalt et un arséniate de cobalt naturels.

Mais généralement le cobalt se retire des sulfarséniures comme il est dit plus haut à propos du nickel. En calcinant au blanc dans un creuset de chaux l'oxyde ou l'oxalate de cobalt, avec du charbon, on obtient le cobalt métallique.

C'est un métal blanc d'argent, légèrement rougeâtre, très malléable ; de tous les métaux le plus tenace. Sa densité est de 8,68. Il est magnétique s'il est exempt d'arsenic.

Il ne s'oxyde pas à l'air, mais au rouge il donne l'oxyde Co^{O^7} . Le cobalt décompose l'eau à haute température ; les acides ne l'attaquent que difficilement. Il devient passif dans l'acide nitrique.

OXYDES DE COBALT

Le *protoxyde* CoO est la base des sels usuels de cobalt. Anhydre il est vert olive ; hydraté il est rose. On le précipite des combinaisons cobalteuses par les alcalis à l'abri de l'air. Dans un excès de potasse ou de soude, il cristallise l'hydrate $\text{Co}(\text{OH})^2$ qui se désoxyde si on le chauffe à l'air.

Le *sesquioxyde* Co^2O^3 est une poudre noir brunâtre que la calcination ramène à l'état d'oxyde intermédiaire Co^3O^4 . Ce sesquioxyde Co^2O^3 est faiblement basique, il se dissout dans les acides forts. La lumière et la chaleur ramènent les solutions cobaltiques à l'état de sels de protoxyde en en dégageant de l'oxygène. Avec l'acide chlorhydrique, le sesquioxyde de cobalt donne du chlore à froid.

Une trace d'oxyde ou d'un sel de cobalt ajouté à un hypochlorite donne, dès qu'on chauffe, un dégagement continu d'oxygène.

SELS DE COBALT

Les sels du protoxyde CoO s'obtiennent en dissolvant l'hydrate correspondant dans les divers acides.

(1) Le nom de *Kobolt* signifie *lutin*. Les mineurs donnèrent le nom d'un génie malicieux de la légende scandinave, à ce minéral qui, grâce à son arsenic, était pour eux la cause de difficultés pratiques de métier et de maladies diverses.

Le *sulfate de cobalt* $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ forme des prismes rhomboïdaux obliques de couleur rouge, isomorphes du sulfate de fer et efflorescents.

L'*azotate de cobalt* $\text{AzO}^{\vee}\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise aussi en prismes rhomboïdaux obliques de couleur rouge. Sa solution est un précieux réactif : l'azotate de cobalt laisse, au rouge, de l'oxyde CoO qui colore les verres et les émaux de couleurs variées caractéristiques. Par calcination l'on a :

Avec le borax	un beau bleu.
- l'alumine	un bleu de ciel.
la magnésie	du rose.
l'oxyde de zinc	du vert.

L'azotite de potassium donne dans les solutions de cobalt un précipité d'un beau jaune $\text{Co}^2(\text{OH})^2(\text{AzO}^2)^4 \cdot 6\text{AzO}^2\text{K}$ qui, grâce à son insolubilité, permet de séparer le cobalt du nickel.

Smalt ou bleu cobalt. — C'est un silicate double, véritable verre de potasse et de cobalt, que le hasard fit découvrir au milieu du xvi^e siècle. On l'obtient en grillant le minerai de cobalt pour en chasser le soufre et l'arsenic, puis calcinant le résidu avec du sable blanc et de la potasse. Au fond du creuset, il se fait un dépôt d'apparence métallique de sulfarséniure de nickel impur, le *speiss* des Allemands. Il est recouvert d'un verre d'un *bleu pur* qui porte le nom de *smalt* ⁽¹⁾. Réduit en poudre, il constitue l'*azur* qui servait autrefois à colorer le papier ou le linge et qu'on remplace souvent aujourd'hui par l'*outremer artificiel*.

La calcination d'un sel de cobalt avec l'aluminium donne une belle couleur bleue utilisée dans la peinture à l'huile et sur porcelaine.

Caractères des sels de cobalt.

Ces sels sont roses, fleur de pêcher, ou rouges. Leurs solutions concentrées deviennent bleues par la chaleur. Les sels de cobalt sont bleus à l'état anhydre.

Ceux de protoxyde, les seuls stables, donnent avec la potasse un précipité bleu constitué par un *sel basique* qui devient rose à chaud ou à froid au bout de quelque temps en se changeant en *hydrate de cobalt*.

Le ferricyanure de potassium précipite ces solutions en rouge brun foncé.

Les réactions au chalumeau, rapportées ci-dessus, sont caractéristiques.

(1) Suivant Chevreul, la couleur de ce verre serait le seul *bleu pur* opaque connu.

QUARANTIÈME LEÇON

LE PLOMB; LE THALLIUM

La VI^e famille de corps métalliques comprend le *plomb* et le *thallium*. Ces deux métaux se ressemblent par beaucoup de caractères physiques et chimiques, mais s'éloignent par d'autres. Le thallium à l'état de métal isolé ressemble beaucoup au plomb; ses chlorures et iodures sont presque insolubles; il en est de même du sulfure Tl_2S . Ses sels sont neutres, même ceux qui sont formés par les acides énergiques; le zinc en précipite le métal. Tous ces caractères sont propres aux sels de plomb. Mais d'autre part, les sels de thallium sont isomorphes avec les sels correspondants des métaux alcalins; le carbonate de thallium est alcalin et soluble. Le sulfate est soluble et donne avec le sulfate d'alumine un véritable alun. Enfin la formule du chlorure thalleux est $ThCl$ et non $ThCl^2$. Ces caractères et la solubilité de son hydrate éloignent le thallium du plomb et le rapprochent du sodium et du potassium. Ajoutons enfin que le thallium est trivalent et le plomb tétravalent.

LE PLOMB

Le plomb était connu dès la plus haute antiquité. Les Égyptiens le nommaient *taht* (*Berthelot. Origines de l'alchimie*). Il fut appelé plus tard *molybdochalque* par les Grecs, puis *plumbum* par les Romains. Ces derniers le tiraient des Gaules et de l'Espagne. Ils savaient même en extraire l'argent par coupellation. Ils avaient découvert la fabrication de la *litharge*, du *minium* et de la cèruse.

Les principaux gisements de plomb se rencontrent dans le trias et le lias (voy. p. 108). La réapparition du plomb à la surface du globe s'est reproduite sur une moindre échelle à l'époque éocène. Ce métal paraît avoir été amené par les eaux minérales à l'état de chlorure postérieurement transformé en sulfure.

Les minerais plombifères sont nombreux. Nous citerons seulement ici ceux que leur abondance permet d'exploiter :

Le principal est la galène (fig. 222) ou sulfure de plomb PbS . Elle se trouve souvent associée aux sulfures de fer, de cuivre, d'antimoine, accompagnés de quartz, de barytine, de fluorine, de calcite, d'oxydes de fer, d'argile. La galène est de couleur grise argentée, brillante, cristalline. Sa

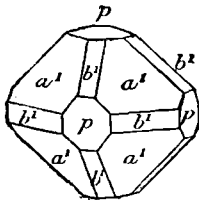


Fig. 222.
Pyrite de galène complète.
(Figure schématique.)

poussière est gris noirâtre. Elle fond au chalumeau en bouillonnant sur le charbon. Elle cristallise en octaèdres réguliers quelquefois hémitropes. On la rencontre en abondance en France, en Espagne, en Angleterre, en Allemagne, en Algérie, etc. Pontgibaud et Vialas sont nos mines françaises les plus importantes.

On connaît des séléniures, des antimoniosulfures et des arséniosulfures de plomb ; ils sont souvent argentifères comme la galène.

Parmi les minerais oxygénés du plomb, le plus important est le carbonate ou *céruosite* PbCO_3 , qui se rencontre quelquefois dans les filons de galène, d'autres fois en amas. Il peut être accompagné de calamine, d'oxydes de fer et de cuivre, de *plomb sulfaté* et *phosphaté*. La *céruosite* cristallise dans le système rhombique ; ses cristaux ont un éclat résineux ; ils se présentent en masses compactes ou en stalactites. La *pyromorphite* $\text{P}^3\text{O}^{12}\text{Pb}^3\text{Cl}$ ou chlorophosphate de plomb, unie quelquefois à un *chloroarséniate* correspondant, accompagne souvent la galène aux affleurements des filons.

Les autres minerais de plomb : oxydes, vanadates, tungstates, chromates, chlorocarbonate, chlorure, oxychlorures, plomb natif, sont fort peu importants. On a trouvé du plomb en paillettes dans deux météorites.

MÉTALLURGIE DU PLOMB

L'extraction du plomb de ses minerais oxydés est relativement facile. On les calcine avec du charbon dans des fours à manche : le plomb réduit se réunit dans le creuset. Si ces minerais sont formés ou mélangés de galène, après les avoir triés, bocardés et lavés, on les traite, suivant la nature de la gangue et leur richesse, par différentes méthodes. Celle dite par *réduction* s'applique aux minerais pauvres et siliceux ; la méthode par *réaction*, aux minerais riches.

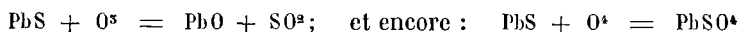
Méthode par réduction. — Elle est fondée, en principe, sur le déplacement au rouge, par le fer métallique, du plomb contenu dans la galène :



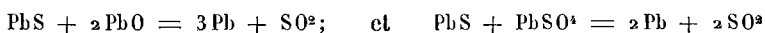
On opère dans des foyers spéciaux ou des fours à réverbère. Les galènes crues ou incomplètement grillées sont chargées dans ces fours avec une certaine quantité de fer ou de fonte, ou, ce qui est moins coûteux, avec un mélange de silicates et de scories ferrugineuses ou de minerais de fer oxydés additionnés de coke. On ajoute ensuite des *fondants* pour obtenir une scorie basique qui facilite la réduction de l'oxyde de plomb. Le métal s'écoule dans le creuset, il reste une *matte plombeuse* formée de sulfures de plomb, de cuivre et de fer mêlés de

plomb métallique, matte surmontée d'une scorie liquide principalement formée de silicate de fer et de chaux.

Méthode par réaction. — Elle repose sur cette observation que lorsqu'on grille incomplètement de la galène à l'air, à une température inférieure au rouge sombre, elle se transforme en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb :



Au-dessous du rouge vif, les oxydes et sulfates de plomb ainsi formés n'agissent pas sur la galène; mais si la température s'élève, une réaction se produit entre l'oxyde, ou le sulfate, et le sulfure de plomb. Il en résulte du gaz sulfureux et du plomb métallique :



Dans la pratique, le minerai, étendu en minces couches sur la sole d'un four à réverbère (fig. 223), est d'abord chauffé au rouge sombre

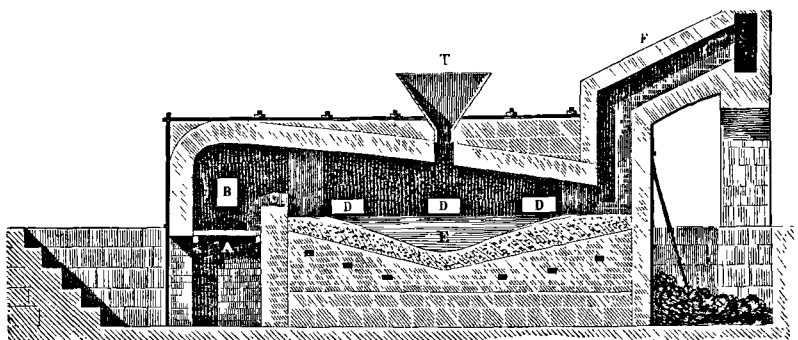


Fig. 223. — Traitement du minerai de plomb par grillage et réaction.

durant 3 à 4 heures pendant qu'on ringarde la masse. L'air arrivant par les portes latérales DDD active l'oxydation, mais sans que les oxydes formés réagissent sur les sulfures. Lorsqu'ils sont en suffisante quantité, on ferme les vannes amenant l'air, et l'on donne un violent coup de feu. La réaction réciproque des sulfures et sulfates se produit alors et le plomb s'écoule au creuset. On procède ainsi par grillages et coups de feu successifs, jusqu'à ce que la masse traitée ne donne plus de métal fusible.

Extraction de l'argent du plomb d'œuvre. — La plupart des galènes, et en particulier les galènes à grains fins, contiennent un peu d'argent que l'on retire généralement du *plomb d'œuvre* au plomb brut. On y arrive par diverses méthodes.

La plus ancienne est celle de la *coupellation*. Dans un four à réverbère (fig. 224) dont la sole A est creusée lenticulairement, et dont le dôme est formé d'un couvercle mobile B qu'on peut soulever de l'extérieur, on introduit le plomb d'œuvre ou plomb brut que l'on chauffe par un foyer latéral. Le métal étant fondu, par des ouvertures placées sur les côtés, on laisse arriver de l'air qui l'oxyde; la litharge formée s'écoule peu à peu hors du four, tandis que le métal qui reste s'enrichit de plus en plus en argent. A un moment, facile à

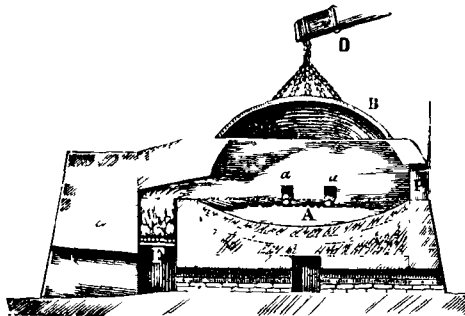


Fig. 221. — Four industriel de coupellation.

saisir, la presque totalité du plomb s'étant oxydé, l'argent reste à peu près seul et vu son inoxydabilité apparaît éclatant au sein du foyer : de là le phénomène de l'*éclair* qui marque la fin de l'opération. On laisse refroidir le culot d'argent résiduel et on le retire du four. Quant à la litharge qui s'est écoulée, on la fait passer à l'état de plomb *pauvre*, c'est-à-dire exempt d'argent, en la réduisant de nouveau par du charbon.

On peut aussi déplacer l'argent du plomb d'œuvre à l'état d'alliage triple d'argent, de plomb et de zinc, en chauffant dans des fours spéciaux un excès de ce dernier métal avec le plomb argentifère. Cet alliage se produit au rouge; il vient surnager le bain à l'état d'écumes qu'on retire et distille pour en chasser le zinc; on soumet ensuite le résidu à la coupellation.

Enfin l'on peut recourir au *pallinsonage*, c'est-à-dire extraire l'argent du plomb en se fondant sur ce principe que le plomb argentifère soumis après fusion à un lent refroidissement, laisse d'abord cristalliser le plomb, tandis que l'argent s'accumule dans les parties qui se solidifient les dernières.

PLOMB MÉTALLIQUE

Le plomb est un métal blanc bleuâtre, très brillant sur ses coupes fraîches, mais qui se ternit rapidement à l'air. Il est mou, rayable à l'ongle, facile à ployer. C'est le moins tenace et le moins élastique des métaux. Il se recouvre à l'air d'un sous-oxyde qui laisse une trace grisâtre sur le papier. Chauffé, il devient cassant vers son point de fusion et présente alors une texture grenue. Sa densité est de 11,255 quand on l'a fondu, et de 11,39 s'il a été martelé. Il fond à 324 degrés. Dès la température du rouge sombre, il répand des vapeurs abondantes

et bout au rouge blanc, observation importante au point de vue de la recherche des traces de plomb.

A sa température de fusion, le plomb donne facilement le sous-oxyde Pb^2O . A une température plus élevée il se transforme en *massicot* PbO de couleur blanc jaune, et plus tard en *minium* Pb^5O^4 de couleur rouge orange.

L'eau en présence de l'air et de l'acide carbonique, surtout lorsqu'elle est exempte de sulfates ou de chlorures, produit avec le plomb des paillettes brillantes d'hydrocarbonate qu'elle dissout un peu. La présence de sels ammoniacaux et de beaucoup de matières organiques favorise cette dissolution. Nous reviendrons sur ce point à la fin de cette leçon.

Les acides étendus n'attaquent pas le plomb. A chaud ce métal donne un chlorure, un nitrate, et même un sulfate avec les acides concentrés correspondants. Il dégage du gaz hydrogène avec l'acide chlorhydrique, de la vapeur nitreuse avec l'acide nitrique, de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique.

Le plomb absorbe 11 pour 100 de son volume d'hydrogène.

Sa souplesse et sa fusibilité font qu'on l'emploie souvent sous forme de tuyaux de conduite pour le gaz et l'eau. Sa malléabilité permet de s'en servir comme de joint entre les pièces de bronze, de fonte ou de fer : fortement boulonnées, elles écrasent entre elles la lamelle de plomb intercalée qui vient obstruer les moindres fissures. Ce métal sert aussi en minces feuillets à couvrir les toits, à former des gouttières, à construire les chambres de plomb à acide sulfurique. On en recouvre la tôle pour la protéger contre l'oxydation, on en fait le plomb de chasse et les balles de fusil, on le transforme en céruse, etc.

Le plomb entre dans la composition d'un grand nombre d'alliages : les plus importants sont ceux qu'il donne avec l'étain. Ils se forment avec légère augmentation de volume. Avec l'antimoine et le plomb on fait les caractères d'imprimerie. Les bronzes japonais contiennent de 10 à 20 pour 100 de plomb. La litharge, le massicot, le minium, la céruse, et plusieurs matières colorantes jaunes ou orange, dérivent de ce métal.

OXYDES DE PLOMB

Le plomb forme avec l'oxygène les oxydes suivants :

- Le sous-oxyde.* . . . Pb^2O non salifiable.
L'oxyde basique. . . PbO appelé *protoxyde*, le seul qui donne des sels.
L'oxyde salin. . . . Pb^2O^5 ou plombite de plomb PbO^3 , PbO .
Le minium. . . . Pb^5O^4 *oxyde rouge* ou *oxyde salin de plomb*.
L'acide plombique. PbO^2 *oxyde puce* de plomb ou *acide plombique*.

L'oxyde basique, le minium et l'acide plombique présentent seuls de l'intérêt.

Oxyde de plomb basique PbO (*massicot* et *litharge*). — On a dit que le *massicot* s'obtient en calcinant le plomb à l'air au rouge sombre. Dans les fabriques, après que ce grillage a eu lieu, on sépare par trituration sous l'eau et lévigation le plomb non oxydé ; le *massicot* reste sous forme de boue au fond des bassins. C'est une poudre jaune amorphe. Le même oxyde, lorsqu'il a été assez chauffé pour fondre, cristallise par refroidissement en paillettes ou tables hexagonales ou en octaèdres à base rhombe couleur brique plus ou moins jaunâtre. Il constitue alors la *litharge*.

L'oxyde de plomb fondu au rouge absorbe 59 centimètres cubes d'oxygène par kilogramme ; il perd ce gaz en se solidifiant, en même temps qu'il augmente faiblement de volume. Il est un peu volatil dès qu'il est fondu. L'oxyde de carbone, le charbon, l'hydrogène le réduisent facilement.

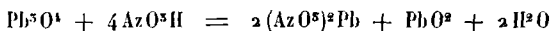
Il se dissout légèrement dans l'eau pure, qu'il *alcalinise*. Ses solutions décomposent les sels de potasse ou de soude et mettent une trace de leur hydrate en liberté (*Bineau*). Les alcalis, surtout la soude à 40° B^e, dissolvent beaucoup d'oxyde de plomb. De ces solutions alcalines, l'oxyde de plomb cristallise par refroidissement en cubes rosés.

Au contact de l'eau et de l'air le plomb s'attaque comme l'avaient déjà remarqué les anciens, et forme un hydrate $PbO, 2H_2O$; le contact du cuivre accélère cette réaction. L'hydrate de plomb bleuit le tournesol. Il absorbe l'ammoniaque.

L'oxyde de plomb PbO est donc une base puissante. Elle sature les acides énergiques : les chlorure, sulfate, azotate de plomb sont neutres. Cet oxyde possède en outre la propriété de s'accumuler dans une même molécule pour donner des sels basiques et alcalins aux papiers.

Avec les solutions de soude, de potasse, ou avec l'eau de chaux, la litharge donne de vrais plombites solubles. Sa solution calcique a été employée pour brunir les cheveux dont le soufre paraît former avec le plomb un sulfure brun.

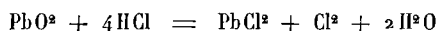
Bioxyde de plomb ou acide plombique PbO_2 . — Ce composé, que sa couleur fait souvent désigner sous le nom d'*oxyde puce*, s'obtient généralement en traitant le minium par l'acide nitrique étendu de 1 volume d'eau. Il se produit ainsi de l'azotate et du bioxyde de plomb :



Le même bioxyde se forme aussi lorsque le chlore ou les hypochlorites agissent sur les oxydes ou le carbonate de plomb.

C'est une poudre brun rougeâtre. La chaleur en chasse peu à peu l'oxygène, donnant du minium, puis de l'oxyde PbO .

Le bioxyde PbO^2 est un oxydant énergique. Il enflamme le soufre à froid, se transforme, avec incandescence, en sulfate sous l'influence de l'acide sulfureux, et donne à chaud du chlore avec l'acide chlorhydrique :



Fremy a montré que le bioxyde de plomb se comporte comme un acide faible. Il forme directement avec la potasse un plombate cristallisé $PbO^2, K^2O; 3H^2O$ que l'eau décompose. Il donne aussi des combinaisons instables avec les acides.

Minium Pb^3O^4 . — C'est un vrai plombite de plomb $PbO^2, 2PbO$, ainsi que le démontre sa décomposition par l'acide nitrique étendu.

On l'obtient industriellement en chauffant le massicot dans des fours spéciaux vers 450 à 500 degrés, température où cet oxyde ne fond pas encore. L'oxygène est lentement absorbé; le massicot passe au jaune vif, puis à l'orange; on répète cette opération en ringardant de temps à autre jusqu'à obtenir la coloration rouge minium. De là le terme de *minium à plusieurs feux*. On appelle *mine orange* l'oxyde obtenu en calcinant la céruse à l'air. La composition de ces divers oxydes varie de Pb^2O^3 à Pb^6O^7 .

Le minium est une poudre brillante, d'un rouge passant un peu au violet à chaud; sa densité est de 8,6. Il peut cristalliser.

Les acides le décomposent en donnant des sels de protoxyde et du bioxyde de plomb. Réciproquement, en mêlant deux solutions alcalines de protoxyde et de bioxyde de plomb on obtient du minium.

La principale application du minium consiste dans la fabrication du *cristal* et du *flingt-glass* qui lui doivent leur fusibilité, leur éclat et leur réfringence. Il entre dans la composition des émaux, faïences, couvertes de poteries. On l'emploie pour peindre les tôles et pièces de fer qu'il protège contre la rouille. Mélangé d'huile, il sert à former les joints des pièces métalliques. Les papiers de tentures, la cire à cacheter sont colorés souvent par cet oxyde.

On vend dans l'industrie un minium dit *minium de fer* qui n'est qu'un mélange de minium et de sesquioxycde de fer, quelquefois mêlé de brique pilée. On l'a employé quelquefois dans la peinture des réservoirs d'eaux potables. Il en est résulté de graves accidents.

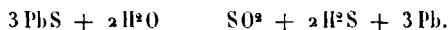
SULFURES DE PLOMB

Les sulfures Pb^4S et Pb^2S constituent principalement les *mattes plumbeuses* obtenues dans le traitement de la galène. Mais le principal sulfure de plomb répond à la formule PbS .

Monosulfure de plomb PbS . — Nous avons dit où se rencontre la *galène* et quelle est sa forme cristalline (fig. 225). Elle est d'un gris bleuâtre métallique. Elle fond au rouge, et se volatilise au blanc en perdant du soufre. On peut l'obtenir directement en fondant ensemble le soufre et le plomb : leur combinaison a lieu avec incandescence. Le sulfure hydraté se produit lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur un sel de plomb soluble.

La densité de la galène est de 7,58.

Le sulfure de plomb est réduit à chaud par l'hydrogène, le zinc, l'étain, le fer. La vapeur d'eau le décompose au rouge suivant l'équation :



On a vu, p. 582, comment la galène s'oxyde par grillage à l'air.

L'acide azotique ordinaire la transforme en azotate, soufre et sulfate.

Sous le nom d'*alquifoux* on emploie depuis un temps immémorial la galène mélangée de bouse de vache et d'argile délayée, pour vernir les poteries communes. Aux températures peu élevées où se fait la cuisson de ces poteries, le sulfure fond et forme sur la paroi un vernis protecteur de couleur jaune ou vert. Malheureusement, à ces températures assez basses, une partie, transformée en oxyde et soluble dans les acides faibles, reste à la surface des vases sans s'unir, ou très faiblement, à la silice. Aussi a-t-on souvent signalé des empoisonnements saturnins résultant de l'usage de poteries ainsi vernissées.

CHLORURES, BROMURE ET IODURE DE PLOMB

Ces composés peu solubles peuvent s'obtenir en traitant le plomb par le chlore, le brome et l'iode; ou en saturant les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique par de la litharge; ou bien enfin en versant dans une solution plombique des chlorures, bromures ou iodures alcalins.

Le *chlorure de plomb* $PbCl_2$ est une poudre blanche très fusible et assez volatile, soluble dans 135 parties d'eau à 42°,5; il se dissout mieux dans l'acide chlorhydrique concentré, mais moins bien dans l'acide étendu que dans l'eau pure. Il est soluble dans les hyposulfites et acétates alcalins. La lumière ne l'altère pas. On connaît des chlorures doubles cristallisés de plomb et baryum, plomb et calcium, etc. On a décrit plusieurs oxychlorures de plomb définis. L'un d'eux se prépare en fondant un mélange de litharge et de sel marin : il porte le nom de

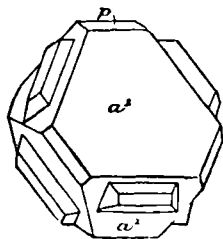


Fig. 225.
Galène avec macles.
(Figure schématisée.)

jaune de Cassel, jaune minéral, de Turner, de Véronne. Ces oxychlorures servent à la peinture des meubles, voitures, décors, etc.

On obtient un tétrachlorure $PbCl_4$ en dissolvant le bioxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré et froid. Il perd peu à peu du chlore à l'air. Les alcalis précipitent de sa solution du bioxyde de plomb. C'est un liquide cristallisable à -15° , fumant à l'air, décomposable à chaud. Il précipite le sel ammoniac.

L'*iodure de plomb* s'obtient en précipitant un sel de plomb par l'iodure de potassium. C'est un composé d'un beau jaune orangé vif, cristallisant de l'eau bouillante en lamelles hexagonales d'un jaune d'or, solubles dans 194 p. d'eau à 100 degrés et dans 1235 p. d'eau froide. Il est aussi soluble dans les hyposulfites et iodures alcalins. A l'état humide, la lumière l'altère et en dégage un peu d'iode. Chauffé à l'air, il se transforme en oxyiodure.

L'iodure de plomb est un médicament résolutif; il entre dans la composition de pommades fondantes diverses.

SULFATE DE PLOMB

A l'état naturel ce sel constitue l'*anglésite*, substance isomorphe de la barytine. On l'obtient industriellement comme matière secondaire dans la fabrication du *mordant d'alumine* qu'on prépare en traitant l'alun par l'acétate de plomb. Le sulfate de plomb se précipite sous forme d'une poudre blanche insoluble.

On a vu (p. 582) comment il peut être réduit par le sulfure de plomb à haute température pour donner du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est insoluble dans l'eau, mais sensiblement soluble dans les acides sulfurique et nitrique et surtout dans l'acide chlorhydrique chaud étendu de son volume d'eau. Il est aussi soluble dans l'acétate et le tartrate d'ammoniaque ou de soude alcalins. C'est lui qui se précipite lorsqu'on étend d'eau l'acide sulfurique commercial.

Le sulfate de plomb pouvant être transformé en silicate par fusion avec la silice, est quelquefois directement utilisé pour la fabrication du cristal.

On a employé le sulfate de plomb dans la fabrication des papiers à cartes de visite, dits *porcelainés*, et pour la purification du gaz d'éclairage qu'il prive directement d'hydrogène sulfuré.

AZOTATES DE PLOMB

On connaît un azotate neutre et des azotates basiques de plomb; un *pyro-azotate* $Az^2O^7Pb^2$ répondant aux pyrophosphates et un *ortho-azotate* $(AzO^5)^2Pb$.

L'azotate neutre de plomb (AzO^3)²Pb s'obtient en dissolvant le protoxyde de plomb, ou son carbonate, dans l'acide nitrique étendu et bouillant. Il cristallise en octaèdres réguliers, blancs, anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans 1^p.989 d'eau à 17 degrés et dans 0^p.7 à 100 degrés.

Il décrépité lorsqu'on le chauffe et se décompose ensuite au-dessous du rouge en donnant de l'oxygène, de la vapeur nitreuse et du protoxyde de plomb. La litharge bouillie avec ses solutions le transforme en azotates basiques.

L'azotate de plomb sert à imprégner certaines mèches de briquets et les charbons dits *allume-feux*. Il communique à ces matières une grande combustibilité, mais l'oxyde jaune qu'il laisse après combustion est dangereux et a produit souvent des accidents.

CARBONATES DE PLOMB

Le carbonate naturel CO^2Pb , ou *cérusite*, est isomorphe de l'*aragonite*.

L'*hydrocarbonate de plomb* (*céruse, blanc de plomb, blanc d'argent*) n'a pas toujours la même composition. Celui qu'on prépare en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers l'acétate basique de plomb répond à la formule $(\text{CO}^2\text{Pb})^2, \text{PbO}, \text{H}^2\text{O}$. Les produits obtenus par la méthode *hollandaise* sont des mélanges de cet hydrocarbonate et de carbonate neutre.

La céruse est blanche, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Soumise à l'air à une calcination ménagée, elle se transforme en une sorte de *minium* d'un ton orangé, plus pauvre en oxygène que le minium et très estimé en peinture. Il porte le nom de *mine orange*.

Quoique insoluble, la céruse noircit par l'acide sulfhydrique.

Elle s'obtient par deux principaux procédés : le *procédé hollandais* et le *procédé français*.

Procédé hollandais. — Il consiste à exposer des lamelles de plomb à un mélange de vapeurs d'acide acétique et de gaz carbonique. Le plomb coulé en plaques ou roulé en spires, est placé dans des pots de grès (fig. 226 et 227) contenant un peu d'acide pyroligneux. Ces pots sont rangés côte à côte par lits horizontaux, recouverts de madriers de bois et superposés; entre chaque lit on place une bonne couche de fumier ou de tannée. L'échafaudage, de 7 à 8 mètres de haut, est enclavé dans de larges loges en maçonnerie (fig. 228). La fermentation du fumier élève bientôt la température de la masse et dégage abondamment de l'acide carbonique. Sous cette influence, les vapeurs d'acide acétique et l'air

ambiant attaquent le plomb, il se recouvre d'abord de sous-acétate ; puis lentement, au bout de deux à trois mois, il est changé en une matière blanche, adhérente au reste du métal. C'est la *céruse* brute. Les épaisses écailles de céruse ainsi formées sont détachées mécaniquement

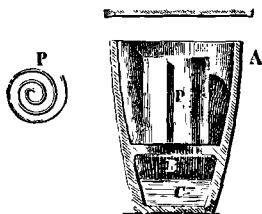


Fig. 226. — Pot à fabriquer la céruse avec sa spirale de plomb.



Fig. 227. — Détail des assises des pots à céruse.

du plomb inattaqué, puis broyées sous l'eau à l'aide de meules : la céruse humide est mise à égoutter sur des toiles, essorée, étuvée et portée au moulin qui la transforme en fine poussière. Toutes ces opérations sont très dangereuses pour les ouvriers. Mais depuis quelques années, au lieu de sécher la céruse et de la moudre dans cet état, on la mélange directement et toute humide, avec les huiles grasses auxquelles on veut l'incorporer. Le broyage suffit pour chasser toute l'eau. On obtient ainsi directement, sans poussières ni danger, le *blanc de plomb* prêt à être employé par les peintres.

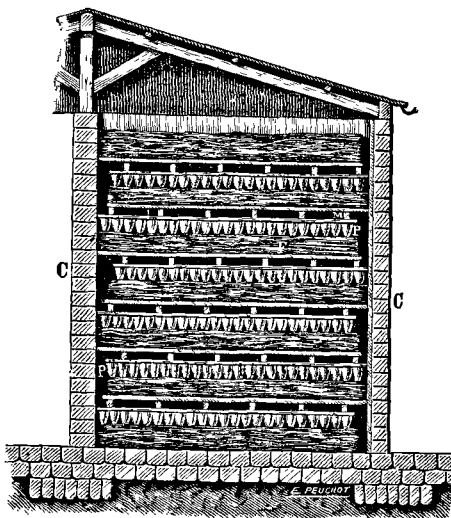


Fig. 228. — Fosse à céruse. Procédé hollandais.

sur de l'acétate tribasique de plomb en solution dans l'eau. Ce sel est lui-même produit par l'action de l'acide pyroligneux sur un excès de litharge. Quant à l'acide carbonique, il provient généralement de la calcination du calcaire. Au sortir du four à chaux, le gaz carbonique est conduit dans le bain de sous-acétate, où il précipite du sous-carbonate de plomb, tandis qu'il se forme de l'acétate neutre et un peu

Procédé français ou de Thénard. — Ce procédé consiste à faire réagir un courant d'acide carbonique

d'acide acétique libre. La liqueur séparée du précipité est transvasée dans un bac voisin contenant de la litharge, et le sous-acétate ainsi re-produit est de nouveau mis en œuvre et changé en céruse grâce à l'arrivée de nouvel acide carbonique. Par cette méthode, on obtient un fin précipité de céruse et on évite le broyage, c'est-à-dire la partie la plus dangereuse de la fabrication.

Usages de la céruse. — On sait les usages que les peintres font de la céruse. Elle est comme l'excipient des couleurs avec lesquelles on la broie. L'on a dit les inconvénients de sa fabrication à sec. Le broiement par les peintres à la molette à main, en partant de la céruse sèche, est aussi une cause d'intoxication saturnine. J'ai signalé ailleurs les avantages qu'il y aurait à remplacer cette dangereuse substance par l'oxyde ou l'oxysulfure de zinc.

La céruse est très souvent fraudée avec du sulfate de baryte dit *blanc fixe*. Les blancs appelés *blanc de Venise*, de *Hollande*, de *Hambourg*, en contiennent de la moitié aux deux tiers de leur poids. Le sulfate de baryte reste insoluble lorsqu'on dissout la céruse dans l'acide azotique.

CHROMATE DE PLOMB

Le *plomb rouge* de Sibérie, ou *crocoïse*, est un chromate de plomb naturel PbO, CrO^5 , formé de lames d'un beau rouge hyacinthe appartenant au système monoclinique. La *phaénicite* est un autre chromate ayant la composition $(PbO)^5, 2CrO^5$.

Dans les laboratoires, on obtient le chromate neutre en précipitant les solutions de plomb par du chromate jaune de potassium. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans la potasse qui le transforme, à l'ébullition, en chromate basique rouge.

Le chromate de plomb est employé par les peintres, les fabricants de papier, les indienneurs, les teinturiers en soie, sous le nom de *jaune de chrome*. Il est très vénéneux, produit une anémie profonde, des vomissements, de l'amnésie, et même des phénomènes de délire. Sa couleur, suivant l'état des solutions où il s'est formé, varie du jaune citron à l'orange foncé. La lumière l'altère.

Le *jaune de Cologne* est un mélange de chromate et de sulfate de plomb.

Caractères des sels de plomb.

Les sels de plomb sont incolores lorsque leur acide n'est pas lui-même coloré. Ils sont lourds, d'une saveur astringente et douceâtre. La plupart sont insolubles ou fort peu solubles.

Fondus au chalumeau, sur le charbon, avec du carbonate de sodium, ils laissent un globule de plomb métallique.

L'hydrogène sulfuré les précipite en noir de leurs solutions les plus étendues : ce sulfure est insoluble dans les acides et les sulfures alcalins.

L'acide chlorhydrique et les chlorures précipitent des solutions plombiques moyennement étendues, un chlorure de plomb blanc un peu soluble dans l'eau. Les iodures alcalins donnent un précipité jaune d'or, soluble dans l'eau bouillante.

La potasse précipite des solutions de ces sels de l'hydrate de plomb incolore, soluble dans un excès de réactif. L'acide sulfurique et les sulfates les précipitent en blanc. Ce sulfate est insoluble dans les acides faibles, mais soluble dans quelques sels, tels que les tartrates alcalins. Le chromate de potassium donne un précipité jaune de chromate de plomb.

ACTION VÉNÉNEUSE DU PLOMB ET DE SES COMPOSÉS

Tous les composés plombiques solubles ou insolubles, sont toxiques, et d'autant plus dangereux qu'ils peuvent être assimilés à la fois par la peau et par les muqueuses buccales ou intestinales. Les conditions où l'on absorbe le plomb sont très multipliées. Les effets de ce toxique sont d'ailleurs d'autant plus redoutables, qu'ils sont au début lents, obscurs, insidieux, faciles à confondre avec les symptômes qui se manifestent à la suite d'une foule de causes banales de débilitation. Les gastralgies, l'inappétence, les lentes digestions, les constipations opiniâtres, les coliques sèches passagères, sont les préliminaires de l'intoxication plombique confirmée. Ce n'est souvent qu'après des mois que l'empoisonnement aigu se manifeste et qu'éclatent les signes graves qui permettent au médecin de diagnostiquer la cause de ces troubles restés souvent jusque-là inexplicables. Alors apparaissent la pâleur cachectique de la peau; le liséré plombique bleuâtre des gencives, la fétidité et l'acidité de l'haleine; les coliques avec constipation opiniâtre, rétraction du ventre, hoquets, vomissements bilieux; l'*arthralgie* saturnine siégeant dans les membres et souvent dans les masses musculaires des lombes et du thorax; la *paralysie* qui atteint surtout, et d'abord, les extenseurs de l'avant-bras, mais qui peut envahir les autres muscles, ceux de la langue, du larynx, du thorax; les *troubles de la sensibilité* cutanée; enfin l'*encéphalopathie saturnine* délirante, convulsive ou comateuse, qui le plus souvent précède de peu la mort.

Tel est le tableau de l'intoxication saturnine lente, celle que l'on observe le plus souvent. Quant à l'intoxication aiguë, elle débute par la constriction de la gorge; une douleur brûlante dans la bouche, l'œsophage et l'estomac, douleur bientôt suivie de vomissements blanchâtres, jaunâtres ou sanguinolents, accompagnés de coliques et de diarrhée. La température s'abaisse, les pulsations tombent à 60 et même à 50 par

minute; l'altération, la pâleur des traits, les crampes, les paralysies, l'anesthésie, la stupeur, et la mort, tel est le tableau des phénomènes d'intoxication qui se succèdent rapidement.

Cette intoxication aiguë survenant à la suite de l'absorption d'une dose massive d'un sel de plomb est relativement rare. L'intoxication chronique est au contraire très commune. Nous sommes exposés à absorber le plomb à petites doses dans une foule de circonstances. L'une des plus ordinaires est la cuisson des aliments dans nos vases culinaires souvent étamés à l'étain plombifère; l'on peut dire, en effet, que l'étain fin n'est presque jamais employé à cet usage, et que l'on se sert assez généralement pour l'étamage, au moins dans les campagnes, d'étain contenant de 5 à 10 pour 100 de plomb et plus. Les aliments conservés dans des vases soudés à la soudure des plombiers en boîtes ou conserves de fer-blanc, dans des poteries vernies au plomb ou émaillées, dans des papiers dits *d'étain*, *d'argent*, etc., nous apportent tous les jours des traces ou des doses pondérables de plomb. Je ne cite ici que pour mémoire les vins, cidres, etc., frelatés, *adoucis* ou clarifiés à la litharge, pratique qui tend partout à disparaître, ou mélangés d'eaux de pluie recueillies après avoir coulé sur des toits à lames ou soudures plombifères. Il arrive souvent aussi que les liquides alimentaires acides, vins, vinaigres, etc., sont laissés au contact de vases soudés au plomb, ou mesurés et conservés dans des gobelets d'étain plombifère, comme on le fait dans les hôpitaux civils où la tolérance est de 10 pour 100 de plomb pour les alliages d'étain dont est fabriquée la vaisselle fournie aux malades.

A ces causes journalières d'intoxication il faut ajouter l'usage habituel d'eaux potables ayant séjourné, ou circulé avec l'air, dans des conduites de plomb; de celles aussi qu'on a distillées dans des appareils étamés à l'étain plus ou moins plombifère, comme il arrive souvent en mer; ou qu'on a recueillies dans des citernes après qu'elles ont passé sur des toits ou des terrasses où se rencontrent des pièces métalliques soudées au plomb; enfin, ce qui est plus grave encore, des eaux qu'on a conservées dans des réservoirs peints à la céruse ou au minium.

Signalons aussi l'abus des eaux gazeuses dites de Seltz, très souvent plombifères; la consommation de pâtes et fruits confits enveloppés de papiers ou conservés en boîtes métalliques soudées; enfin les sucreries et bonbons colorés dans quelques cas avec des substances plombeuses.

A toutes ces causes d'intoxication lente et journalière par le plomb, sont venus s'ajouter quelquefois éventuellement l'usage de farines obtenues avec des meules dont les éveillures avaient été bouchées avec du plomb; de pains cuits dans des fours chauffés par la combustion de vieux bois peints à la céruse; de viandes ou aliments grillés sur des

charbons rendus plus combustibles grâce à l'azotate de plomb dont on les imprègne, etc.

Nous ne pouvons citer ici toutes les autres circonstances de la vie dans lesquelles le plomb arrive jusqu'à nous : soies, dentelles, fils chargés de sels plombiques; jouets peints à la céruse, à la mine orange, au chromate de plomb; toiles cirées imitant le linge couvertes d'un épais enduit de céruse et d'oléate de plomb; cuirs vernis au plomb; fards et cosmétiques de toutes sortes riches en sels plombiques très vénéneux. Toutes ces causes, pour ne point être continues, peuvent contribuer à nous faire absorber chaque jour une petite dose de plomb dont les effets se traduisent à la longue, chez ceux qui s'y trouvent plus particulièrement soumis ou spécialement sensibles, par de l'affaiblissement et de l'anémie, sinon par une intoxication saturnine confirmée.

La nomenclature de toutes les industries qui exposent les ouvriers à l'intoxication par le plomb serait trop longue. Nous nous bornerons à citer comme étant les plus exposés, et par ordre décroissant de danger : les ouvriers fabricants de céruse, minium, chromate de plomb; les peintres, ponceurs, mastiqueurs, broyeurs de couleurs; les ouvriers mélangeurs des matières dans les cristalleries et verreries; les graveurs sur verre et cristal; les polisseurs de caractères d'imprimerie, les fondeurs de plomb, les fabricants de potée d'étain; les plombiers, les étameurs, les miroitiers, les doreurs, les typographes, les chaudronniers et chauffeurs, les potiers de terre, les émailleurs, les apprêteurs de poils, etc. Les plus frappés sont ceux que leur mode de travail expose surtout aux *poussières* plombifères sèches qu'ils absorbent par les muqueuses et les poumons; viennent ensuite ceux qui ne reçoivent que par la peau le contact du plomb et de ses préparations (*).

LE THALLIUM

Sir W. Crookes, en examinant au spectroscope, en 1861, les dépôts des chambres à poussières des fabriques d'acide sulfurique où l'on brûle certaines pyrites tellurifères et sélénifères, constata l'apparition d'une belle raie verte appartenant à un élément inconnu; peu après il retira du soufre de Lipari un petit échantillon de ce nouveau corps et le nomma *thallium* à cause de la couleur verte de sa raie caractéristique (θαλλός, rameau vert). Il supposa cet élément de nature métalloïdique. Un an après, M. Lamy retira le thallium des boues des fabriques d'acide sulfurique de Lille et reconnut que le thallium était un métal; il en étudia les principales combinaisons.

(*) On se renseignera plus complètement à ce sujet dans mon ouvrage sur *le Cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie*. Paris, 1885, J.-B. Baillière, éditeur.

Les pyrites où l'on rencontre le thallium en contiennent rarement au delà de un cent-millième, mais beaucoup en donnent des traces; on l'a signalé dans le zinc et la calamine de Theux, les pyrites de Namur, d'Alais, dans certains échantillons de bioxyde de manganèse, et surtout dans la *crookerite*, séléniure d'argent, de cuivre et de thallium qui contient de 16 à 18 pour 100 de ce dernier métal.

Pour l'extraire, les dépôts et boues des chambres de plomb, mélangées d'un excès d'acide sulfurique, sont chauffées d'abord pour convertir le chlorure thallique peu soluble en sulfate soluble; les matières sont reprises par l'eau, et la liqueur précipitée par l'acide chlorhydrique. Le chlorure thalleux peu soluble se dépose; on le recueille, et on le traite par l'acide sulfurique qui donne du sulfate thalleux soluble. Celui-ci, traité par le zinc ou électrolysé, fournit le métal nouveau.

Par ses propriétés physiques, le thallium se rapproche beaucoup du plomb. Il est plus mou que lui. Brillant lorsqu'il est récemment coupé, il se ternit ensuite et devient jaune et noir. Sa densité est de 11,86. Il fond à 290 degrés et peut être distillé dans l'hydrogène.

Son spectre est caractérisé par la belle raie verte $\lambda = 534,9$. Son poids atomique est égal à 204.

Le thallium est fort oxydable et se recouvre à l'air d'une couche noire de peroxyde Tl^2O^2 . Il décompose l'eau en présence des acides, surtout de l'acide sulfurique, et dégage de l'hydrogène. Il s'empare avec avidité de l'oxygène que l'eau tient en dissolution et forme ainsi un hydrate de protoxyde $Tl^2O \cdot 2H^2O$, substance jaune, analogue à la potasse ou à la baryte hydratées, très soluble dans l'eau qu'il rend alcaline. Cet oxyde Tl^2O fournit les sels ordinaires du thallium; le peroxyde ne donne que des sels instables. La plupart des sels de thallium sont isomorphes avec ceux de potassium. Ils sont très vénéneux.

Le *carbonate* $CO^2 \cdot Tl^2O$ est soluble dans 25 fois son poids d'eau à 15 degrés. Il est d'un gris jaunâtre clair. Sa solution est très alcaline, sa saveur caustique. Le *perchlorate* ClO^4Tl est isomorphe avec celui de potassium. Le *phosphate* trithalleux PO^4Tl^3 est fort peu soluble; le sulfate neutre SO^4Tl^2 cristallise en prismes clinorhombiques, solubles. Il donne, comme les sulfates alcalins, des aluns avec les sulfates de sesquioxyde. Le protochlorure $TlCl$ forme un précipité blanc cailleboté à peine soluble dans l'ammoniaque. Le *protoiodure* est jaune verdâtre ou orangé, très analogue à celui de plomb. On connaît un *trichlorure* $TlCl^3$ jaune et déliquescent que le chlore forme en s'unissant au chlorure $TlCl$. Il est en partie décomposé par l'eau qui donne du peroxyde hydraté et de l'acide chlorhydrique. Enfin le protosulfure Tl^2S est noir et tout à fait insoluble dans l'eau

QUARANTE ET UNIÈME LEÇON

LE CUIVRE

Les métaux qui composent notre VII^e Famille : *cuivre, mercure, argent*, ne s'oxydent pas aux dépens de l'eau, ni à chaud, ni en présence des acides étendus, mais ils sont encore aptes à emprunter l'oxygène aux corps, tels que l'acide nitrique ou sulfurique, qui en sont très riches. Au point de vue de leurs oxydes et de leurs sels, ces métaux doivent être divisés en deux groupes. Le premier comprend le *cuivre* et le *mercure*, métaux bivalents dont les oxydes ne sont que partiellement réduits ou difficilement réductibles par la chaleur. Leurs sels, acides au goût et au tournesol, forment deux séries parallèles : les sels d'oxydure, R^2O , et ceux d'oxydes, RO . Le second groupe ne comprend que *l'argent*, métal monovalent dont l'oxyde est facile à décomposer à chaud et qui donne des sels neutres au papier.

LE CUIVRE

De tous les métaux usuels le cuivre est, après le fer, le plus répandu. On le rencontre dans les roches anciennes à côté du fer et du plomb. Il existe dans le sol et dans les végétaux qu'il nourrit, et passe par eux, en petite quantité, dans beaucoup de nos aliments et dans notre organisme. Fort différent du fer, à peu près inaltérable à l'air, le cuivre se rencontre à l'état natif. On l'a signalé en grandes masses métalliques au Chili et au Canada. Ses minerais oxydés se réduisent avec facilité par le charbon. On comprend donc que le cuivre ait été connu et utilisé depuis la plus haute antiquité. Les Égyptiens le possédaient trois à quatre mille ans avant notre ère et le nommaient *chomt*. Il entrait dans la composition de *l'airain*, le $\chiάλκος$ des Grecs, *l'æs* des Romains. Ils l'alliaient à l'étain, au zinc, et quelquefois à l'argent et à l'or (*airain de Corinthe*). Les peuples venus de l'Orient fabriquèrent avec le cuivre d'abord, puis avec l'airain, leurs statues de dieux, leurs armes, les soes de charrue qui leur servirent à subjuguier les hommes de l'âge de pierre et à conquérir la terre. Son nom actuel de cuivre, *cuprum*, vient de celui de l'île de *Chypre* (*Cypris* signifie *Vénus* ou *floraison*), où les Grecs eurent longtemps leurs principales mines de cuivre.

MÉTALLURGIE DU CUIVRE

Les minerais oxydés du cuivre sont : le *cuivre oxydulé* Cu^2O qu'on trouve en amas ou cristaux cubiques, en divers lieux, dans l'Amérique

du Sud, dans l'Oural, etc., et les deux hydrocarbonates, la *malachite* $(\text{CuO})^2\text{CO}^2, \text{H}^2\text{O}$ et l'*azurite* $3\text{CuO}, 2\text{CO}^2, \text{H}^2\text{O}$. Le premier est une belle substance verte abondante en Sibérie et dans l'Amérique du Sud. L'*aurichalcite*, est un hydrocarbonate de cuivre et de zinc exploité par les anciens qui en faisaient un bronze couleur d'or ou *aurichalque*.

Mais de tous les minerais de cuivre, le plus abondant est le *cuivre pyriteux* ou sulfure de cuivre (fig. 229), qui comprend des espèces très pures, telles que le *chalcosine* Cu^2S et des sulfures doubles de cuivre et de fer, comme la *chalcopyrite* Cu^2FeS^2 , le *cuivre panaché* ou *philipsite*, etc., répondant aux formules $(\text{Cu}^2\text{S})^2\text{Fe}^2\text{S}^2$ et $(\text{Cu}^2\text{S})^n\text{FeS}$, minéraux dans lesquels le cuivre peut varier de 56 à 70 et le fer de 15 à 7 pour 100.

A côté de ces sulfures, mentionnons les *cuivres gris tétraédriques* (le *Falherz* des Allemands), tantôt antimonial constituant alors la *panabase*, $4\text{CuSbS}^2 + 3\text{Cu}^2\text{S}, 2\text{ZnS}$, tantôt arsenical $4\text{CuAsS}^2, 5\text{Cu}^2\text{S}$, minerais souvent argentifères et exploités comme tels.

Il faut citer aussi le *cuivre natif* qu'on rencontre à l'état de masses filiformes réticulées ou en plaques pesant plusieurs centaines de tonnes, dans les mines de l'Oural, au Chili, au Pérou, ou sur les bords du *lac Supérieur*, dans l'Amérique du Nord.

Quelle que soit la variété des minerais de cuivre, le principe d'où dérive la métallurgie de ce métal est toujours le même : ramener le minerai à l'état d'oxyde et réduire celui-ci par le charbon. L'application n'offre de difficultés que pour les *cuivres pyriteux* et les *cuivres gris*.

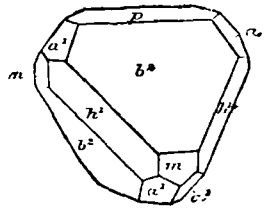


Fig. 229. — Pyrite de cuivre.

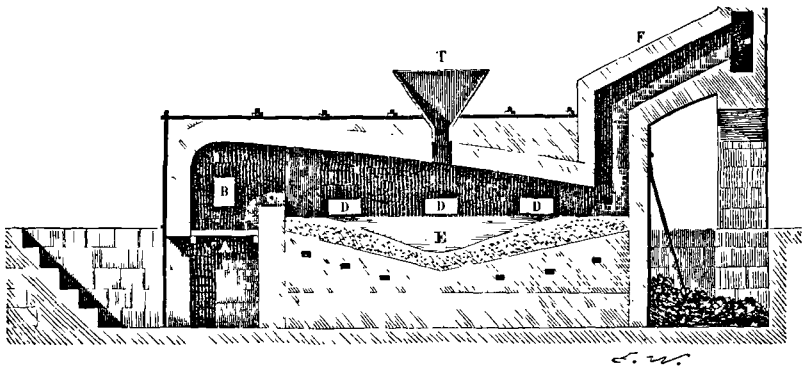


Fig. 230. — Four Gallois pour mattes cuivreuses.

Pour extraire le cuivre de ces derniers minerais, on les soumet au grilage soit en tas, soit dans des fours spéciaux (fig. 230, *four Gallois*), après

les avoir mêlés avec de la pyrite de fer, ou bien avec des minerais oxydés de cuivre lorsqu'on en a. Sous l'influence de l'air ou de l'oxygène apporté par les oxydes, la majeure partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine brûle; il se fait ainsi des sous-sulfates de cuivre mélangés d'oxyde, d'un restant de sulfures de cuivre et de fer, et d'un peu de gangue rocheuse. On fond le tout dans des fours à réverbère au-dessous d'une couche de charbon et de fondant approprié; les terres et l'oxyde de fer se vitrifient, tandis que le cuivre réduit, s'unissant aux sulfures qui restent ou qui proviennent des sulfates, donne une sorte d'oxysulfure fusible qui coule vers les parties déclives du four.

Cette substance, qu'on nomme *matte bronze* ou *matte blanche*, contient encore, suivant sa couleur, de 30 à 20 pour 100 de soufre, un peu d'arsenic, d'antimoine, de fer, d'étain, etc. On la soumet dans des fours à plusieurs *grillages* ou *rôtissages*. Le contact de l'air chaud produit de l'oxydure qui, réagissant ensuite sur les sulfures et arsénifères de la matte, oxyde ces corps, tandis que les acides sulfureux et arsénieux qui se dégagent brassent la masse et la rendent poreuse après refroidissement. Un second et un troisième rôtissage, enfin une fusion avec du charbon et de la silice, réduisent l'oxyde de cuivre et en séparent celui de fer qui passe dans les scories. Il reste une *matte régule*, ou *cuivre noir*, contenant environ 95 pour 100 de cuivre, avec un peu d'oxygène, de soufre et de fer.

Pour affiner ce cuivre, on le fond sur la sole d'un four à réverbère, au-dessous d'une couche de charbon ou de menu de houille maigre, et l'on hâte la réduction en brassant le bain avec une perche de bois vert. Lorsqu'une prise d'essai fournit un métal à texture soyeuse et de couleur rosée, l'affinage est suffisant : on coule le métal fondu dans des moules.

Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se trouve concentré dans le cuivre noir au cours des précédentes opérations. Pour l'en extraire, on fond ce cuivre noir avec 10 à 15 pour 100 de plomb, et l'on refroidit brusquement l'alliage en le coulant dans des lingotières discoïdes. Ces disques, soumis ensuite à une température suffisamment élevée, laissent s'écouler par liquation le plomb qui entraîne tout l'argent. On en sépare ensuite ce dernier métal par la coupellation. (Voir p. 585 et 625.)

On nomme *cuivre de ciment* le cuivre précipité de ses solutions par le fer ou la fonte. C'est en cet état que l'on extrait le cuivre des minerais lessivés après grillage, ou des eaux qui s'écoulent des mines de cuivre.

Cuivre métallique. — Pour obtenir le cuivre pur, on le précipite par le fer de son sulfate purifié; ou bien on le réduit de son oxydure par l'hydrogène. On le refond sous une couche de borax.

C'est un métal cristallisable en cubes, rouge rosé, susceptible d'un fort

beau poli; très ductile, très malléable, très tenace lorsqu'il est pur. On peut le réduire en feuilles assez minces pour qu'elles laissent passer une lumière verdâtre. Le cuivre est bon conducteur de la chaleur, il l'est six fois plus de l'électricité que le fer. Sa densité est de 8,91. Il fond vers 1250 degrés et se dilate en se solidifiant. Il se volatilise à haute température en communiquant à la flamme une belle couleur verte à raies caractéristiques.

Le cuivre acquiert par le frottement une odeur et une saveur spéciales, désagréables, qu'il communique à la main et même aux objets qui sont restés à son contact, à l'eau par exemple.

A froid, il se conserve intact dans l'air sec, mais il s'oxyde rapidement à chaud. Dans l'air humide, il se recouvre lentement d'une couche de carbonate basique vert, qui porte le nom de *vert-de-gris*. La présence dans l'air de traces d'acides, fût-ce d'acide acétique ou carbonique, accélère beaucoup son oxydation et sa salification. Le cuivre n'est pour ainsi dire pas attaqué à la température ordinaire par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus ou concentrés; mais à chaud, l'acide sulfurique donne avec lui de l'acide sulfureux et un sulfate; l'acide chlorhydrique dégage un peu d'hydrogène et laisse du protochlorure Cu^2Cl^2 . Le cuivre décompose lentement l'hydrogène sulfuré. Avec l'acide azotique, même assez étendu, il donne du bioxyde d'azote et un azotate. Il détruit l'ammoniaque à chaud et laisse à 250 degrés l'azoture $(\text{Cu}^2)^5\text{Az}^2$ qui à 360° dégage de l'azote et de l'hydrogène.

L'oxydation du cuivre en présence de l'air et de l'ammoniaque est des plus énergiques, il se fait de l'oxyde de cuivre ammoniacal mêlé de nitrite. On y reviendra plus loin.

Les alliages de cuivre les plus usuels sont le *laiton* et le *bronze*. (Voir p. 383.) Le bronze, alliage de cuivre et d'étain, se fait dans les proportions les plus variées. L'alliage SnCu cristallise en grandes lames fusibles à 400 degrés. L'alliage d'Aich (cuivre = 60. Zinc 38,2, fer 1,8) peut se travailler à froid, il est très résistant et très tenace. L'alliage de cuivre, zinc et nickel sert en Allemagne et en Belgique à faire la monnaie de billon, ainsi qu'à divers autres usages.

Combinaisons du cuivre. — Le cuivre forme deux séries de combinaisons. Métal diatomique, il donne comme la plupart des métaux précédents un chlorure $\overset{\text{Cu}}{\text{Cu}}\text{Cl}^2$, un oxyde $\overset{\text{Cu}}{\text{Cu}}\text{O}$, un sulfure $\overset{\text{Cu}}{\text{Cu}}\text{S}$, un sulfate $\overset{\text{Cu}}{\text{Cu}}(\text{SO}^4)$. Ces combinaisons sont dites *cupriques*, *cuivriques*, ou au *maximum*: ce sont les composés du cuivre les plus habituels. Mais il existe une autre série de combinaisons dans lesquelles un double atome de cuivre remplace l'atome unique des combinaisons précédentes. Dans ces nouveaux composés, le groupement (Cu-Cu) reste diatomique; il donne un

chlorure Cu^2Cl^2 , un oxyde Cu^2O , un sulfure Cu^2S , un sulfate $\text{Cu}^2(\text{SO}^4)$, etc. Ces combinaisons nouvelles sont dites *cuivreuses* ou au *minimum*. Les composés *cuivreux* sont généralement peu solubles, oxydables, instables, peu employés. Nous n'en décrivons que quelques termes.

OXYDES DE CUIVRE

Oxyde cuivreux ou oxydule de cuivre Cu^2O . — Outre les oxydes salifiables de cuivre dont on va parler, on connaît un oxyde Cu^4O (*quadrantoxyde*) et un oxyde salin $(\text{Cu}^2\text{O})^2\text{CuO}$.

On a déjà dit que l'*oxydule* Cu^2O existait en grandes masses dans la nature (*cuprite*). Il forme *en partie* les battitures qui se détachent quand on martelle à l'air le cuivre chauffé au rouge.

On l'obtient anhydre par la calcination de son hydrate. On peut aussi calciner un mélange de chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 et de carbonate de soude, puis épuiser la masse par l'eau qui enlève le sel marin produit, et laisse l'oxydule sous forme d'une poudre rouge.

Ordinairement on prépare cet oxyde à l'état d'hydrate en faisant bouillir de l'acétate de cuivre, ou du tartrate de cuivre, mêlés de soude caustique, avec une solution de glucose. Cet hydrate est rouge, il répond à la formule $(\text{Cu}^2\text{O})^2, \text{H}^2\text{O}$. L'hydrate jaune qu'on obtient en versant de la potasse dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux a pour formule $(\text{Cu}^2\text{O})^4\text{H}^2\text{O}$.

Ces hydrates se dissolvent dans l'ammoniaque en donnant des *oxydes de cuprosammonium* composés incolores, oxydables, et bleuissant à l'air.

Oxyde cuivrique CuO . — Il se forme lorsqu'on chauffe le cuivre à l'air. On l'obtient généralement en calcinant le nitrate ou le carbonate cupriques. C'est un corps noir, insoluble dans l'eau, hygrométrique, cristallisable en tétraèdres. Au rouge vif, il perd de l'oxygène et se transforme en oxyde salin $(\text{Cu}^2\text{O})^2\text{CuO}$.

On obtient l'oxyde cuivrique sous forme d'hydrate gélatineux bleuâtre en précipitant un de ses sels par la potasse. Ce composé se déshydrate en partie et devient noir, même au sein de l'eau, avant 100 degrés. Il est soluble dans l'ammoniaque. Il est réduit, un peu avant le rouge, par le charbon ou l'hydrogène : de là son emploi en analyse organique élémentaire.

Les oxydes de cuivre qu'on obtient en calcinant le sulfate de cuivre avec le carbonate de soude et le cuivre métallique, sont utilisés par l'industrie. L'oxydule communique aux verres une belle couleur rouge sang; l'oxyde cuivrique sert à les colorer en vert. Mélangé à 400 ou 500 fois son poids d'axonge ou de vaseline, ce dernier donne une pommade qu'on ordonne contre les taches de la cornée. On l'emploie aussi à l'intérieur à la dose de 0^{sr},5 par jour comme ténifuge.

SULFURES, SULFARSÉNIURES, SULFANTIMONIURES DE CUIVRE

On a déjà parlé de ces composés à propos des minerais de cuivre, mais on peut les obtenir aussi artificiellement. Le sulfure Cu^2S se prépare par calcination du sulfate de cuivre au rouge blanc.

Il est bon de remarquer ici que les prétendus sulfarséniures de cuivre naturels CuAsS^2 et sulfantimoniure CuSbS^2 pourraient bien n'être que des sulfarsénites $\text{Cu}^2\text{S}, \text{As}^2\text{S}^2$ et sulfantimonites $\text{Cu}^2\text{S}, \text{Sb}^2\text{S}^2$.

CHLORURES, OXYCHLORURES ET IODURE DE CUIVRE

Chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 . — On l'obtient en faisant bouillir un mélange d'acide chlorhydrique, de cuivre en limaille et d'oxyde de cuivre, tant que la solution est colorée, en ayant soin qu'il reste à la fin un excès de cuivre et d'acide libres. La liqueur décantée à l'abri de l'air donne par addition d'eau un précipité blanc et dense de protochlorure Cu^2Cl^2 .

C'est une poudre cristalline, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré d'où elle recristallise en octaèdres fusibles au rouge naissant.

L'hydrogène réduit au rouge le chlorure cuivreux. Il se dissout dans l'ammoniaque. Il attire avidement l'oxygène de l'air et se change en oxychlorure.

Ses solutions absorbent divers gaz non saturés : l'oxyde de carbone, surtout si elles sont acides ; l'hydrogène phosphoré, l'acétylène et autres hydrocarbures non saturés analogues, si elles sont ammoniacales.

Chlorure cuivrique Cu^2Cl^2 . — On le prépare en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou le cuivre métallique dans l'eau régale. Ce chlorure cristallise en prismes rhomboïdaux, de couleur vert bleuâtre, de formule $\text{CuCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Desséché à 200 degrés il jaunit et devient anhydre.

Il s'unit au sel ammoniac, au chlorure de potassium, etc. Il se combine à l'oxyde de cuivre et donne ainsi des oxychlorures. Les *atacamites* sont des oxychlorures naturels hydratés : $\text{CuCl}^2, 3\text{CuO} + 3\text{H}^2\text{O}$ et $6\text{H}^2\text{O}$.

Iodure Cu^2I^2 . — Il se précipite (mêlé d'iode) lorsqu'on ajoute un iodure soluble à un sel cuivrique. Il est insoluble dans l'eau.

SULFATES DE CUIVRE

Le *sulfate cuivreux* est mal connu.

Le *sulfate de cuivre ordinaire* $\text{CuSO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ (on connaît aussi ce sulfate avec 6 et 7 H^2O) est un beau sel, désigné quelquefois sous le nom de *vitriol bleu* ou *couperose bleue*, qu'on utilisait déjà dans l'anti-

quité. On l'obtient généralement par le grillage des minerais sulfurés de cuivre qu'on lessive ensuite à l'eau chaude. Ses cristaux sont mélangés de sulfate de fer et de zinc. Le sulfate cuprique reste aussi comme résidu de l'affinage des matières d'or et d'argent.

Il cristallise en parallépipèdes doublement obliques, transparents, d'un beau bleu, d'une saveur styptique et nauséuse. Ses cristaux s'effleurissent légèrement à l'air sec; ils se changent à 15 degrés en hydrate $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$. A 100 degrés ils ont perdu 4 de leurs 5 molécules d'eau. La dernière molécule ne se dégage qu'à 230 degrés. Le sel est alors devenu incolore mais il bleuit de nouveau sous l'influence de l'eau dont il est avide. Au rouge, il se décompose en acide sulfureux, sulfurique et oxysulfure de cuivre.

100 parties d'eau dissolvent, à 19 degrés, 36 parties de sulfate de cuivre hydraté; à 50 degrés, 88 parties; à 104 degrés, 213 parties.

Ce sel ne se dissout pas dans l'alcool.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de la potasse à une solution de sulfate de cuivre, il se fait divers composés basiques peu solubles. La *brochantite* est un sulfate quadribasique naturel répondant à la formule $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{CuO} + 3\text{H}^2\text{O}$ et $4\text{H}^2\text{O}$.

On connaît aussi des sulfates doubles, tels que $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{SO}^4\text{K}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, ou bien $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{SO}^4\text{Mg}, 5\text{H}^2\text{O}$ et $7\text{H}^2\text{O}$, sulfates où le fer et le zinc peuvent remplacer le magnésium.

Le sulfate de cuivre dissous dans l'eau et traité par un excès d'ammoniaque donne d'abord un précipité puis une solution couleur bleu céleste de sulfate de cuivre tétrammonié $\text{SO}^4, \text{Cu}, 4\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$ que l'on sépare de la liqueur en ajoutant de l'alcool concentré. Ce sel est employé en médecine dans les maladies nerveuses. Il porte le nom de *Pierre divine*.

Il existe un grand nombre d'autres sulfates de cupricum et de cuprosum ammoniacaux semblables au précédent.

Le sulfate de cuivre est employé, mélangé de sulfate de fer, comme base de la teinture en noir, violet ou marron, sur laine et sur soie. En agriculture on s'en sert pour *chauler* les grains, c'est-à-dire les mettre à l'abri des parasites. Il entre dans la préparation du *magistral* pour le traitement des minerais d'argent par amalgamation. (Voir p. 624.) Il est utilisé pour la préparation de *cendres bleues*, ou *vert de montagne artificiel*, employé dans la fabrication des tapisseries de papier. Il sert à azurer les papiers, à préparer le vert de Scheele. On l'emploie surtout, mélangé à la chaux, à combattre, par aspersion sur les feuilles, le mildew, l'un des plus redoutables champignons parasites de la vigne, et à protéger contre d'autres maladies dues à des moisissures, les pommes de terre et les betteraves.

En médecine, on utilise ses propriétés émétiques : on l'ordonne à la dose de 25 à 30 centigrammes. Dans le cas de croup confirmé, on administre quelquefois aux enfants 1 à 2 centigrammes de ce sel toutes les 10 minutes jusqu'à l'expulsion des fausses membranes. On l'a préconisé à doses faibles et répétées dans les maladies nerveuses, la chorée, l'épilepsie. Il sert aussi, pour l'usage externe, en lotions, pommades, collyres, etc., astringents, résolutifs ou caustiques.

Le sulfate de cuivre est un désinfectant très puissant et à bon marché. Dans les cas de choléra, de typhus ou autres maladies épidémiques, il est bon de laisser les linges souillés tremper dans la chambre même du malade, avant tout lavage, dans une solution tiède contenant 40 grammes de sulfate de cuivre par litre.

CARBONATES — ARSÉNITES DE CUIVRE

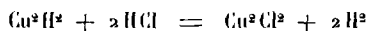
On a donné plus haut la composition des hydrocarbonates de cuivre naturels : la *malachite* et l'*azurite*. En ajoutant une solution de carbonate alcalin à du sulfate de cuivre on obtient un carbonate avec excès de base. Le *bleu de montagne* et le *vert minéral* sont des carbonates basiques aussi bien que le *vert-de gris* des ustensiles et statues de bronze.

L'*arsénite de cuivre* ou *vert de Scheele* s'obtient en précipitant le sulfate cuprique par de l'arsénite de potasse. C'est une poudre jaune clair dont on se sert souvent, encore aujourd'hui, pour colorer les tentures et papiers; quelquefois même on l'a rencontré dans les bonbons. Il est fort dangereux. Les verts industriels qui portent les noms de *vert de Suède*, *vert de Suisse*, *vert perroquet*, *vert minéral*, sont des arsénites de cuivre.

HYDRURE DE CUIVRE

Ce corps fut découvert par Würtz en 1845. Il l'obtint en chauffant légèrement le sulfate de cuivre en solution concentrée avec de l'acide hypophosphoreux. L'hydrure se précipite sous forme d'une poudre brun kermès qu'on filtre et lave à l'eau désaérée.

C'est un corps pulvérulent, brun, répondant à la formule Cu^2H^2 , décomposable déjà vers 55° . Traitée par l'acide chlorhydrique, même à froid, il dégage aussitôt l'hydrogène de cet acide en même temps que le sien :



C'est un exemple de l'un de ces hydrures métalliques nombreux, véritables alliages instables qui mériteraient une étude approfondie.

Caractères des sels de cuivre.

Sels cuivreux ou de cuprosum (Cu^2)". — Ces sels incolores, généralement insolubles, sauf dans les liqueurs acidifiées, deviennent bruns puis bleus en s'oxydant à l'air. La potasse y détermine un précipité orange, l'ammoniaque un précipité jaune orange, soluble dans un excès de réactif, bleuissant à l'air. Les sels cuivreux sont réduits au rouge par l'hydrogène.

Sels cuivriques ou de cupricum Cu^1 . — Ils sont bleus ou verts. La potasse en précipite un hydrate bleuâtre gélatineux, qui devient anhydre, noir et pulvérulent à l'ébullition. En présence de l'ammoniaque ces sels donnent une coloration bleu céleste intense. L'hydrogène sulfuré les précipite même en liqueur acide; le sulfure de cuivre hydraté noir qui se forme ne se dissout que dans les acides concentrés. Il est un peu soluble dans le sulfure d'ammonium.

Une lame de fer bien décapée, plongée dans la solution d'un sel de cuivre, précipite à sa surface une pellicule rouge de cuivre métallique; dans le sel ainsi décomposé le fer se substitue au cuivre.

Action thérapeutique des sels de cuivre. — On a dit qu'on les ordonne quelquefois pour provoquer les vomissements ($0^{\text{gr}},05$ à $0^{\text{gr}},10$). D'après le D^r Price, les préparations de cuivre seraient des antisyphilitiques assez remarquables, surtout contre les accidents secondaires (doses $0^{\text{gr}},001$ à $0^{\text{gr}},006$ par jour).

Les sels de cuivre solubles ou insolubles étant émétiques, peuvent être qualifiés de vénéneux; toutefois le cuivre existe dans un très grand nombre de matières alimentaires journalièrement consommées par l'homme et les animaux.

LE CUIVRE DANS NOS ALIMENTS USUELS

Déjà au commencement de ce siècle, Berzelius, Vauquelin, Meissner avaient entrevu l'existence du cuivre dans quelques végétaux. Mais c'est à Sarzeau que nous devons les premiers dosages de cuivre dans les plantes, et la généralisation de ces remarques⁽¹⁾. En 1838 Devergie établit l'existence du cuivre dans les organes de l'homme et des animaux, résultat que confirmèrent les recherches de Millon, Lassaigne, et plus tard celles de Cloez, Commaille, etc.

Notre alimentation habituelle nous fournit tous les jours une certaine dose de cuivre. Voici quelques nombres à cet égard :

⁽¹⁾ Voir MEISSNER, *Ann. de chim. et de phys.*, t. IV, p. 406, et SARZEAU, *Journ. de pharm.*, XVI, p. 7.

Poids en milligrammes du cuivre métallique contenu dans 1 kilogramme de matières fraîches.

Nature de la substance.	Cuivre en milligrammes.	Nature de la substance.	Cuivre en milligrammes.
Froment.	5 à 10	Sang de bœuf.	0,7
Pain de froment.	5,5 à 4,4	Cacao maragnan.	40
Farine de seigle.	1,5 à 4	Cacao caraque.	9,0 à 13
Riz.	1,6 à 6	Pellicules de l'amande de maragnan.	225
Orge	10,8	Chocolat de luxe	5,5 à 30
Avoine	8,4	Chocolat commun.	125
Pomme de terre	1,8 à 2,8	Café	6 à 14
Fécule de pomme de terre.	0,8	Vin ordinaire à Paris.	2,7 à 4,5
Haricots secs.	11	Petits pois reverdis au sulfate de cuivre	11 à 210
Haricots verts	2,2	Haricots verts reverdis au cuivre.	49 à 99
Lentilles.	6,8		
Lait.	traces.		
Chair de bœuf	1,0		

On le voit, le cuivre existe en quantité appréciable, quelquefois à doses assez notables, dans la majeure partie de nos aliments journaliers. Ce résultat ne doit pas nous surprendre si nous songeons que ce métal est diffusé dans la plupart des terrains et des roches sédimentaires d'où l'extrait les végétaux qui le passent eux-mêmes aux herbivores. Aussi a-t-on signalé le cuivre dans la chair et le sang de l'homme, du cheval, du bœuf, du chevreuil, de l'ours, du chacal, des oiseaux, des poissons, des reptiles, des insectes, etc.

Il est une autre voie par laquelle l'homme civilisé absorbe ce métal. Les vaisseaux de cuivre mal étamés ou non étamés, les vases et ustensiles de laiton, maillechort, etc., dont nous nous servons journellement dans nos ménages, sont attaqués par les matières alimentaires, surtout salées ou acides. Le vin, la bière, le cidre, les corrodent légèrement même à froid. Par des calculs divers qu'il serait trop long de rapporter ici, j'ai montré qu'un adulte absorbait tous les jours en moyenne de 0^m^{gr},95 à 7 milligrammes de cuivre, mais cette dose peut quintupler, et cela, comme nous allons le voir, sans inconvénient appréciable pour la santé. Aussi peut-on affirmer que le cuivre est devenu à peu près normal dans le sang et le foie de l'homme sans qu'il y ait pour lui de dommage appréciable.

ACTION ÉMÉTIQUE ET TOXIQUE DU CUIVRE

Le cuivre est-il toxique à faibles doses répétées? Les préparations de cuivre solubles ou insolubles prises à la dose de 10 à 50 centigrammes sont violemment émétiques; on peut donc les qualifier de vénéneuses.

Toutefois, contrairement à ce qu'on affirmait sans preuves suffisantes il y a peu d'années, l'empoisonnement suivi de mort par absorption de ces composés est d'une extrême rareté. Les très petites doses, même renouvelées, ne produisent aucun effet sensible. A doses un peu plus élevées, la saveur fort désagréable des sels de cuivre est facile à reconnaître, et empêche que le poison passe inaperçu; après quelques vomissements et quelquefois sans vomissements, l'estomac arrive à la tolérance, même si l'on administre des quantités croissantes de sels de cuivre. Cinq à dix centigrammes suffisent au début pour amener les vomissements; plus tard il faut dépasser la dose de 20 à 40 centigrammes : encore ces accidents n'ont-ils aucune suite et la tolérance finit-elle par s'établir. A doses plus fortes ou massives, la majeure partie du poison est rejetée, grâce à ses propriétés émétiques, et le sujet se rétablit le plus souvent. Quelquefois cependant il succombe, non pas tant à des phénomènes d'intoxication généralisée qu'aux suites d'une violente inflammation locale du tube digestif. Dans ces cas, au bout d'une ou deux heures, se manifestent de l'anxiété, de la céphalalgie; la bouche est le siège d'une saveur nauséuse, la gorge est sèche, les crachements presque continuels; ils s'accompagnent de vomissements verdâtres, de crampes, d'un état cholériforme avec refroidissement, petitesse du pouls, lipotymies et mort. Telle est la marche de l'empoisonnement aigu par le cuivre. Mais ces symptômes ne s'observent pour ainsi dire que dans les cas de suicide ou de grave inadvertance. Il serait d'ailleurs impossible, soit à cause de la couleur des sels de cuivre, soit à cause de leur goût nauséabond, de faire avaler les doses qui déterminent ces redoutables accidents sans que la victime s'en aperçût.

A la Salpêtrière on a donné aux épileptiques de 43 à 124 grammes de sulfate ammoniaco-cuprique dans une période totale de cent vingt-deux à trois cent soixante-cinq jours consécutifs. A cette dose moyenne et journalière de 35 centigrammes de ce sel, il n'a été constaté que des accidents insignifiants. Chez l'une de ces malades, morte d'accident, on trouva 228 milligrammes de cuivre dans le foie. C'est surtout le D^r Galippe qui a montré qu'on pouvait faire ingérer durant des mois aux animaux les sels de cuivre les plus divers, solubles ou insolubles, à des doses variant de 50 centigrammes à 1 gramme et plus par jour, sans qu'il en résultât d'accidents mortels. Tous les animaux ont survécu; plusieurs même avaient pris de l'embonpoint. Comme confirmation sur l'homme, M. Galippe a montré, par une expérience continuée pendant plus d'une année sur lui et sur les membres de sa famille, qu'on peut impunément consommer des aliments acides ou gras, cuits et refroidis dans des casseroles de cuivre, verdies par un commencement de dissolution des sels cupriques formés au cours de la préparation,

sans qu'il s'ensuivît le moindre accident. J'ai vérifié moi-même en partie ces résultats, et, à Bruxelles, M. Dumoulin les a confirmés aussi.

On voit ce qu'il faut penser de la prétendue colique des ouvriers en cuivre. Cette colique n'existe point, ou du moins les accidents observés paraissent, d'après leur appareil symptomatique, devoir être attribués au plomb des étamages et des alliages de cuivre maniés par les ouvriers. A plus forte raison doit-on mettre en doute les empoisonnements criminels qui auraient été occasionnés par des sels de cuivre administrés à doses petites mais répétées; quant aux doses élevées, nous venons de voir qu'il est impossible de faire absorber des quantités de sels de cuivre rapidement dangereuses sans que la victime en soit avertie par le goût et la vue.

Si les sels de cuivre solubles avaient été donnés en assez fortes masses, absorbés volontairement ou par mégarde, il faudrait administrer au malade de l'eau albumineuse, du lait, du fer réduit par l'hydrogène, substances aptes à coaguler le sel cuprique ou à précipiter le métal.

La recherche du cuivre se fait par la méthode exposée p. 438 pour la recherche toxicologique des métaux. Observons seulement que, pour le cuivre en particulier, lors de la calcination du charbon organique, l'on ne doit jamais dépasser le rouge sombre si l'on ne veut perdre une quantité notable du métal à doser ou à caractériser.

QUARANTE-DEUXIÈME LEÇON

LE MERCURE

L'éclat métallique, la faible altérabilité et la liquidité du mercure qu'on rencontre quelquefois à l'état natif, ont fait distinguer ce métal dès l'antiquité. On n'ignorait pas ses propriétés vénéneuses. Les anciens s'en servaient dans la dorure de l'argent et du cuivre, pour extraire l'or des cendres des bijoutiers, préparer le cinabre, etc.; le nom d'*hydrargyre* ou *argent* liquide lui vient des Grecs. La médecine l'employa d'abord dans le traitement des maladies de la peau, et c'est sous cette forme qu'il est entré dans la thérapeutique européenne, en particulier, grâce aux travaux de l'École de Montpellier. Paracelse fit usage des mercuriaux le premier peut-être, contre les maladies vénériennes.

Le mercure se rencontre, à l'état natif, disséminé dans les gisements de cinabre ou sulfure de mercure et même dans quelques terrains qui ne contiennent pas ce minerai, de tous le plus important. Le cinabre HgS se rencontre en filons ou en amas dans les schistes des terrains de tran-

sition ou dans les calcaires des terrains secondaires superposés au terrain houiller. Ses principaux gisements sont ceux d'Idria en Carniole, d'Almaden en Espagne, du Pérou, du Mexique, de San-Joé en Californie, de la Chine et du Japon. Le calomel natif Hg^2Cl^2 est beaucoup plus rare. On le trouve à côté de *cuivre gris* dans quelques filons.

Extraction du mercure. — Les mines d'Almaden, les plus riches de l'Europe, fournissent du mercure depuis l'antiquité. Le procédé d'extraction est fort simple. Le minerai est chargé sur une grille au-dessous de laquelle brûle un feu de bois. Les gaz de la combustion s'échappent par une cheminée latérale. La matière s'oxyde, son soufre passe à l'état d'acide sulfureux tandis que le mercure se dégage avec les vapeurs sulfureuses et vient se condenser dans une série d'allonges de terre emboîtées les unes à la suite des autres, et qui portent le nom d'*aludels*. A Idria, le procédé d'extraction repose sur le même principe, mais la condensation du métal est mieux assurée et depuis quelques années, le four est à marche continue (fig. 231). Le minerai est intro-

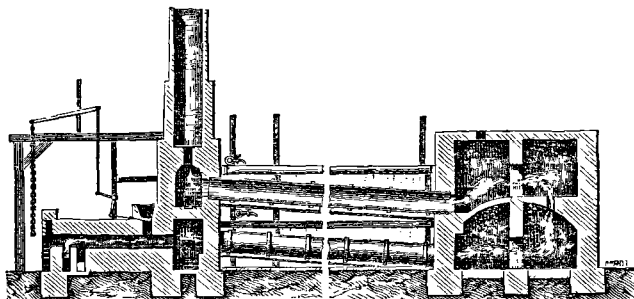
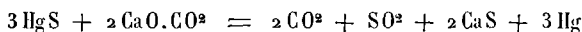


Fig. 231. — Nouveaux fours d'Idria pour la réduction du cinabre et la production du mercure.

duit par une trémie dans un four très surbaissé où il est grillé, les vapeurs arrivent dans un long cylindre de fonte incliné qui les conduit dans quatre chambres en maçonnerie superposées où elles se condensent. De la dernière elles passent dans la cheminée en traversant un nouveau cylindre de fer incliné et refroidi par un courant d'eau.

Dans d'autres localités enfin, en particulier dans le duché des *Deux-Ponts*, on réduit le cinabre par le fer ou la chaux. Le minerai, mélangé d'une gangue calcaire, est distillé dans des tubes de fonte. La réaction suivante met le métal en liberté :



On purifie le mercure en le filtrant sous pression à travers de fortes toiles ou dans des peaux de chamois, ou en le distillant. Dans les laboratoires cette distillation se fait généralement en chauffant dans un four-

neau E (fig. 232) le mercure contenu dans les bouteilles en fer forgé C qui servent généralement à transporter ce métal. On les munit d'un

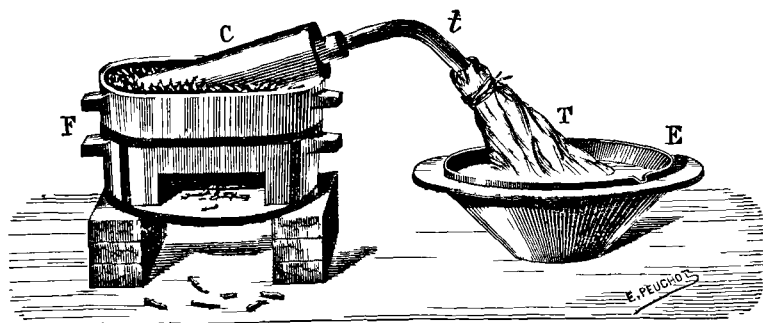


Fig. 252. — Purification du mercure par distillation.

court goulot fait d'un bout de canon de fusil vissé et tordu, dont l'extrémité entourée d'un linge mouillé T trempe dans une terrine pleine d'eau où se condense le mercure.

On obtient une purification suffisante en faisant passer plusieurs jours à travers le mercure un vif courant d'air. Seul l'argent reste combiné. On peut obtenir aussi du mercure à peu près pur en laissant quelques jours celui que fournit le commerce en contact avec un peu d'acide nitrique étendu de deux volumes d'eau. Cet acide oxyde les métaux étrangers; il suffit ensuite de laver et sécher le métal pour qu'il soit propre à la fabrication des thermomètres, baromètres, aux usages des laboratoires, etc.

Propriétés du mercure métallique. — Le mercure est un liquide blanc d'argent; sa surface, lorsqu'il est bien pur, forme un miroir parfait difficile à ternir. Il ne mouille pas les corps, si ce n'est quelques métaux auxquels il s'allie: cuivre, or, argent, zinc, plomb, étain, métaux alcalins, etc.

La densité du mercure liquide est de 13,596 à 0 degré. Entre 0° et 100 degrés son coefficient de dilatation $\frac{1}{5550}$ est sensiblement constant. C'est le moins conducteur des métaux pour la chaleur. Il se solidifie à $-39^{\circ},4$; sa densité s'accroît alors tout à coup et devient égale à 14,391. A l'état solide il se moule et se martelle aisément. Le mercure émet des vapeurs à toute température. Sa tension en millimètres de mercure, est à 0°, de 0^{mm},02; à 20°, de 0^{mm},037; à 100°, de 0^{mm},746; à 200°, de 19^{mm},9; à 357°, de 760 millimètres. C'est la température à laquelle il bout d'après V. Regnault. La densité de vapeur du mercure est de 6,979. Elle répond à un seul atome par molécule.

M. Boussingault, et après lui M. Merget, ont montré que le mercure émet des vapeurs sensibles même aux plus basses températures. Une feuille d'or laissée au-dessus d'un bain de mercure qu'elle ne touche pas, ne tarde pas à s'amalgamer; une plante meurt sous une cloche qui contient un peu de mercure; des papiers trempés dans des solutions faibles de chlorure d'or, de platine, de palladium ou de nitrate d'argent ammoniacal surtout, exposés dans un atelier de miroitier ou d'amalgameur, brunissent ou noircissent en quelques secondes grâce à l'amalgame ou dépôt métallique qui se fait à leur surface⁽¹⁾. M. Merget a démontré que le mercure se diffuse à toutes températures, même à l'état solide, jusqu'à une distance de 1700 mètres dans les espace ouverts, et alors même qu'il est combiné à l'état d'amalgame à la surface des métaux. Il suffit d'un séjour de quelques heures dans un atelier où l'on emploie ce métal, pour que la main placée sur un papier sensibilisé à l'aide d'un sel d'iridium laisse un dessin noir dû à la réduction du métal par le mercure déposé sur la peau. Cette vapeur traverse les cloisons et l'eau elle-même. Boussingault pense que les fâcheux effets du mercure diffusé dans l'atmosphère sont enrayés par la présence du soufre en poudre.

Lorsqu'il est pur, le mercure se divise en gouttelettes brillantes et arrondies; sali par des métaux, il devient légèrement oxydable à l'air et *fait la queue*, c'est-à-dire qu'il se répand en gouttes grisâtres allongées.

Chauffé à l'air vers 330 degrés, il absorbe lentement l'oxygène et se transforme en oxyde HgO. Il bout à 357°. Vers 450 degrés, son oxyde se décompose en mercure et oxygène. On connaît à cet égard les célèbres expériences de Priestley et de Lavoisier (*Voyez* p. 54 et 219).

Le mercure s'unit directement, à chaud ou à froid, au chlore, au brome, à l'iode, au soufre.

Il ne décompose l'eau à aucune température. L'acide sulfurique concentré ne l'attaque qu'à chaud; l'acide chlorhydrique commence à se décomposer lentement à son contact vers 360 degrés (*Berthelot*); l'acide iodhydrique est détruit à froid; l'hydrogène sulfuré à 100 degrés. L'acide nitrique moyennement concentré donne avec ce métal, même à froid, des azotates mercureux et mercurique.

Il existe quelques amalgames intéressants : celui qu'on fait avec : *alliage de Darcet*, 2 parties, *mercure*, 1 p., étendu avec de l'or mussif sur les coussins des machines électriques, donne de belles étincelles. L'*alliage de bismuth*, 1 partie, *mercure*, 4 p., permet d'étamer les ballons de verre. L'*alliage étain*, 4 parties, *mercure*, 1 p., constitue le *tain* des glaces. L'amalgame des dentistes se prépare en dissolvant le mercure

(1) Quand il s'agit de traces très faibles, il faut prendre le papier au chlorure de palladium additionné d'un peu de chlorure de calcium, papier que la lumière n'altère pas. Voir à ce sujet MERCURE, par MERMET. Bordeaux, 1894.

dans l'acide sulfurique chaud et triturant avec du cuivre en poudre et de l'eau à 60 degrés. Il se ramollit vers 335 degrés, mais reste quelque temps mou à froid. Les amalgames de sodium à 3 ou 4 pour 100 s'obtiennent en plongeant ce métal dans le mercure chaud. Ils se produisent avec haute élévation de température.

On amalgame les zincs de piles en décupant le métal avec de l'acide chlorhydrique étendu, mouillant au sublimé et frottant avec du mercure.

Le mercure métallique sert à beaucoup d'usages. L'extraction de l'argent et de l'or par les méthodes d'amalgamation américaines et saxonnes qui seront développées plus loin; l'étamage des glaces; la construction des baromètres, thermomètres, manomètres; les cuves de laboratoires pour les manipulations de gaz, etc., emploient de grandes quantités de mercure. Il sert aussi dans la dorure dite à l'*amalgame*, sur laquelle on reviendra.

Il est très employé en médecine, même à l'état métallique : *éteint*, c'est-à-dire extrêmement divisé dans de la graisse ou de la vaseline, il constitue l'*onguent napolitain* ou *onguent gris*. Cette extinction du mercure se produit d'autant plus vite que la graisse est plus rance. Aussi l'onguent mercuriel est-il souvent fort irritant pour la peau.

L'eau ordinaire qu'on agite avec du mercure constitue l'*eau mercurielle*, qui jouit de propriétés vermifuges. Elle contient le mercure à l'état de vapeurs diffusées (*Wiggers*; *Mermet*).

Combinaisons mercurielles. — En s'unissant aux métalloïdes ou aux radicaux acides, le mercure donne deux sortes de composés : dans les uns, le groupement Hg^2 se comporte comme diatomique et passe d'une combinaison à l'autre à la façon d'un atome métallique simple; on obtient ainsi l'oxyde $(\text{Hg}^2)\text{O}$; le chlorure ou sous-chlorure $(\text{Hg}^2)\text{Cl}^2$; le nitrate $(\text{Hg}^2)(\text{AzO}^5)^2$; le sulfate $(\text{Hg}^2)\text{SO}^4$: ce sont les *composés mercureux*. Dans une autre série de combinaisons, l'atome unique Hg joue le rôle d'un radical métallique bivalent et donne en s'unissant aux éléments ou aux groupes négatifs des combinaisons telles que l'oxyde HgO ; le chlorure, HgCl^2 ; le nitrate, $\text{Hg}(\text{AzO}^5)^2$; le sulfate, Hg.SO^4 : ce sont les *composés mercuriques*. Ces deux séries de combinaisons mercurielles doivent être étudiées parallèlement.

OXYDES DE MERCURE

On connaît deux oxydes de mercure, l'*oxyde mercureux* Hg^2O et l'*oxyde mercurique* HgO .

Oxyde mercureux Hg^2O . — C'est un oxyde noir, instable, qu'on obtient en traitant l'azotate mercureux par l'eau de chaux, ou le calomel par une solution alcaline en excès. La lumière, la chaleur, le

dissocient en oxyde mercurique et mercure métallique. Traité par les acides, il donne les sels mercurieux correspondants.

L'*eau phagédénique noire*, employée dans le pansement des plaies de mauvaise nature, était obtenue en agitant de l'eau de chaux avec du calomel.

Oxyde mercurique HgO. — Le *précipité per se* des anciennes pharmacopées consistait en oxyde de mercure HgO résultant d'une calcination ménagée du mercure à l'air. On prépare plus facilement cet oxyde en chauffant l'azotate mercurique tant qu'il dégage des vapeurs rutilantes : l'oxyde HgO reste comme résidu. On peut aussi l'obtenir à l'état hydraté en versant la solution d'un sel mercurique, l'azotate en particulier, dans de la potasse caustique. C'est une poudre jaune, *anhydre* après dessiccation. Ces deux oxydes sont isomères : le rouge résiste à l'action de l'acide oxalique et n'est que difficilement attaqué par le chlore ; le jaune est aisément accessible à l'action de ces deux réactifs.

À la lumière solaire directe, l'oxyde de mercure noircit superficiellement. Il se décompose vers 450° et donne de l'oxygène et du mercure.

Il se dissout dans 200 000 parties d'eau et *communiqué à la liqueur une réaction faiblement alcaline*. Il s'unit à l'ammoniaque et donne la base ammoniée (2 HgO, AzH³)², 2H²O.

C'est un oxydant énergique : mêlé de soufre, de phosphore, etc., il produit sous le marteau de violentes explosions.

Il décompose un grand nombre de chlorures métalliques, même les chlorures alcalins, le sel ammoniac, le chlorure de magnésium ; il déplace les oxydes et donne l'*oxychlorure de mercure* HgO, HgCl². Il se dissout dans la potasse pour former un oxymercure cristallisé violet (HgO)²K²O. Par ces caractères, on le voit, cet oxyde se rapproche beaucoup de celui du plomb PbO.

L'oxyde de mercure a été employé en médecine sous forme d'*eau phagédénique jaune* qu'on obtenait en traitant par l'eau de chaux une solution de *sublimé corrosif*.

SULFURES DE MERCURE

Le *sulfure mercurieux* est si instable qu'on n'a pu le préparer avec certitude.

Il existe deux *sulfures mercuriques*, le *rouge* et le *noir*. Celui-ci se transforme en rouge lorsqu'on le sublime. Il porte alors le nom de *cinabre artificiel*. Le cinabre naturel, minéral principal de mercure, est tantôt fibreux, tantôt cristallisé en rhomboédres ou prismes hexagonaux basés, le plus souvent rouges et quelquefois noirs.

Le sulfure noir qu'on obtient à froid en broyant le soufre et le mercure portait autrefois le nom d'*éthiops minéral*.

Préparé par sublimation en chauffant ensemble le mercure et le soufre, le cinabre forme des masses à texture cristalline, rouges à froid, brunes vers 250 degrés, mais redevenant rouges par leur refroidissement. La densité de ce sulfure est de 8,12. A l'abri de l'air, il se volatilise, sans fondre, en une vapeur jaunâtre. Lorsqu'on le chauffe il donne à l'air de l'acide sulfureux et du mercure. Le fer, l'étain, etc., le décomposent à chaud en mettant son mercure en liberté. Le cinabre est réduit par l'hydrogène et le charbon. L'acide nitrique, même chaud, ne l'attaque pas. L'acide sulfurique concentré le change en sulfate.

Le *vermillon*, souvent employé en peinture, est du sulfure de mercure de couleur écarlate préparé par la voie humide. On l'obtient en faisant digérer à 455° l'*éthiops minéral* avec de la potasse et broyant de temps en temps jusqu'à obtenir la couleur rouge feu. Ou bien l'on triture le mercure avec du polysulfure de potassium et on laisse la poudre formée digérer à 45° avec de la lessive de potasse. Le cinabre a la même forme cristalline que le quartz; il est 15 à 17 fois plus lévogyre que lui (*Des Cloizeaux*). Le sulfure de mercure entre dans beaucoup de sels doubles.

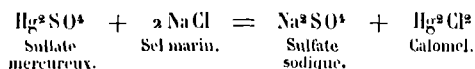
CHLORURES DE MERCURE

Il existe deux chlorures de mercure : le *chlorure mercurieux* Hg^2Cl^2 et le *chlorure mercurique* HgCl^2 . Le premier se transforme aisément dans le second en fixant du chlore; le second se change dans le premier lorsqu'on le broie avec du mercure.

Chlorure mercurieux Hg^2Cl^2 . — Le *calomel*, *sous-chlorure de mercure*, *mercure doux*, *hydrargyrum muriaticum nite* des anciennes pharmacopées, est mentionné pour la première fois par les médecins du commencement du xvii^e siècle. On le prépare aujourd'hui par voie sèche ou par voie humide.

On broie dans un mortier de bois 4 parties de sublimé HgCl^2 , légèrement humecté d'eau, avec 3 p. de mercure, jusqu'à ce que celui-ci soit éteint, c'est-à-dire ait disparu. On sèche ce mélange et on l'introduit dans des matras à fond plat chauffés au bain de sable. Il suffit d'une chaleur ménagée pour que le calomel se sublime.

On peut aussi l'obtenir en chauffant un mélange intime de sulfate mercurieux, d'un peu de mercure et de sel marin. Il se fait dans ce cas la double décomposition suivante :



Ainsi préparé, le chlorure mercurieux est en masses incolores compactes, dures, cristallines. Dans le but de le transformer en une poudre ténue et douée d'une grande activité thérapeutique, on le chauffe dans des cylindres horizontaux en terre, dont l'extrémité débouche dans une chambre en briques ou en grès de 3 à 4 mètres cubes. La vapeur se condensant dans cet espace clos avant que d'arriver aux parois, se change ainsi en une sorte de neige qu'on lave soigneusement pour enlever le bichlorure qu'elle peut contenir. On sèche ensuite à l'étuve. C'est le *calomel à la vapeur* ou calomel des pharmacies (*Soubeiran*).

Pour obtenir le calomel par voie humide, on précipite l'azotate mercurieux, en solution légèrement acidulée, par de l'acide chlorhydrique, on lave attentivement et l'on sèche. Ce produit, qui porte le nom de *précipité blanc*, est plus actif encore que le calomel à la vapeur.

Le *protochlorure de mercure* Hg^2Cl^2 cristallise en prismes quadratiques avec pointements pyramidaux. La densité de ces cristaux est de 7. Ce corps se sublime sans fondre vers 430 degrés. Sa densité de vapeur est de 8,21 : elle indique que la molécule Hg^2Cl^2 se dédouble à l'état de vapeur en $\text{HgCl}^2 + \text{Hg}$, ainsi que M. Le Bel l'a directement démontré. La lumière agit dans le même sens ; le calomel éclairé prend une teinte grise en se réduisant légèrement à la surface. L'eau bouillante le dissocie lentement en bichlorure et mercure métallique. Le calomel est soluble dans 250 000 parties d'eau froide.

L'acide chlorhydrique faible, les chlorures alcalins, exercent sur le calomel, même à la température ordinaire, la même action que l'eau bouillante. Cette transformation est toutefois fort limitée, si ce n'est en présence du sel ammoniac et de l'oxygène de l'air. Il se produit dans ces cas des chlorures doubles solubles et des oxychlorures mercuriques très actifs. Aussi les malades auxquels on administre le calomel doivent-ils éviter de prendre des aliments salés, du bouillon, et même des substances albuminoïdes qui jouissent de la propriété d'en séparer du mercure, et de donner, avec le bichlorure qui se forme, des chloroalbuminates de mercure solubles et vénéneux.

Les agents oxydants, le chlore, l'acide azotique, etc., transforment le calomel en bichlorure. Les réducteurs, tels que l'acide sulfureux, le chlorure stanneux, les métaux, etc., en précipitent le mercure.

Traité par une solution d'ammoniaque, le chlorure mercurieux laisse une poudre noire qui constitue un chloromercurite de mercurosamine $\text{Hg}^2\text{Cl}^2, \text{Az}^2\text{H}^4\text{Hg}^2$. Cette réaction permet de distinguer le chlorure mercurieux des chlorures insolubles de plomb et d'argent.

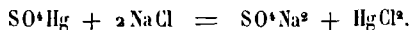
Usages. — Le calomel se prescrit comme purgatif à la dose de 2 à 5 centigrammes chez les enfants ; 20 à 25 centigrammes, chez les

adultes. Il détermine une véritable déplétion du système biliaire. On l'administre souvent aussi comme vermifuge.

On se sert du *mercure doux* comme fondant, dans les affections scrofulieuses, les plaies de mauvaise nature, etc. Ces préparations peuvent amener rapidement la salivation mercurielle.

Chlorure mercurique HgCl_2 . — Ce composé porte depuis longtemps le nom de *sublimé corrosif* ou simplement de *sublimé*; on l'appelle quelquefois *bichlorure* ou *deutochlorure de mercure*. Il est connu depuis longtemps; Geber en décrit déjà la préparation au vii^{e} siècle de notre ère. On l'obtenait alors en sublimant un mélange de mercure, de vitriol, d'alun, de sel commun et de salpêtre.

On le prépare plus simplement aujourd'hui en faisant agir la chaleur sur un mélange intime de parties égales de sulfate mercurique et de sel marin qu'on additionne d'un peu de bioxyde de manganèse :



L'opération se fait dans des matras à fond plat (fig. 233) placés au bain de sable sous une bonne hotte. On chauffe lentement, puis plus fortement ce mélange; on casse ensuite le matras pour recueillir le *sublimé* qui s'est déposé sur la panse du matras.

On peut encore l'obtenir par l'action directe du chlore sur le mercure.

Propriétés. — Préparé par la voie sèche, le *sublimé* se présente en masses cristallines blanches

formées d'octaèdres à base rectangulaire. Sa densité est de 5,4. Il fond vers 265 degrés et bout à 295°. Sa densité de vapeur 9,42 correspond à 2 volumes de vapeur. Il est dimorphe.

100 parties d'eau en dissolvent à 10 degrés 6^g,57; à 100 degrés 53^g,96. Il est plus soluble dans l'alcool, et très soluble dans l'éther qui l'enlève même à ses solutions aqueuses.

Le goût du sublimé corrosif est âcre, métallique, nauséux. C'est un violent poison et un antiseptique puissant.

Sa solution aqueuse possède une très légère réaction acide.

Le bichlorure de mercure peut passer assez aisément à l'état de calomel, ou même de mercure métallique : les réducteurs, la lumière, agis-

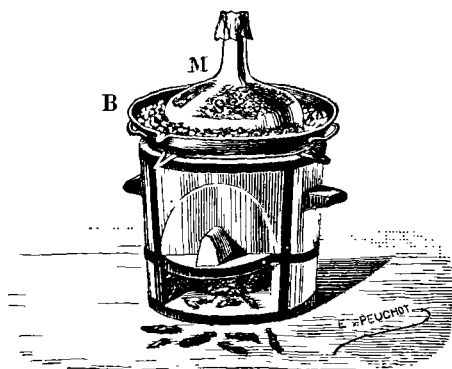


Fig. 233. — Préparation du sublimé corrosif.

sent dans ce sens; le mercure le transforme en protochlorure; le zinc, le nickel, le fer, etc., en précipitent le métal.

Les alcalis donnent dans ses solutions un précipité jaune orangé d'oxyde mercurique, et, si le bichlorure est surabondant, un précipité rouge brun d'oxychlorures. Ces mêmes oxychlorures s'obtiennent en faisant bouillir l'oxyde de mercure avec une solution de sublimé.

L'ammoniaque forme dans les solutions de ce sel un précipité blanc de *chloro-amidure de mercure* $\text{HgCl}^2, \text{Az}^2\text{H}^4\text{Hg}$.

On connaît de nombreux *chloromercurates* cristallisés résultant de l'union du bichlorure de mercure avec les chlorures alcalins. De tous ces sels le plus intéressant est celui qu'on désignait autrefois sous le nom de *sel Alembroth* ou *sel de sagesse* : il répond à la formule $\text{HgCl}^2.2\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$. Il est très soluble et s'emploie pour bains, injections, pansements antiseptiques, etc., de préférence au sublimé. Il est beaucoup plus stable que le sublimé lui-même, qui déposé sur les linges, cotons, etc, à pansement devient peu à peu insoluble et inactif.

La plupart des matières organiques réduisent, en effet, plus ou moins lentement le sublimé en formant du calomel et quelquefois du mercure métallique. Les formiates produisent à froid la première réaction, à chaud la seconde; les sucres, les gommés, les bitartrates donnent du calomel.

L'albumine forme avec le sublimé un précipité soluble dans un grand excès d'albumine et dans les chlorures alcalins, en particulier dans le sel ammoniac. Ces diverses solutions ont été employées dans la thérapeutique de la syphilis.

Usages. — Le sublimé corrosif est un puissant antiseptique. Il sert à la préparation des pièces anatomiques, qu'il durcit rapidement; il permet de détruire les insectes des herbiers; on en injecte les bois; on le pulvérise sur les parois des salles à désinfecter, etc. Dans les fabriques d'indiennes, il entre dans la composition de divers mordants; mélangé de vinaigre, il est utilisé pour la gravure sur acier. Il est excellent pour conserver contre les moisissures les étiquettes en papier, les bois, etc.

Mais ses usages thérapeutiques sont les plus importants. La liqueur de *Van Swieten* est formée de 1 partie de *sublimé*, 900 d'eau et 100 d'alcool. Elle s'ordonne par petites quantités à l'intérieur, et s'emploie mélangée de 2 ou 3 fois son volume d'eau en lavages et injections antiseptiques. Le sublimé est aussi employé en collyres, pommades, bains, etc. On l'associe souvent, pour masquer son goût et diminuer ses effets toxiques immédiats, au blanc d'œuf, au gluten, au lait, etc.

IODURES DE MERCURE

Iodure mercureux ou protoiodure de mercure Hg^2I^2 .

— On le prépare en broyant ensemble avec un peu d'alcool 100 parties de mercure et 62 p. d'iode. On triture tant qu'il reste du mercure libre et que la pâte n'a pas pris un ton vert jaunâtre. On lave ensuite à l'alcool et l'on sèche dans l'obscurité. On peut aussi chauffer en quantités convenables l'iode et le mercure à 250 degrés dans un matras scellé.

Le protoiodure de mercure forme une poudre vert jaunâtre, insoluble dans l'eau, noircissant lentement à la lumière, fusible à 290 degrés. Lorsqu'on le sublime, il donne du mercure et un iodure jaune vert Hg^4I^6 . L'iodure de potassium et les chlorures alcalino-terreux le décomposent, le premier rapidement, les seconds lentement, en mercure et biiodure.

Les pilules de protoiodure de mercure, ou de Sédillot, sont employées contre la syphilis.

Biiodure de mercure ou iodure mercurique HgI^2 . — On l'obtient généralement en versant dans l'iodure de potassium une solution de chlorure ou de nitrate mercurique jusqu'à ce que le précipité devienne permanent et écarlate. Il cristallise en octaèdres aigus de couleur rouge. Si on le chauffe, il fond à 233 degrés en absorbant $1^{\text{cal}},5$ par molécule. En se sublimant et se refroidissant il se prend en une masse de prismes orthorhombiques jaunes qui, sous beaucoup d'influences, tendent à passer à l'état d'octaèdres quadratiques rouges plus stables, par exemple, dès qu'on vient à les toucher avec un cristal rouge ou à les frotter avec un corps dur.

L'iodure mercurique rouge se dissout dans 150 parties d'eau froide ainsi que dans l'alcool. Il s'unit à une foule de chlorures et d'iodures métalliques pour former des iodo-mercurates. Le plus connu est l'iodo-mercurate soluble de potassium $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$.

Il a été employé en solution dans l'eau comme détersif et antiseptique.

SULFATES DE MERCURE

Sulfate mercureux Hg^2SO^4 . — Il n'est employé que pour la fabrication du calomel. On peut l'obtenir en éteignant 11 parties de mercure dans 18 p. de sulfate mercurique et 6 p. d'eau : le mercure se combine à ce sulfate avec dégagement de chaleur. C'est un sel blanc soluble dans 500 p. d'eau froide. L'eau bouillante le décompose à la longue en sulfate mercurique et mercure. Il se détruit au rouge obscur.

Sulfate mercurique HgSO^4 . — On prépare le *sulfate neutre* en chauffant 1 partie de mercure avec $1^{\text{p}},5$ d'acide sulfurique jusqu'à disparition de tout métal, puis desséchant au bain-marie en présence d'un

peu d'acide azotique. Ce sel se produit suivant l'équation :



C'est une poudre blanche, cristalline, anhydre, hygrométrique, que l'eau décompose en un sel acide et un *sulfate trimercurique*, sel basique jaune citron, qu'on employait autrefois sous le nom de *turbith minéral*. Sublimé avec du sel marin, le sulfate mercurique donne du bichlorure de mercure. Pour servir à cette préparation, il ne doit pas contenir de sulfate mercurieux précipitable par le chlorure de sodium.

AZOTATES DE MERCURE

Il existe de nombreux azotates mercurieux et mercuriques.

Azotate mercurieux neutre $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — On fait digérer le mercure en excès avec de l'acide azotique étendu de son demi-volume d'eau. On sépare les cristaux formés, on les sèche et on y incorpore un peu de mercure métallique pour réduire l'azotate mercurique qui aurait pu se former; on reprend par la moindre quantité d'eau possible additionnée d'un peu d'acide azotique et l'on fait cristalliser.

Ce sel forme des prismes clinorhombiques courts et transparents qui se déshydratent à l'air et fondent à 70 degrés. L'eau, surtout si elle est chaude, le dédouble en azotates acide et basique.

Azotate mercurique neutre $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}$. — Il s'obtient lorsqu'on chauffe légèrement le mercure avec un petit excès d'acide nitrique ou lorsqu'on dissout l'oxyde mercurique dans ce même acide. En évaporant cette solution dans le vide sur de la chaux, on obtient le sel hydraté $2(\text{AzO}^3)^2\text{Hg} + \text{H}^2\text{O}$. Les eaux mères contiennent un azotate neutre sirupeux incristallisable $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}, 2\text{H}^2\text{O}$. La solution aqueuse des cristaux ci-dessus laisse bientôt déposer un azotate bimercurique $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}, \text{HgO}, \text{H}^2\text{O}$. Enfin un excès d'eau donne des azotates trimercurique et hexamercurique $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}, 5\text{HgO}$.

Caractères des sels de mercure.

Tous les sels de mercure, qu'ils soient mercurieux ou mercuriques, calcinés, dans le fond d'un tube de verre fermé, avec des alcalis ou de la chaux en excès, donnent du mercure qui vient se condenser sur la paroi froide en un anneau de gouttelettes métalliques liquides visibles à la loupe. A ce moment, si l'on jette dans le tube une parcelle d'iode, ses vapeurs s'unissent à la buée mercurielle et viennent former de l'iodure de mercure rougeâtre facile dès lors à distinguer et à reconnaître. Cet iodure ne peut être confondu qu'avec celui d'arsenic.

Le cuivre, le zinc et le fer précipitent le mercure de ses combinaisons.

Le cuivre en particulier s'amalgame au contact de ses sels et blanchit d'une façon bien visible. (Voir plus bas, *Recherche du mercure.*)

Sels mercurieux. — Ils précipitent en noir, par l'hydrogène sulfuré, un sulfure mercurieux insoluble dans les acides étendus et dans les sulfures alcalins. La potasse et l'ammoniaque forment dans ces sels un précipité noir; l'acide chlorhydrique, un précipité blanc de *calomel* qui noircit par l'ammoniaque. L'iodure de potassium donne un précipité vert.

Sels mercuriques. — Ils se conduisent avec l'hydrogène sulfuré comme les sels mercurieux. La potasse y fait naître un précipité jaune d'oxyde de mercure HgO ; l'ammoniaque, un précipité blanc.

L'acide chlorhydrique et les chlorures ne troublent pas les combinaisons mercuriques solubles. L'iodure de potassium donne dans ces sels un précipité rouge, soluble dans un excès d'iodure alcalin.

ACTION TOXIQUE ET RECHERCHE DU MERCURE

Action toxique. — Nous avons indiqué, chemin faisant, les usages thérapeutiques des sels de mercure. Il nous reste à parler de leurs effets toxiques. Ils peuvent être aigus ou chroniques.

Les empoisonnements criminels consécutifs à l'absorption d'une dose notable de sels mercuriques solubles (50 et même 20 centigrammes de *sublimé corrosif*) sont fort rares; ces sels ont, en effet, une saveur horrible; mais les suicides sont assez fréquents. Dans l'intoxication aiguë ou suraiguë, les malades accusent dans la bouche un goût métallique nauséabond, la gorge se serre, la langue se tuméfie, le creux de l'estomac et le ventre sont douloureux; les vomissements apparaissent, d'abord muqueux, puis bilieux, enfin sanglants, accompagnés d'évacuations alvines également sanguinolentes. La face pâlit, devient hippocratique; le pouls est rapide, petit, faible, imperceptible; les urines sont supprimées ou albumineuses; la chaleur baisse, la prostration s'accroît, la voix s'éteint. La salivation abondante, la bouche tuméfiée, quelquefois aphteuse ou gangreneuse, donnent un facies tout particulier à cet empoisonnement. Une syncope emporte enfin le malade. La mort peut arriver en quelques heures, quelquefois au bout de 3 à 4 jours.

Dans l'*empoisonnement chronique*, si commun chez les ouvriers qui manient ce métal, doreurs au mercure, étameurs de glaces, apprêteurs de peaux, chapeliers, constructeurs de baromètres ou de thermomètres, ouvriers aux mines de mercure, syphilitiques, etc., un phénomène particulier domine la scène et la caractérise presque uniquement; c'est le *tremblement mercuriel*. Ce tremblement se manifeste d'abord aux bras, puis aux membres inférieurs. La parole est embarrassée, la démarche remarquable. Au repos ou la nuit, ce tremblement disparaît en

grande partie. Sauf une teinte bise du visage, et un peu d'amaigrissement les ouvriers atteints de tremblement mercuriel ne sont pas autrement indisposés. D'après Jussieu, Roussel et le Dr Raymond les ouvriers des mines d'Almaden, après des années de service, n'ont d'autres troubles de santé que ce tremblement mercuriel. Pourvu qu'il y ait de temps à autre intermittence de travail et de repos, on n'a à leur faire subir aucun autre traitement.

Toutefois quand l'intoxication est continue, le tremblement augmente, il survient des convulsions, avec paralysies partielles, affaiblissement des facultés intellectuelles, troubles qui très tardivement peuvent devenir mortels.

La *stomatite* et la *salivation mercurielles* se manifestent surtout dans l'empoisonnement suraigu qui suit l'absorption par les poumons d'une certaine quantité de mercure en vapeurs chaudes, ou lorsqu'on fait abus des frictions mercurielles, de l'administration du calomel et autres sels mercuriels, des bains au sublimé, etc.

La salive rendue par ces malades renferme du mercure; leur bouche est tuméfiée et souvent ulcéreuse. En même temps le métal est entraîné dans les urines, la bile, la peau, le lait. On a trouvé du mercure dans la sueur et dans la sérosité des vésicules de l'eczéma mercuriel.

L'eau albumineuse, le lait, la farine, etc., coagulent les sels mercuriels et sont utilement administrés dans cet empoisonnement aigu. Le fer porphyrisé peut aussi être considéré comme un antidote. Les iodures alcalins, les purgatifs légers, et les bains sulfureux doivent être ordonnés dans l'intoxication chronique. Il faut surtout exiger des ouvriers les plus grands soins de propreté.

Pour la désinfection des ateliers où l'on travaille le mercure on a recommandé le saupoudrage du plancher avec la fleur du soufre, ou le lavage avec de l'eau légèrement ammoniacale.

Recherche du mercure. — La recherche du mercure dans les cas d'empoisonnement se fait en attaquant les organes suspects au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique (V. p. 313). La matière organique disparue, on chasse l'excès d'acide par la chaleur, on reprend par l'eau, on filtre, et dans la liqueur on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le mercure se précipite alors sous forme de sulfure que l'on recueille et lave sur un filtre sans plis. On redissout ce sulfure dans l'eau régale, on évapore la solution, on la reprend par un peu d'eau et l'on recherche dans cette liqueur les caractères des sels mercuriels plus haut exposés.

On peut aussi, surtout lorsqu'il y a fort peu de mercure, recourir à l'électrolyse. La matière organique doit être détruite, autant que possible, grâce à l'action successive de l'acide nitrique et de l'acide sul-

furique en présence d'un excès de bisulfate de potasse. Quand elle a tout à fait disparu, on étend d'eau, et, sans filtrer, on plonge dans la liqueur deux lames d'or en rapport avec les pôles d'une pile formée de quatre éléments Bunsen ou de six éléments de Smée (zinc et platine platiné) ayant son anode en platine et sa cathode en or. Le mercure, s'il y en a, ne tarde pas à se déposer sur la lame négative. Il ne reste plus qu'à le volatiliser. Il suffit de sécher vers 35° la lame amalgamée et de la chauffer dans un petit tube : le métal donne un anneau qui se volatilise, qu'on peut examiner à la loupe et caractériser comme il a été dit plus haut.

Pour la recherche de très petites quantités de mercure dans les eaux minérales, les urines, les excréments, les tissus, M. Merget qui a particulièrement étudié cette question, propose la méthode suivante : les substances suspectes sont bouillies avec de l'eau fortement additionnées d'acide nitrique. Si elles sont liquides (eaux, urines) on les traite par le quinzième de leur volume du même acide. La liqueur décantée ou filtrée *contient tout le mercure*, on la neutralise *partiellement* avec quelques parcelles de carbonate d'ammoniaque. Dans cette liqueur on plonge sur une longueur de six à huit centimètres de leurs extrémités, des fils de cuivre très pur et bien décapés à l'acide nitrique; après 24 à 36 heures tout le mercure est précipité sur les fils, on les retire, on les lave avec soin et on les sèche.

On les fait alors agir sur l'azotate d'argent ammoniacal. Il doit avoir été préparé en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque diluée au nitrate argentique jusqu'à redissolution du précipité qui se forme d'abord; ce réactif est étendu au pinceau sur du papier non collé, desséché et conservé à l'obscurité. On enferme le fil de cuivre dans du papier de soie, autour duquel on enroule à son tour le papier sensible et on conserve quelques heures à l'obscurité. Le mercure se volatilise à froid à travers le papier de soie et va teinter en noir ou brun le papier à l'azotate d'argent. Ce procédé, le plus sensible connu, permet de reconnaître le mercure dans des solutions au dix-millionième. On rend le procédé plus rapide et plus sûr encore en se servant de la pile Smée pour électrolyser la liqueur, puis faisant agir la cathode d'or dont on a parlé ci-dessus, et qui a reçu le mercure, sur le papier à l'azotate d'argent ammoniacal dans les conditions qu'on vient de dire.

La comparaison des teintes obtenues par cette méthode avec celles qu'on observe avec des fils de cuivre ou des lames d'or, plongeant dans une solution titrée de sublimé permet de faire des dosages approximatifs de mercure même lorsqu'il est à cet état de dissolution extrême (*Merget. MERCURE. Bordeaux, 1894, p. 18 et suiv.*).

QUARANTE-TROISIÈME LEÇON

L'ARGENT

APPENDICE : LA GALVANOPLASTIE ET L'ARGENTURE. — LA PHOTOGRAPHIE

L'ARGENT

L'argent⁽¹⁾ était connu avant le commencement des temps historiques. On l'a trouvé en Espagne dans des sépultures peu postérieures à l'âge de pierre. Les Égyptiens, les Perses, les Hébreux, les Indiens, les Chinois en font mention dans leurs plus anciens documents. Les Égyptiens paraissent même avoir connu de temps immémorial l'art d'extraire et de purifier l'argent à l'aide du plomb et des cendres de végétaux. Lors de la découverte du *Nouveau Monde*, les Mexicains et les Péruviens possédaient en abondance l'or, l'argent et le cuivre, métaux qui existent d'ailleurs à l'état libre dans la nature.

L'argent natif est cependant assez rare; on le rencontre dans les filons des terrains anciens à côté d'autres minerais argentifères, en filaments capillaires, en feuilles minces, en amas comme à Kongsberg en Norvège, au Pérou, au Canada; il y est associé au cuivre natif, à l'or, à l'antimoine, au mercure. En Amérique, on le trouve plus souvent à l'état de chlorure, ou *argent corné*, en masses compactes ou en cristaux cubo-octaédriques grisâtres, se coupant au couteau comme de la corne, quelquefois accompagné de bromure et d'iodure d'argent, ou sous forme de tellurure, sélénium, antimonium, sulfure d'argent (*argyrose*), constituant le *minerai noir* dont l'Amérique du Sud présente de nombreux et riches gisements. Mais en Europe on retire surtout l'argent des blendes, des cuivres gris ou pyriteux, et surtout des galènes; l'argent se trouve en petite proportion dans ces minerais à l'état de sulfures ou d'arséniures.

Les mines d'argent qui furent les plus célèbres et les plus riches du monde sont celles du *Laurium* dans l'Attique; elles étaient déjà exploitées à l'époque de la fondation d'Athènes, et sous Thémistocle elles occupaient vingt mille ouvriers. C'est à ces mines que les Grecs durent leur puissance navale et leurs riches colonies. Les mines de Hongrie, Transylvanie, Silésie, Saxe, Hartz, Suède et Norvège sont fort importantes, mais l'argent y est très disséminé. Les mines du Pérou, du Chili, de la Colombie, du Mexique sont dans le même cas. Suivant Michel

(1) Du nom grec ἄργυρος, argent, qui vient lui-même de ἀργός, blanc éclatant. Le nom hébreu était *Khesef*, de *Khasaf*, être pâle.

Chevallier, elles ont produit, depuis la découverte de l'Amérique, environ 130 millions de kilogrammes d'argent fin.

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT

Extraction des galènes et des cuivres gris ou pyriteux. — Nous avons indiqué déjà aux pages 583 et 598 comment on extrait l'argent des minerais de cuivre et de plomb argentifères par la méthode de la coupellation et du patinsonnage. Il nous reste à décrire les méthodes dites *d'amalgamation*, saxonne et américaine.

Méthode d'amalgamation saxonne. — Cette méthode due à De Born s'applique aux minerais argentifères pyriteux que l'on n'exploite pas pour leur cuivre ou leur plomb et qui, par conséquent, échappent aux procédés ci-dessus visés. La teneur la plus favorable pour son application est de 2,5 millièmes d'argent.

On réduit le minerai pyriteux en poussière fine, et on l'additionne, s'il le faut, de pyrite de fer jusqu'à ce qu'il en contienne 35 pour 100. On mélange avec $\frac{1}{10}$ de sel marin, et on porte le tout au rouge sur la sole d'un four à griller. La pyrite passe à l'état de sulfate et d'acide sulfurique qui oxyde les sulfures et arséniures d'argent, et donne des sulfates et arsénates correspondants; mais ceux-ci sont aussitôt décomposés par le sel marin ajouté et transformés en chlorure d'argent, lequel s'unit à son tour aux chlorures en présence, et forme des chlorures doubles solubles.

Ainsi chloruré, le minerai est de nouveau moulu et soumis à l'amalgamation dans une série de tonneaux (fig. 234) qui tournent sur un axe horizontal. Dans chacun d'eux l'on place 400 kilos du minerai chloruré ci-dessus, 300 d'eau, 30 de mercure et 40 de fer, et l'on imprime à ces tonneaux une rotation continue dans le but d'amener et de renouveler les contacts. Le fer déplace de son chlorure l'argent qui s'amalgame au mercure ajouté. On sépare cet amalgame, et on le soumet à la distil-

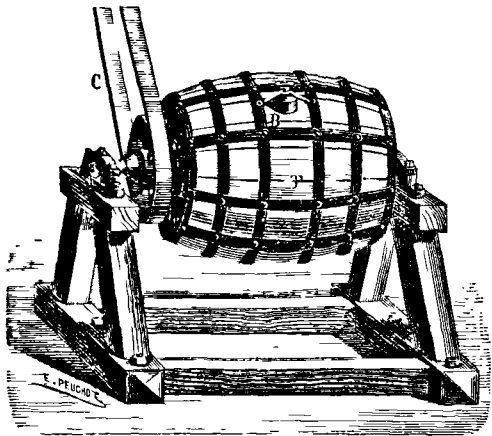


Fig. 234. — Tonneau d'amalgamation (méthode saxonne).

lation. Le mercure est recueilli dans un bassin plein d'eau, et l'argent reste comme résidu.

Méthode américaine. — Cette méthode suivie au Mexique, au Chili, au Pérou, depuis le milieu du xvi^e siècle, est due à *Bartholomé de Médina*; elle a ces grands avantages de s'appliquer aux minerais les plus pauvres, et de se passer, ou à peu près, de combustible dans des pays qui n'en possèdent pas. Elle est inférieure à la méthode saxonne, en ce qu'elle perd du mercure.

Le minerai américain est généralement formé de pyrites où sont disséminés des sulfure, chlorure, antimoniure, arséniure d'argent et un peu d'argent natif; on le bocarde, on le réduit en pâte dans des bassins arrondis en pierre dure dans lesquels, grâce à un manège mù par des animaux, de lourds boulets le pulvérisent au sein de l'eau. Les boues sont portées dans une cour dallée, ou *patio*, et mises en couches de 25 centimètres de hauteur; on les saupoudre de 2 pour 100 de sel marin, et l'on fait piétiner le tout par des mules. Au bout de 24 heures, on ajoute 0,5 à 1,5 pour 100 de *magistral*, mélange de sulfates ferreux et cuprique provenant du grillage de pyrites cuivreuses; on incorpore ce magistral à la masse comme on l'avait fait du sel marin, puis on procède à l'affusion d'une première dose de mercure, qui doit être d'environ 4 fois le poids de l'argent préalablement dosé dans le minerai. Au bout de quelques jours le mercure s'étant suffisamment mélangé, on en fait une seconde et une troisième addition, qu'on piétine chaque fois soigneusement jusqu'à ce qu'on ait ajouté ainsi en mercure sept à huit fois le poids de l'argent à extraire. Un lavage d'échantillon fait apprécier les progrès de l'amalgamation: de jour en jour cet essai fournit un amalgame plus riche en argent et laissant, à la pression, couler moins de mercure libre. On ralentit ou active à volonté la réaction en ajoutant un peu de chaux dans le premier cas, de magistral dans le second. Les transformations terminées, on porte la masse dans des cuves où on la traite par une quantité de mercure égale à celle employée sur le *patio*; enfin on lave à l'eau, qui entraîne les matières minérales et laisse l'amalgame; il ne reste plus qu'à le distiller pour en extraire l'argent.

La théorie de cette extraction compliquée est la suivante: les sulfates de cuivre et de fer du *magistral* sont changés, par double décomposition, grâce au sel marin ajouté, en chlorures correspondants; ces chlorures cuivriques et ferriques agissant alors sur les sulfures, antimoniure, etc., d'argent, passent eux-mêmes à l'état de chlorures cuivreux et ferreux, puis de sulfures, etc., tandis que l'argent se chlorure et se dissout dès lors dans le sel marin en excès. Le mercure ajouté réduit le chlorure d'argent ainsi formé, en se changeant lui-même en calo-

mel, enfin l'argent s'allie à l'excès de mercure pour former l'amalgame. On voit que dans cette méthode une partie du mercure équivalente à celle de l'argent est définitivement perdue.

Argent pur ou fin. — L'argent provenant de l'amalgamation renferme toujours du cuivre; il en est de même de l'argent monnayé. Pour obtenir avec ces alliages l'argent pur ou *fin* qui sert aux usages des arts et de la médecine, on peut recourir à diverses méthodes.

L'une, la *méthode par coupellation*, dont on a déjà parlé (page 583), consiste à fondre l'argent en présence du plomb dans un four spécial dit *four à coupelle*. Le plomb s'oxyde en même temps que les autres métaux présents, l'argent excepté. La litharge s'écoule, entraînant les métaux ordinaires; l'argent fin reste comme résidu.

Dans les laboratoires cette opération se pratique dans le fourneau dit à coupelle (fig. 235), sorte de petit four en terre réfractaire (détail en F) placé dans un foyer qui peut le porter au rouge vif. L'argent à purifier, ou l'alliage argentifère où l'on veut doser l'argent, est d'abord pesé, puis placé dans la *coupelle* ou cupule *c*, formée de poudre d'os calcinés, et chauffé suivant le titre avec trois à dix fois son poids de plomb *pauvre* (exempt d'argent). La litharge fondue qui se forme par l'oxydation du plomb est absorbée par la matière de la coupelle, tandis que l'argent pur reste seul inaltéré et peut être pesé après refroidissement. Le phénomène de l'*éclair* (voir p. 583) indique la fin de l'opération.

Lorsqu'il s'agit simplement d'obtenir de l'argent pur avec une pièce de monnaie, on peut la dissoudre dans de l'acide nitrique qui donne un mélange de nitrates d'argent et de cuivre; on évapore, et l'on calcine les deux azotates formés tant que la persistance de la couleur bleue indique qu'il reste encore de l'azotate de cuivre. Ce dernier sel, en effet, se décompose bien avant le nitrate d'argent qui reste seul comme résidu de cette calcination ménagée. Il suffit de dissoudre ce résidu dans l'eau, de filtrer et de réduire la solution de nitrate d'argent par un métal, tel que le zinc, pour obtenir de l'argent fin.

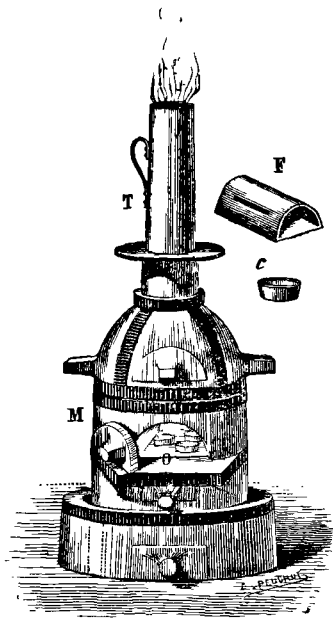


Fig. 235. — Four à coupellation. Le four O est ouvert; on en voit le détail en F; en *c* est une coupelle séparée.

On peut aussi ajouter une solution de sel marin au mélange des deux nitrates de cuivre et d'argent ; le chlorure d'argent insoluble se précipite seul. On le lave, et on le chauffe au rouge dans un creuset de terre avec dix fois son poids de carbonate de soude ; l'argent réduit coule au fond du creuset. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :



Propriétés de l'argent métallique. — L'argent est un métal d'un blanc éclatant, susceptible de prendre un beau poli ; il peut cristalliser en cubes et en octaèdres réguliers. Sa densité est de 10,5. Il n'a ni saveur ni odeur ; sa dureté est intermédiaire entre celle de l'or et celle du cuivre, le plus dur des trois ; il est très ductile et très malléable. On peut en faire des feuilles qui n'ont guère plus de $\frac{1}{400}$ de millimètre d'épaisseur. L'argent est très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ⁽¹⁾.

Il fond vers 1000 degrés en se contractant et se volatilise un peu au-dessus en donnant des vapeurs bleues verdâtres. Fondu, il dissout l'oxygène qu'il perd en partie en se refroidissant ; encore l'argent solidifié contient-il de 50 à 200 centimètres cubes d'oxygène par kilogramme, gaz qu'on peut lui enlever, dans le vide, au rouge sombre (*J.-B. Dumas*).

L'argent ne s'oxyde pas directement à l'air, mais il peut s'oxyder superficiellement à haute température dans une flamme riche en oxygène. Il brunit en s'unissant à l'ozone humide. Il se combine directement à la plupart des métalloïdes, exception faite de l'hydrogène, de l'azote et du carbone. Ce dernier élément se dissout toutefois dans l'argent aux températures élevées et s'en sépare par refroidissement. L'argent s'allie aisément à un grand nombre de métaux. On connaît les deux amalgames cristallisés AgHg et Ag^2Hg^3 , ainsi que les alliages définis Ag^3Cu^2 et AgCu .

L'argent ne décompose un peu l'eau au rouge blanc que par dissociation.

Les solutions d'acide nitrique, même assez étendues, sont attaquées par l'argent à froid ou à chaud. Il se fait du nitrate d'argent et des vapeurs nitreuses. L'acide sulfurique concentré est décomposé par l'argent avec formation de sulfate et d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique ne réagit sur l'argent que très superficiellement à la température ordinaire, rapidement vers 550 degrés. Mais les chlorures, surtout les

(1) Réduit de son oxyde par le citrate ferreux, l'argent présente la couleur de l'or. Ce métal, doré dans sa masse, peut être laminé ; il reprend la couleur de l'argent par un fort coup de marteau, ou par l'action de l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique attaque cet argent couleur d'or. On connaît aussi un argent rouge et un argent pourpre (*Carey Lea*).

chlorures alcalins et le sel ammoniac, dissolvent un peu l'argent; leurs solutions deviennent alcalines à son contact.

L'hydrogène sulfuré attaque rapidement l'argent au rouge. Il le noircit immédiatement à la température ordinaire.

Le nitre et les alcalis fondus sont sans action sur l'argent métallique; de là l'usage des creusets d'argent pour fondre la potasse, attaquer les silicates par les alcalis, etc.

L'argent est employé à une foule d'usages bien connus que nous n'avons pas besoin d'énumérer ici; mais la principale utilisation de ce métal consiste dans la fabrication des pièces de monnaie et de la bijouterie d'argent. On a déjà donné (p. 383) la composition de plusieurs de ces alliages. On sait que la vaisselle d'argent au premier titre est actuellement à 950 millièmes, c'est-à-dire que sur 1000 parties, 950 sont formées d'argent et 50 de cuivre. Les monnaies de 5 francs sont au titre de 900 millièmes; la bijouterie au second titre est à 800 millièmes. L'État concède une tolérance de 2 millièmes d'argent en plus ou en moins dans chaque cas.

La méthode de coupellation rapportée plus haut, et celle par les liqueurs *titrées* de chlorure de sodium, dont nous ne pouvons donner ici que l'indication, permettent de titrer rapidement ces alliages.

L'argent et son oxyde Ag^2O saturent complètement les acides les plus énergiques. Le sulfate et l'azotate d'argent sont neutres au papier. Plusieurs sels d'argent sont isomorphes avec les sels correspondants de sodium⁽¹⁾; enfin nous avons dit que l'oxyde d'argent était un peu soluble dans l'eau qu'il alcalinise légèrement. Ces observations, rapprochées de la monoatomicité de l'atome d'argent Ag, ont quelquefois fait classer l'argent à côté des métaux alcalins⁽²⁾.

OXYDES D'ARGENT

Il en existe trois : l'un très instable et non salifiable Ag^4O , noir, amorphe, un peu soluble; un second Ag^2O qui est la seule base apte à donner des sels; et un dernier Ag^2O^2 , véritable *oxyde singulier*, noir, soluble dans les acides avec dégagement d'oxygène.

Oxyde argentique Ag^2O . — On l'obtient à l'état anhydre en précipitant par la potasse un sel soluble d'argent. Humide, il est brun olive; sec, c'est une poudre brune, amorphe, soluble dans 3000 parties d'eau; sa solution est légèrement alcaline. *Exposé humide à l'air, l'oxyde d'argent en attire l'acide carbonique.* A 100 degrés ou à la lumière

(1) Les sulfates sont isomorphes; l'azotate d'argent est orthorhombique comme le nitrate de potasse, mais non comme celui de soude, qui est rhomboédrique.

(2) C'est ce que nous avons fait, après M. Mendeleeff, dans notre classification méthodique exposée p. 38.

du soleil, il perd une partie de son oxygène, il se détruit totalement à une température un peu élevée. C'est un énergique oxydant.

L'oxyde argentique se combine à l'ammoniaque qui le précipite d'abord de ses sels pour le redissoudre ensuite sous forme d'amidure. Lavé et mis à digérer avec l'ammoniaque, cet oxyde donne une poudre noire très explosive qui constitue l'*argent fulminant* de Berthollet.

L'oxyde d'argent a été administré à l'intérieur, à faible dose, dans le traitement de l'épilepsie, de la chorée, de la syphilis.

CHLORURES, BROMURE, IODURE D'ARGENT

Ces sels peuvent se rencontrer à l'état naturel.

Chlorures d'argent. — Le chlorure ordinaire AgCl se produit par l'action du chlore sur l'argent, ou lorsqu'on chauffe un composé quelconque d'argent avec du sel marin. On l'obtient généralement par la voie humide en traitant un sel soluble d'argent par un chlorure ou par l'acide chlorhydrique. Il se fait un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque en petite proportion, un peu dans les chlorures alcalins et l'acide chlorhydrique et même très légèrement dans l'eau. Le chlorure d'argent fond à 260 degrés en un liquide jaune brun qui se solidifie ensuite sous forme d'une masse cornée.

Exposé à la lumière, il devient violet en se transformant en sous-chlorure d'argent Ag^2Cl ou Ag^2Cl^2 . C'est sur l'altérabilité à la lumière, de ce sel ou des sels haloïdes correspondants, qu'est fondée la *photographie* (V. p. 632). Cette altération n'a plus lieu en présence du chlore ou du chlorure ferrique.

Au contact du zinc ou du fer et d'une trace d'acide, le chlorure d'argent humide est décomposé et l'argent mis en liberté, propriété sur laquelle est fondée la méthode saxonne par amalgamation décrite plus haut.

Le chlorure d'argent sec forme avec l'ammoniaque diverses combinaisons très instables. A 0 degré il se produit le composé $3\text{AzH}^3.\text{AgCl}$; à 35 degrés il y a perte de AzH^3 et formation de $3\text{AzH}^3, 2\text{AgCl}$.

Bromure d'argent AgBr . — Il s'obtient comme le chlorure correspondant et jouit des mêmes propriétés générales. La lumière l'altère très rapidement. Il est blanc jaunâtre et moins soluble que le chlorure dans l'ammoniaque. Traité à chaud par le chlore, le bromure argentique donne du chlorure d'argent et du brome libre, propriété précieuse pour retrouver et doser le brome s'il n'existe qu'en petite quantité en présence du chlore, dans les eaux minérales par exemple

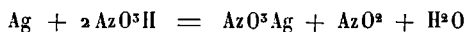
Iodure d'argent. — Il est insoluble dans l'eau comme les deux

précédents et s'obtient comme eux. C'est un précipité jaunâtre, presque insoluble dans l'ammoniaque qu'il blanchit. L'iodure d'argent est dimorphe, cubique et hexagonal. Quand on le chauffe, *il se contracte* de -10 degrés à $+70$ degrés.

Le chlorure d'argent en présence de l'eau se transforme en iodure par l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium (*Berthelot*).

AZOTATE D'ARGENT

L'on a dit plus haut comment on obtenait l'argent fin en partant de l'argent commercial ou de celui des monnaies. L'argent pur traité par de l'acide nitrique donne de l'azotate d'argent :



La liqueur concentrée abandonne par refroidissement des lamelles incolores, anhydres, neutres, orthorhombiques, de nitrate d'argent. Elles sont solubles dans la moitié de leur poids d'eau froide et dans le dixième de leur poids d'eau bouillante; elles se dissolvent aussi dans 10 parties d'alcool froid et 4 p. d'alcool bouillant.

Au rouge, le nitrate argentique se décompose en nitrite, oxygène et argent. Soumis à l'action d'une chaleur modérée, il fond en un liquide qui peut être coulé en baguettes dans une lingotière. C'est la *pierre infernale* des médecins. Sous cette forme, ce sel est souvent coloré en gris par une quantité *minime* d'argent réduit, mais généralement le nitrate d'argent médicinal est fraudé avec une certaine proportion d'un sable grisâtre et siliceux, et même mélangé d'azotate de potasse ou de tout autre sel alcalin.

L'azotate d'argent, à l'état cristallisé ou fondu, doit être entièrement soluble dans l'eau, sauf quelques traces d'argent réduit s'il a subi la fusion et le moulage. Il doit être exempt de cuivre, et par conséquent ne pas bleuir par l'ammoniaque. Il ne doit pas contenir de sels étrangers. On les retrouve en précipitant la solution par un excès d'acide chlorhydrique, filtrant et évaporant la liqueur qui ne doit laisser aucun résidu salin.

L'azotate d'argent est lentement réduit par la lumière. Les matières organiques en séparent facilement l'argent ou un oxydule d'argent. C'est la raison qui fait que ce sel noircit le linge et la peau. Ces taches disparaissent si on les lave avec une solution d'hyposulfite de sodium ou de cyanure de potassium. Mais ce dernier est très dangereux.

L'azotate d'argent s'unit à l'ammoniaque et forme les deux *azotates d'argent-ammonium* solubles $\text{AzO}^3\text{Ag}, 3\text{AzH}^3$ et $\text{AzO}^3\text{Ag}, 2\text{AzH}^3$.

Les applications du nitrate d'argent sont fort nombreuses. Il sert en

médecine, surtout à l'état de *pierre infernale*, pour cautériser les plaies, les chairs fongueuses, détruire sur place les fausses membranes du croup, aviver les bourgeons charnus, cautériser, sous forme de collyres, la cornée malade, etc. On le prescrit aussi à l'intérieur à la dose de 1 à 4 centigrammes par jour contre les affections nerveuses, l'épilepsie, les gastralgies, les diarrhées rebelles, etc. A plus fortes doses ce sel est vénéneux. La peau des malades prend, sous l'influence de ce médicament, un ton ardoisé persistant.

On emploie encore le nitrate d'argent en solution ammoniacale pour teindre les cheveux en noir et marquer le linge (¹).

Une autre application de ce sel est l'argenture des glaces et celle des miroirs de télescope. La feuille ou le miroir de verre ou de cristal parfaitement lavé à l'eau acidulée, puis à l'alcool, est placé sur une table d'acier ou de fonte chauffée à 40 degrés. On verse successivement à sa surface deux solutions, l'une d'acide tartrique, l'autre de nitrate d'argent ammoniacal. L'acide organique ne tarde pas à réduire le nitrate d'argent et à précipiter le métal en couche adhérente et brillante. On complète quelquefois l'étamage en versant sur la couche d'argent qui s'est déposée une solution de cyanure double de mercure et de potassium qui forme un amalgame d'argent très adhérent à la surface du verre.

CARBONATE, SULFATE, ARSÉNIATE D'ARGENT

Carbonate. — On le prépare en saturant l'azotate d'argent par le bicarbonate de soude. C'est un précipité jaune pâle qui se change en oxyde vers 225 degrés.

Sulfate. — Il exige 200 parties de son poids pour se dissoudre. Il est orthorhombique et isomorphe avec le sulfate de sodium anhydre. Il paraît qu'il peut donner un alun (*Church*).

Arséniate. — Ce sel se forme quand on verse une solution de nitrate d'argent dans un arséniate neutre. C'est un précipité rouge brique, cristallin si on précipite à l'ébullition l'acide arsénique concentré par le nitrate d'argent. On a vu qu'il sert à caractériser l'arsenic.

Caractères des sels d'argent.

Les sels d'argent sont incolores. Ils possèdent un goût métallique fort désagréable. La plupart des métaux, et l'hydrogène lui-même lentement et à 100 degrés, en séparent de l'argent métallique.

(¹) Voici la recette de l'une de ces encre à marquer : dissoudre 82 parties de nitrate d'argent dans 25 parties d'eau et 25 parties d'ammoniaque liquide ; ajouter 20 parties de gomme et 32 parties de carbonate sodique dissous dans 60 parties d'eau et colorer avec un peu d'encre de Chine. On peut écrire à l'aide d'une plume d'oie et passer l'écriture au fer chaud ; la marque ne tarde pas à paraître avec toute sa vigueur.

L'acide chlorhydrique précipite tous les sels d'argent solubles, l'hypo-sulfite excepté. Le chlorure d'argent, blanc, caillebotté, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque, altérable à la lumière, est caractéristique.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins précipitent dans ces sels du sulfate d'argent noir Ag_2S insoluble dans les acides et les sulfures alcalins.

La potasse et la soude font naître dans les solutions d'argent un précipité brun d'oxyde d'argent anhydre, Ag_2O , soluble dans l'ammoniaque.

Le phosphate de soude donne un phosphate tribasique d'argent PhO^4Ag^3 de couleur jaune, insoluble; la liqueur devient acide.

APPENDICE : GALVANOPLASTIE. — ARGENTURE. — PHOTOGRAPHIE

Galvanoplastie. — Argenture. — La galvanoplastie est l'art qui consiste à déposer par la pile une couche d'un métal, de cuivre ou d'argent par exemple, sur une autre surface métallique, ou dans le moule dont on veut reproduire les reliefs. De La Rive et Jacobi, de 1836 à 1838, ont créé les procédés qui ont rendu cet art industriel. Ruolz a perfectionné surtout l'argenture galvanique.

Si l'on veut recouvrir d'argent un objet de cuivre, on en décape exactement la surface au moyen de carbonate de sodium et de brosses métalliques, et on le suspend au pôle négatif d'une pile, le pôle positif étant formé d'une plaque d'argent. L'objet à argenter et la plaque d'argent terminant l'électrode positive sont alors plongés dans un bain contenant du cyanure d'argent dissous dans le cyanure de potassium. Ce sel double est décomposé par la pile; l'argent se porte sur la pièce de cuivre au pôle négatif, et le cyanogène naissant va au pôle positif, où il dissout une quantité d'argent correspondante. La concentration du bain en argent reste donc toujours la même et le métal continue à se déposer régulièrement.

Que l'on veuille reproduire une médaille, cuivrer un objet, etc., on l'enduit, s'il n'est pas conducteur, ou le moule de la médaille en plâtre ou en gutta-percha, avec de la poudre de plombagine qui métallise les surfaces et permet dès lors le dépôt galvanique. Il suffit dans ce nouveau cas de se servir de bains au sulfate de cuivre que l'on renouvelle peu à peu et dans lequel plongent les lames de zinc qui forment pôle positif.

La galvanoplastie permet de reproduire les planches de dessin et d'imprimerie; elle peut même remplacer la gravure à l'eau-forte. Par l'héliogravure on arrive à obtenir, gravés en relief, les dessins photographiés sur une couche sensible préalablement déposée sur la plaque.

L'argenture des métaux s'est faite longtemps, et se fait encore, par

des méthodes où l'on n'a pas recours au courant électrique. La plus ancienne est celle qui consiste à enduire les surfaces d'un amalgame d'argent et à porter ensuite à l'étuve qui volatilise le mercure et laisse l'argent uni au métal. Si l'objet est en fer, il faut au préalable le tremper dans un bain de sels de cuivre qui forme à son contact une couche métallique apte ensuite à s'amalgamer. L'argenture du verre, des glaces, peut se faire en lavant leur surface aux acides, puis à l'alcool et les mettant ensuite en contact avec une solution de nitrate d'argent additionnée d'ammoniaque très étendue, mélangée d'un peu d'acide tartrique. On chauffe à 40°; l'argent adhérent ne tarde pas à paraître. On fixe enfin la couche métallique par un peu de vernis ou un faible dépôt de cuivre galvanique.

Photographie — Scheele observa le premier que le chlorure d'argent noircit rapidement et se réduit à la lumière. Cette remarque a été le modeste point de départ de la photographie. Le physicien Charles, Humphry Davy, Wedgwood tentèrent de produire des images à l'aide du chlorure d'argent. Une plume d'oiseau, une dentelle, etc., étant posées sur un papier imprégné de ce sel, puis exposées à la lumière, leur image apparaissait en blanc, le papier s'étant noirci partout où la lumière avait frappé. Telles furent les premières tentatives : on obtenait une reproduction négative, éphémère, disparaissant à la lumière du jour et qu'on tenta d'abord vainement de fixer.

De 1813 à 1838, deux Français, Niepce et Daguerre, résolurent le problème de la reproduction positive des images et de leur fixation sur plaque métallique. Le procédé de Daguerre consistait à faire naître à la surface d'une plaque d'argent placée dans l'obscurité une couche d'iodure d'argent jaune d'or en exposant cette plaque aux vapeurs d'iode, puis à la soumettre plusieurs minutes à l'action de l'image lumineuse formée au foyer d'une chambre noire, et à *révéler* enfin l'impression de cette image en exposant la plaque à l'action des vapeurs de mercure. Celles-ci, s'attachant à l'argent réduit, rendaient l'image visible. Il ne restait plus qu'à la *fixer*, c'est-à-dire à l'insensibiliser contre l'action ultérieure de la lumière, en enlevant au moyen d'une solution concentrée de sel marin l'iodure d'argent non altéré, ou bien, comme le conseilla John Herschell, en dissolvant ce sel avec de l'hyposulfite de soude.

A cette découverte, déjà si complète, quelques perfectionnements furent apportés. On exalta la sensibilité de la plaque d'argent en la soumettant aux vapeurs du chlorure d'iode, puis au brome; on apprit à *renforcer* l'épreuve pendant le *fixage* en déposant de l'or à la surface de l'image. Mais la reproduction indéfinie de la même image n'était point trouvée; il fallait pour chaque portrait une pose nouvelle.

La photographie sur collodion négatif, avec reports, sur papier, d'images

positives et indéfiniment reproductibles est due à Fox Talbot, qui fit connaître ses premiers essais en 1839. Cet important progrès fit disparaître définitivement la photographie sur plaques métalliques créée par Daguerre et Niepce.

Le principe utilisé par Talbot est le suivant. En agissant sur un sel d'argent sensible, chlorure ou bromure, même durant un temps fort court, la lumière modifie suffisamment ce sel pour que les réactions ultérieures, et spécialement les réactions réductrices, puissent continuer cette transformation du composé argentique ainsi modifié et révéler l'image partout où la lumière a frappé.

En pratique on imprègne d'iodure d'argent, soit la surface d'un papier, comme le faisait Talbot, soit comme on le fait aujourd'hui, une plaque de verre préalablement enduite d'albumine ou de collodion. On expose un instant cette plaque à l'action de l'image qui se forme au foyer de la chambre noire. La feuille ainsi impressionnée est ensuite plongée, à la lumière d'une bougie tamisée à travers un épais verre rouge, dans le bain révélateur formé suivant les cas, d'acide gallique, de pyrogallol, d'hydroquinone, d'oxalate ferreux, etc., additionnés d'un peu de nitrate d'argent acidulé par l'acide acétique. L'image *negative* apparaît lentement; on la lave, on la plonge dans l'hyposulfite de soude qui la fixe en enlevant l'iodure d'argent non impressionné, on lave de nouveau avec soin, et après dessiccation, le négatif est terminé. Il ne reste plus, pour obtenir l'image positive, qu'à appliquer ce négatif sur un papier sensibilisé qu'on expose à la lumière : les noirs s'y marquent en blanc et réciproquement. On obtient, en fixant cette nouvelle épreuve, l'image *positive* de la personne ou de l'objet.

Ces divers procédés sont aujourd'hui remplacés par celui au gélatino-bromure d'argent, qui jouit d'une sensibilité exquise et permet d'obtenir des épreuves instantanées. Voici comment on prépare les plaques. A une dissolution chaude de gélatine on ajoute une petite quantité d'un bromure alcalin que l'on précipite ensuite incomplètement par du nitrate d'argent; il se fait une sorte d'émulsion saisie dans la gelée qui se prend par refroidissement. On découpe cette gelée en tranches minces qu'on lave à froid. Elles sont ensuite réchauffées jusqu'à redissolution, et la matière liquide est étendue sur des plaques de verre qu'on dessèche. On peut conserver ces plaques sensibles un an et plus à l'obscurité et à sec.

C'est dans cet état qu'on les expose dans la chambre noire à l'impression lumineuse instantanée; rien de sensible n'apparaît après cette courte exposition. On développe l'image soit avec un mélange de sulfate ferreux et d'oxalate neutre de potasse, soit dans une solution d'acide pyrogallique et de sulfite de soude. L'image apparaît dans ce dernier cas aussitôt qu'on ajoute à la liqueur du carbonate de soude.

Dans cette série d'opérations, la gélatine ne sert pas seulement de support au sel sensible; le gélatino-bromure gagne encore en impressionnabilité à la lumière lorsqu'on le conserve 6 à 8 jours liquide à 30 degrés. Le produit change de consistance, verdit un peu et devient altérable même à l'action lumineuse d'une bougie.

C'est par ce procédé, et avec des poses variant de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{500}$ de seconde, que l'on a pu photographier les mouvements rapides et successifs d'un animal en marche, d'un oiseau qui vole, d'un visage atteint d'une émotion subite, obtenir des images instantanées et successives de la photosphère solaire et des éclipses, etc.

QUARANTE-QUATRIÈME LEÇON

LE PLATINE; L'IRIDIUM; LE PALLADIUM; LE RHUTÉNIUM; L'OSMIUM
LE RHODIUM; L'OR

Nous avons placé dans la VIII^e famille des métaux le *palladium*, le *platine*, l'*iridium*, le *rhuténium*, l'*osmium*, le *rhodium* et l'*or*. Ces métaux doivent eux-mêmes se subdiviser en deux sous-familles. Celle du platine contient les cinq premiers, qu'on ne doit pas séparer à cause de leur tétratonicité et du type commun des chlorosels qu'ils forment avec les chlorures alcalins et alcalino-terreux. Celle de l'or et du rhodium comprend ces deux métaux trivalents aptes à former des chloroaurates et chlororhodates analogues, sels qu'on peut comparer aux chloroplatinates et chloro-iridates quoiqu'ils n'en aient pas le type structural. Le palladium forme le terme de passage des métaux de la septième à la huitième famille : tandis que ces derniers ne sont pas oxydables à l'air ni par les acides riches en oxygène, le palladium s'oxyde dans ces conditions; sa faible densité de 11,5 le rapproche aussi de l'argent et l'éloigne du platine. Nous commencerons l'étude des métaux de ce groupe par le plus important de tous, le platine.

LE PLATINE

Le platine se rencontre en grains et pépites disséminés dans les alluvions provenant du remaniement par les eaux des roches serpentineuses et dioritiques. Boussingault l'a trouvé en place dans les filons aurifères du Brésil et de la Colombie traversant des syénites et diorites. C'est dans les sables aurifères de la Colombie qu'il fut découvert en 1735.

On l'appela du nom espagnol de *platina*, petit argent. Depuis il a été rencontré au Brésil dans des alluvions aurifères et diamantifères, à Haïti, à Bornéo, et en 1825 sur les pentes asiatiques, puis sur le versant occidental de l'Oural, à Nisché-Tagilsk, devenu depuis en Russie le centre d'exploitation de ce métal. Il a été signalé aussi en Australie, au Canada, en Californie.

Le platine natif n'est pas pur. Il est tantôt associé au fer, tantôt à l'or, à l'iridium, au palladium ou même au cuivre. Quelquefois, comme dans l'Oural, ou en Colombie, il forme des grains d'un alliage d'iridium, rhodium, palladium, osmium, or, fer et cuivre. Les minerais de l'Oural contiennent en moyenne : 76 de platine, 11,7 de fer, 4 d'iridium, 1,4 de palladium, 4 de cuivre, 0,50 d'osmiure d'iridium, celui-ci en petites tables hexagonales et en grains arrondis très durs, etc. La *sphérolite* PtAs² est un arséniure qu'on trouve quelquefois dans les quartz aurifères.

Préparation du platine. — Il est facile, grâce à sa densité, de séparer la mine de platine par lévigation des sables platinifères. Pour extraire le métal lui-même, la mine est attaquée par une eau régale formée de 6 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. d'acide azotique. Le platine et les autres métaux se dissolvent ; l'osmiure d'iridium, le quartz, le zircon, le fer chromé ou titané qui les accompagnent souvent, restent inattaqués. La solution platinique est évaporée à siccité pour chasser l'acide osmique ; le résidu repris par l'eau est mis à bouillir, et la liqueur est traitée par du sel ammoniac concentré qui donne un précipité cristallin de chloroplatinate et de chloro-iridate d'ammonium. On le recueille, sèche et calcine. Il reste une masse spongieuse de platine mêlé d'iridium, qu'il n'est pas nécessaire de séparer pour les besoins industriels.

Pour obtenir le platine pur, II. Deville fond le platine iridié ci-dessus au creuset de charbon avec 6 à 8 fois son poids de plomb ; il attaque ensuite le culot par de l'acide azotique étendu. Il reste comme résidu un alliage de plomb, platine et rhodium, soluble dans l'eau régale faible, tandis que l'iridium cristallisé reste inattaqué. La solution est alors précipitée par un peu d'acide sulfurique qui sépare le plomb, et traitée enfin par le sel ammoniac, qui donne du chloroplatinate d'ammoniaque. Ce sel chauffé au rouge laisse le platine à l'état spongieux.

Pour obtenir avec ce métal le platine forgé ordinaire, on fond l'éponge de platine au chalumeau oxyhydrique dans un four ou creuset

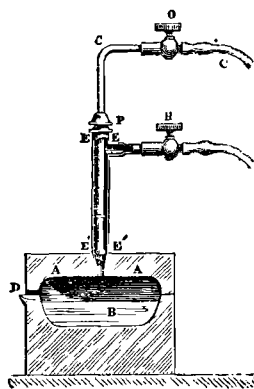


Fig. 256. — Fusion du platine par le chalumeau à oxygène dans un four en chaux vive.

en chaux (fig. 236), four dont les parois font subir au métal un véritable affinage en absorbant les oxydes de fer, cuivre et silicium, dernières impuretés qui accompagnent le platine (*H. Deville et Debray*). Ou bien on traite par le procédé de Wollaston la poudre métallique due à la décomposition du chloroplatinate; il consiste à la tasser fortement à la presse hydraulique dans un cylindre de bronze, et à chauffer au rouge blanc le cylindre de platine déjà très cohérent ainsi préparé. A cette température ce métal jouit de la propriété, qui lui est commune avec le fer, de se souder à lui-même. Il ne reste plus qu'à le forger et à le marteler pendant qu'il est encore incandescent.

Propriétés du platine. — Le platine pur est un métal brillant, d'une couleur très légèrement bleuâtre, moins blanche que celle de l'argent, mou, ductile, malléable; sa ténacité est à peu près celle du fer. Sa densité, lorsqu'il a fondu, est égale à 21.48.

Il est infusible aux feux de forge les plus violents, mais il s'y ramollit et se soude à lui-même. Au chalumeau oxydrique il fond facilement vers 1700 à 1800 degrés, et se volatilise d'une manière sensible.

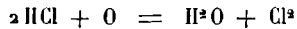
Le platine jouit à un point extrême de la propriété que nous avons déjà signalée dans d'autres corps, charbon, palladium, etc., de condenser les gaz, de les *occlure*, comme dit Graham. Il absorbe plusieurs fois son volume des gaz et vapeurs les plus diverses, en particulier d'hydrogène.

Cette condensation est d'autant plus intense que le métal est plus divisé. L'*éponge de platine*, obtenue en calcinant le chloroplatinate d'ammoniaque, et surtout le *noir de platine*, qui se précipite lorsqu'on réduit à l'ébullition une solution de chlorure platinique additionnée de potasse et de sucre, occluent une quantité de gaz énorme. Le *noir* qui s'obtient en dissolvant le chlorure $PtCl_4$ dans une lessive chaude de potasse, puis réduisant par l'alcool, est dans un état d'extrême division; il absorbe jusqu'à sept cent quarante fois son volume d'hydrogène. On peut admettre que ce gaz y est combiné ou si l'on veut retenu et comme comprimé à plus de mille atmosphères. On comprend donc que la mousse ou le noir de platine enflamment le jet d'hydrogène du briquet de Gay-Lussac (p. 50) : l'oxygène de l'air, d'une part, et de l'autre l'hydrogène qui sort de l'appareil, se précipitant à la fois dans les pores du métal, s'y échauffent à la température nécessaire à leur combustion. On conçoit aussi que la mousse de platine active la combustion, à l'air, des vapeurs d'alcool, d'oxyde de carbone, d'éthylène, etc., unisse l'iode à l'hydrogène, transforme en acide azotique et azoteux le gaz ammoniac, le protoxyde d'azote, le cyanogène, etc.

Le platine ne s'oxyde à aucune température, ni directement, ni en présence des acides riches en oxygène (*acides sulfurique, nitrique, etc.*).

Le chlore ne l'attaque pas directement; mais il se combine à chaud au soufre, quoique difficilement, plus aisément au phosphore, au silicium, au bore, à l'arsenic, à l'antimoine, au fluor. Avec le cyanogène il donne le carbure PtC^2 ; il s'allie aux métaux fusibles. Il ne faut pas chauffer au contact des charbons un creuset de platine; le métal s'unirait rapidement au silicium réduit des cendres du foyer. Il faut éviter aussi de calciner au rouge dans une capsule de platine une matière organique phosphorée; le phosphore formé la percerait rapidement.

Le platine est sans action sur les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, etc. Toutefois, en présence de l'oxygène, le noir de platine décompose lentement l'acide chlorhydrique :



Il se dissout difficilement dans l'eau régale; il est attaqué par le perchlorure de phosphore, par les solutions, même étendues, de chlorure ferrique. Il se dissout dans la lithine tout particulièrement, plus difficilement dans la potasse, qui donne avec lui, au contact de l'air, un platinite K^2O, PtO . Il est altéré par l'azotate de potasse, par le cyanure de potassium, qui dégage de l'hydrogène et forme un platinocyanure, par les sulfures alcalins, par le bisulfate de potasse au rouge vif, etc.

L'inaltérabilité relative et l'infusibilité du platine l'ont fait appliquer à une foule d'usages. On a parlé, p. 153 et 198, des alambics de platine destinés à concentrer l'acide sulfurique et à préparer l'acide fluorhydrique pur. C'est un métal précieux pour les chimistes : les creusets, capsules, becs de chalumeau, lames de platine dont ils font usage résistent aux feux de forge et à la plupart des réactifs.

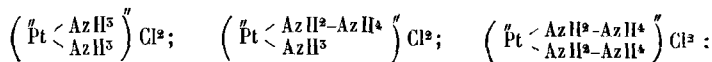
Le platine s'unit au rouge à beaucoup de métaux. Allié au rhodium ou à l'iridium, il donne des alliages inattaquables à l'eau régale. L'alliage de platine et d'iridium, dur et très tenace, presque infusible, a servi à faire le *mètre étalon* international.

CHLORURES DE PLATINE

Il existe deux chlorures de platine, un chlorure platinéux $PtCl^2$ et un chlorure platinique $PtCl^4$.

Chlorure platinéux $PtCl^2$. — On l'obtient en chauffant le tétrachlorure de platine vers 250 degrés : il se dégage du chlore et il reste une poudre d'un gris verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble en pourpre dans l'acide chlorhydrique.

Ce corps s'unit à l'éthylène, à l'ammoniaque, etc. Il se fait dans ce dernier cas des chlorures de platosammonium dont nous donnons ici trois formules :



Chlorure de platosammonium.
Sel vert de Magnus.

Chlorure de platosammonium
ammoniacé.

Chlorure de platosodium ammonium.
1^{re} base de Reiset.

Il s'unit au protochlorure de phosphore PCl^3 et à l'oxyde de carbone (*Schutzenberger*).

Mais les principales combinaisons de ce chlorure sont les chloroplatinites ou chlorures doubles qu'il forme avec les chlorures métalliques. Tels sont le chloroplatinite d'ammonium $\text{PtCl}^2, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$, celui de potassium $\text{PtCl}^2, 2\text{KCl}$, etc., composés cristallisés, rouges, solubles dans l'eau; il donne de même les chloroplatinites de baryum, de zinc, d'argent, etc., et s'unit aussi, comme on le verra, aux alcaloïdes.

Chlorure platinique PtCl^4 . — On l'obtient (ou plutôt son chlorhydrate $\text{PtCl}^4, 2\text{HCl}$) en attaquant le platine par l'eau régale. La présence d'un peu d'azotite de potassium favorise cette action : on évapore la liqueur, puis l'on chauffe modérément jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide. Il répond alors à la composition $\text{PtCl}^4, 2\text{HCl}, 6\text{H}^2\text{O}$.

C'est une masse rouge brun, cristalline, déliquescente, très soluble dans l'eau et l'alcool absolu, acide au goût, de saveur astringente et métallique, brunissant la peau.

Le chlorure platinique paraît former divers hydrates et s'unir aussi à l'alcool pour donner un alcoolate cristallin $\text{PtCl}^4, 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ qui, chauffé, donne le composé $\text{PtCl}^2, \text{C}^2\text{H}^4$.

On a dit qu'à 300 degrés il se transforme en chlorure platineux. Le même effet, se produit en présence des réducteurs; le mercure, le fer, le zinc, l'hydrogène vers 60 degrés, en précipitent le platine métallique. En présence du carbonate sodique, l'alcool, le sucre, l'aldéhyde, donnent du *noir de platine*.

Le chlorure platinique s'unit aux chlorures métalliques et aux chlorures des bases azotées organiques pour former des *chloroplatinates* souvent caractéristiques. Ainsi se produisent les *chloroplatinates d'ammonium* $\text{PtCl}^4, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$, composé jaune très soluble cristallisant en octaèdres réguliers; le *chloroplatinate de potassium* $\text{PtCl}^4, 2\text{KCl}$, poudre formée d'octaèdres réguliers qui ne se dissolvent que dans 111 parties d'eau; le *chloroplatinate de sodium* $\text{PtCl}^4\text{NaCl}, 6\text{H}^2\text{O}$, qui est, au contraire, très soluble; ceux de baryum, calcium, magnésium, zinc, fer, qui sont bien cristallisés et solubles.

La propriété du chlorure platinique de former avec les chlorures des bases organiques des sels solubles ou insolubles bien définis, le fait souvent employer par les chimistes pour rechercher et séparer les alcalis artificiels ou naturels analogues à l'ammoniaque.

Il existe un *dibromure* et un *tétrabromure*, un *diiodure* et un *tétraiodure* de platine analogue aux chlorures précédents

OXYDES DE PLATINE

Lorsqu'on précipite le chlorure platineux par la potasse, il se forme lentement un précipité d'hydrate platineux noir. Ce corps peut s'unir aux acides et aux alcalis. Ses sels sont fort instables. L'acide chlorhydrique donne avec lui du platine métallique et du chlorure platinique.

L'*hydrate platinique* $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se précipite par addition d'une solution de potasse à l'azotate platinique. Les autres sels de platine donnent dans ces conditions un précipité d'un sel double basique. L'hydrate $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ perd son eau par une calcination ménagée. Chauffé brusquement il se réduit en eau, oxygène et platine.

Il se dissout dans les principaux acides et donne ainsi les sels platiniques; mais il joue également le rôle d'acide par rapport aux bases minérales solubles. On connaît le platinat $(\text{PtO}_2)_2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

SELS OXYGÉNÉS DU PLATINE

Les *sels platineux* sont bruns, rouges ou incolores, très instables. Les *sels platiniques* sont jaunes ou bruns, à réaction acide. Les uns et les autres s'unissent à l'ammoniaque pour donner les sels des *bases ammonioplatinés*.

L'*azotate platinique* $(\text{AzO}_3)_2\text{Pt}^{\text{IV}}$ se prépare en traitant le chlorure platinique par l'azotate de potassium aussi longtemps qu'il se fait un précipité de chloroplatinate. Par évaporation de sa solution il donne un azotate basique.

Le *sulfate platinique* $(\text{SO}_4)_2\text{Pt}^{\text{IV}}$ s'obtient en oxydant le sulfure de platine PtS_2 par l'acide azotique. C'est une masse noire, déliquescente; les alcalis le transforment en sels basiques doubles.

Les sels platiniques donnent tous un précipité d'octaèdres et cubo-octaèdres peu solubles, en présence d'acide chlorhydrique, lorsqu'on les additionne de chlorure d'ammonium ou de potassium.

Traités par l'ammoniaque, ils donnent un grand nombre de composés ammoniés.

L'hydrogène sulfuré forme dans les sels platiniques un précipité brun, tantôt soluble, tantôt partiellement insoluble dans les sulfures alcalins.

L'IRIDIUM

Ce corps, découvert par Tennant, en 1803, dans la mine de platine, y est contenu, comme on l'a dit, à l'état d'osmiure cristallisé insoluble

dans l'eau régale (p. 635). On grille cet osmiure pour en retirer l'osmium à l'état d'acide osmique (p. 642), on fond le résidu avec du nitre, et l'on reprend par l'eau bouillante, qui laisse l'iridiate de potassium insoluble. On le transforme par l'eau régale en chlorure double d'iridium et de potassium et l'on chauffe enfin ce sel au rouge dans l'hydrogène qui met l'iridium métallique en liberté.

C'est un corps blanc grisâtre ou blanc d'acier, ressemblant au platine, mais plus infusible encore que lui. Lorsqu'il a été fondu, sa densité est de 22,41. Il s'aplatit sous le marteau, puis devient cassant. Les acides et même l'eau régale sont sans action sur lui.

L'iridium s'oxyde lentement à l'air vers 1000 degrés. Puis cet oxyde se dissocie à température plus haute. Le métal ne s'attaque bien que par fusion avec les alcalis et les azotates alcalins. Le chlore le transforme difficilement au rouge en sesquichlorure Ir^2Cl^6 . Le phosphore et l'arsenic ne s'unissent pas directement à lui.

Le sesquioxyle d'iridium Ir^2O^3 se prépare en décomposant le sesquichlorure Ir^2Cl^6 par la potasse. Il est noir, insoluble dans les acides, sauf dans l'acide chlorhydrique qui en dissout un peu en se colorant en vert olive. Il se dissout aussi dans un excès d'alcali et s'oxyde à l'air en donnant un iridiate de potassium $\text{IrO}^2, \text{K}^2\text{O}$. On connaît un hydrate bleu $\text{IrO}^2, \text{H}^2\text{O}$.

Le perchlorure d'iridium IrCl^4 , qu'on obtient en dissolvant les oxydes dans l'eau régale, forme avec les chlorures de potassium et d'ammonium des chloro-iridates $\text{IrCl}^4.2\text{AzH}^4\text{Cl}$ et $\text{IrCl}^4.2\text{KCl}$ cristallisés en octaèdres réguliers, rouge-noirs, peu solubles dans l'eau.

L'iridium et le platine ont la plus grande analogie.

LE PALLADIUM

Le palladium fut découvert par Wollaston, en 1803, dans le platine de Colombie.

Pour l'extraire, on dissout la mine de platine dans l'eau régale; on enlève la majeure partie du platine et de l'iridium par addition de chlorure de potassium, et on précipite par le zinc les métaux restant dans la liqueur. On les redissout dans l'eau régale, on neutralise par de la soude, et on verse dans la liqueur du cyanure de mercure. Le cyanure palladiéux PdCy^2 se précipite; sa calcination donne le palladium métallique.

C'est un métal blanc d'argent, de 11,3 à 11,8 de densité suivant qu'il a été fondu ou écroui; difficilement fusible au feu du four à vent. Dans une atmosphère oxydante il roche comme l'argent.

Il s'unit directement au soufre, au phosphore, au chlore, à l'iode.

Dans l'oxygène il se recouvre, vers le rouge sombre, d'un oxyde bleuâtre, qui se réduit à plus haute température. Il est difficilement attaqué par l'acide sulfurique, mais il se transforme en nitrate brun par l'acide nitrique chaud.

Le palladium déplace le mercure de son cyanure. Son iodure est coloré en noir brun et insoluble.

Ce métal s'allie au plomb, au cuivre, à l'or, à l'argent et à l'hydrogène. A la température ordinaire, le palladium forgé absorbe 376 volumes de ce dernier gaz; à 200 degrés l'éponge métallique qui résulte de la calcination du cyanure en absorbe 685 volumes; placé au pôle négatif du voltamètre, le palladium se charge de 982 vol. du même gaz: il se fait ainsi un véritable alliage Pd^4H^2 (*Graham*). En même temps le métal augmente de volume et acquiert des propriétés magnétiques.

On ne connaît qu'un oxyde palladeux PdO salifiable; il résulte de la calcination du nitrate, il est de couleur noire. L'oxyde palladique PdO^2 , très instable, se précipite du chlorure concentré PdCl^4 par addition de carbonates alcalins.

Il existe deux chlorures de palladium: le *chlorure palladeux* PdCl^2 , cristallisé, brun, déliquescent, d'où les carbonates précipitent l'hydrate palladeux; et le *chlorure palladique* PdCl^4 que l'eau décompose en dégageant la moitié de son chlore, mais qui donne avec les chlorures métalliques des chloropalladates analogues aux chloroplatinates. Le chlorure palladeux est un des réactifs les plus sensibles des iodures, qu'il précipite en noir brun. Si l'on dissout le chlorure de palladium dans l'ammoniaque, la solution laisse déposer le chlorure de palladium ammonium ammoniacal $(\text{AzH}^3.\text{Pd}.\text{AzH}^3)^2\text{Cl}^2.2\text{AzH}^3$.

LE RUTHÉNIUM. — L'OSMIUM

Ces deux éléments ont les plus grandes analogies entre eux. Ils servent de termes de passage des métaux de la famille du fer à ceux du platine; ils sont intermédiaires entre ce métal et le manganèse (Voir la *Classification périodique des éléments*, p. 38).

Ruthénium. — L'iridium brut, que l'on retire de l'osmiure d'iridium, contient la majeure partie du ruthénium de la mine de platine. On l'en extrait par des procédés complexes qu'il est inutile de décrire ici.

Le ruthénium est un métal dur, un peu malléable, puis cassant, grisâtre, de densité = 12,06; fusible au chalumeau oxydrique; inattaquable à l'eau régale; il ne peut être oxydé que par un mélange de potasse et de nitre.

Il brûle dans l'oxygène avec une flamme fumeuse et une odeur d'ozone. On connaît les oxydes RuO , poudre métallique noire insoluble dans les

acides; Ru^2O^3 , poudre brune soluble dans les acides avec une couleur orange; RuO^3 , qui donne un hydrate $\text{RuO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ capable de s'unir aux acides; RuO^5 , qui n'est connu qu'à l'état de ruthénate de potasse $\text{RuO}^5, \text{K}^2\text{O}$; l'acide perruthénique dont on ne connaît aussi que le sel potassique RuO^4K ou $\text{Ru}^2\text{O}^7, \text{K}^2\text{O}$, sel de couleur verte; enfin le tétr oxyde de ruthénium RuO^4 , corps volatil, non vénéneux, jaune d'or, à odeur nitreuse, assez soluble dans l'eau; il constitue un oxydant énergique.

On ne connaît que peu de sels oxygénés de l'oxyde RuO^2 ; le sulfate a pour formule $\text{RuO}^2, 2\text{SO}^5$.

Les chlorures de ruthénium répondent aux formules: RuCl^2 (corps insoluble dans l'eau); Ru^2Cl^6 (brun, déliquescent, donnant des chlororuthénates), et RuCl^4 , corps soluble dans l'eau et l'alcool, apte à s'unir aux chlorures métalliques pour former des chlororuthénates tels que $\text{RuCl}^4, 2\text{KCl}$, correspondant aux chloroplatinates.

Osmium. — L'osmium a été découvert par Tennant en 1803 dans la mine de platine, où il existe à l'état d'osmiure d'iridium.

Le procédé le plus simple pour l'obtenir a été donné par Fremy. Il consiste à griller cet osmiure dans un courant d'air sec (fig. 237). Il

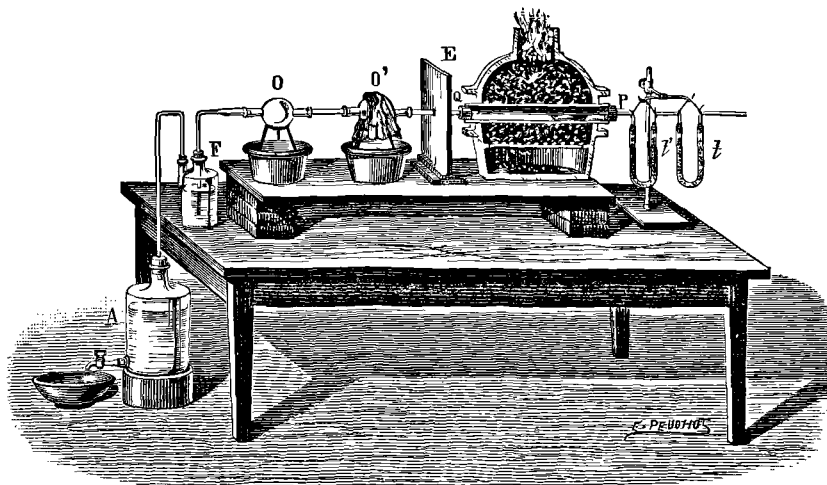


Fig. 237. — Préparation de l'acide osmique par grillage de l'osmiure d'iridium. A, fontaine pour aspirer l'air qui se dessèche dans les tubes ll' . — PQ, tube où l'on chauffe l'osmiure au rouge. — OO' , ballons pour recevoir l'acide osmique volatilisé.

se fait ainsi de l'acide osmique volatil qui distille dans une série de ballons, où il se condense en grande partie; le reste des vapeurs va se dissoudre en F dans une lessive de potasse. Il suffit ensuite, pour obtenir l'osmium lui-même, de faire passer dans un tube porté au rouge un mélange de vapeurs d'acide osmique et d'oxyde de carbone.

On peut aussi soumettre le sulfure d'osmium à la calcination.

On connaît l'osmium sous divers états : pulvérulent, compact et cristallisé. Sa densité est de 22,4. Son éclat est métallique avec un ton bleuâtre. C'est un métal très dur. Il est absolument infusible à la température de fusion du platine ; il se volatilise un peu plus haut.

On connaît cinq oxydes d'osmium. Le *protoxyde* OsO a des tendances basiques douteuses.

Le *trioxyde* ou *acide osmique* OsO_3 se conduit comme un acide faible.

Le *tétraoxyde* ou *anhydride osmique* OsO_4 s'obtient, comme il vient d'être dit, par le grillage de l'osmiure d'iridium.

Cet acide forme de longs prismes réguliers, brillants, flexibles, fusibles à 40 degrés, bouillant vers 100, d'une odeur très piquante de raifort. Ses vapeurs attaquent vivement les yeux en produisant l'effet d'un coup vigoureusement asséné ; elles irritent les organes respiratoires, excitent la toux, et sont fort dangereuses à respirer. Leur toxicité est analogue à celle de l'hydrogène arsénié ou phosphoré. Leur meilleur antidote, d'après Claus, serait l'hydrogène sulfuré.

L'acide osmique se dissout dans les alcalis en formant des solutions jaunes ou rouges, inodores à froid, mais laissant échapper à chaud des vapeurs d'acide osmique.

Le fer, le zinc, le cuivre, réduisent complètement les solutions d'acide osmique.

Cet acide tache la peau et le linge en noir. L'acide tanique le réduit en le faisant passer par des tons bleus et pourpres très riches. Les corps gras, les lécithines, la myéline, le réduisent aussi lentement. La graisse se colore en brun à son contact, la myéline en noir bleuâtre, les muscles en brun clair. En même temps ce réactif conserve et durcit les tissus : aussi est-il fort employé en micrographie.

On a dit (p. 100) comment on utilise l'acide osmique pour fixer les bactéries des eaux et de l'air.

L'osmium donne les trois chlorures OsCl_2 , Os^2Cl_6 et OsCl_3 . Ce dernier se produit à chaud par l'action du chlore sur l'osmium. Il est fusible, rouge et déliquescent ; li donne des *chloro-osmiates* tels que $\text{OsCl}_3 \cdot 2\text{NaCl}$ répondant aux chloroplatinates. Les chlorosmiates de potassium et d'ammonium sont des précipités cristallins très peu solubles.

LE RHODIUM

Nous avons vu (p. 634) que le rhodium et l'or constituent la deuxième section des métaux de la huitième famille, les métaux trivalents. Nous ne dirons ici quelques mots du rhodium que pour montrer son analogie avec l'or.

Le rhodium se trouve dans la mine de platine, quelquefois allié à l'or (*rhodite*). Après avoir dissous la mine dans l'eau régale, on précipite la majeure partie du platine et de l'iridium par le chlorure ammonique et l'on enlève le palladium par le cyanure de mercure ; on décompose ensuite l'excès du cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et l'on reprend par l'alcool. Il dissout les chloroplatinates et chloro-iridates de sodium, ainsi que les chlorures de cuivre et de mercure, et laisse le chlororhodate de sodium. On le lave et le calcine. Le rhodium reste comme résidu insoluble.

C'est un métal moins fusible que le platine, blanc à reflets bleuâtres. Sa densité = 12,1. Il est inattaquable par l'acide sulfurique et l'eau régale. Il s'allie facilement à tous les métaux.

Il donne deux chlorures : un sous-chlorure mal connu et un trichlorure $RhCl^3$ qu'on obtient en faisant passer au rouge vif un courant de chlore sur le rhodium précipité ou en traitant le chlororhodate de sodium par l'acide sulfurique concentré. C'est un corps brun rouge insoluble. Il forme un hydrate soluble et même déliquescent $RhCl^3, 4H^2O$, et des chlororhodates. Celui de sodium $RhCl^3, 3NaCl, 9H^2O$ s'obtient en attaquant par le chlore au rouge un mélange de rhodium et de sel marin. Il cristallise en prismes orthorhombiques rouges. On connaît trois oxydes : RhO se forme lorsqu'on chauffe au rouge le rhodium pulvérent, c'est une poudre noire difficile à réduire par la chaleur ; Rh^2O^5 s'obtient par calcination de l'azotate. Il existe enfin un bioxyde RhO^2 .

Le sesquioxyde Rh^2O^3 seul est salifiable. On l'obtient à l'état hydraté $Rh^2O^3, 3H^2O$, en traitant le chlororhodate de sodium par la potasse. Il se dissout dans les divers acides et donne ainsi des sels. Le sulfate $Rh^2O^3, 3SO^5, 12H^2O$ forme une masse cristalline jaune, acide, styptique. Il existe des sulfates doubles tels que $Rh^2O^3, 3K^2O, 6SO^5$.

Les solutions de chlororhodate d'ammonium traitées par l'ammoniaque donnent deux séries de sels analogues aux composés ammonio-cobaltique et ammonio-chromique.

L'OR

L'or a été de tout temps connu et recherché. Il se rencontre à l'état natif, et son éclat ainsi que son inaltérabilité l'ont fait dès la plus haute antiquité distinguer et employer comme ornement et objet d'échange. Les anciens Égyptiens le comptaient au nombre de leurs matières les plus précieuses. Schliemann a retiré en abondance des bijoux d'or des tombeaux de Mycène datant de 2000 ans environ avant notre ère. D'après les Vedas, les peuples aryens en paraient leurs vêtements ; ils distin-

guaient même l'or pur de l'or de roche ou or natif, et de l'alliage d'or et d'argent, l'électron des Grecs.

L'or, comme le platine, se trouve soit dans des alluvions aurifères ou conglomérats provenant de la désagrégation de roches plus anciennes, soit en filons traversant des roches éruptives. En Australie, la venue de l'or s'est faite à deux époques : l'une fort ancienne, contemporaine du silurien supérieur, l'autre plus récente, répondant à la fin de l'ère tertiaire. Les alluvions pliocènes contiennent l'or de cette seconde origine. En Californie, l'or apparaît dans des filons de roches éruptives formés et remplis vers la fin du miocène. En Hongrie, en Transylvanie, c'est encore dans des roches andésitiques et syénitiques que l'on rencontre l'or. Le remplissage de ces filons date de la fin du miocène : c'est aussi l'époque de l'apparition de l'homme. Les gisements d'or de la Russie, de l'Asie, du Thibet, du Brésil, du Mexique, se présentent dans des conditions analogues.

Ces filons, où l'or est accompagné de quartz, de pyrite, de mispickel, de galène, souvent aurifères, de sulfure d'antimoine, de minerais d'argent et quelquefois de platine, ont été primitivement parcourus par des eaux minérales d'origine volcanique ou éruptive qui paraissent avoir tenu ces métaux en dissolution à l'état de chlorures doubles, grâce à la grande richesse de ces eaux en chlorures et acide chlorhydrique. Les chlorures d'or, de platine, de fer, d'argent, ont été ensuite lentement transformés en sulfures ou réduits au contact du gaz sulfhydrique dont les émanations profondes sont toujours chargées.

La production annuelle totale de l'or est évaluée à 1 600 millions de francs. L'extraction américaine en représente les 50 centièmes; les mines de Russie, d'Australie, du Cap, sont ensuite les plus riches. En France quelques rivières roulent des paillettes d'or : le Rhône, la Garonne, l'Ariège, le Paillon. Mais l'or y est trop rare pour être exploitable.

Extraction de l'or. — L'extraction de l'or des alluvions aurifères ou des déblais filoniens se fait par des procédés essentiellement mécaniques fondés sur la grande densité du métal et de ses alliages. On broie, ou réduit en poudre grossière, les sables et déblais, et on les soumet à des lavages qui entraînent les parties les plus légères. Longtemps on a lavé ces sables à la main, à l'aide de la *sébile* ou *battée*, puis au *rocker*. Aujourd'hui l'eau des glaciers ou des hautes régions est conduite jusqu'aux *placers* ou terrains aurifères des vallées montagneuses; on l'y fait tomber en cascades qui sapent, désagrègent les alluvions et entraînent leurs détritits à travers des canaux de bois ou *sluices* armés de lames transversales, canaux dans le fond desquels on a versé une certaine quantité de mercure. L'or en paillettes ou en pépites,

arrêté, grâce à sa densité, par les sinuosités du fond du canal, s'amalgame et reste dans les sluices; on recueille de temps en temps cet amalgame et on le distille.

En Piémont et dans le Tyrol les pyrites et quartz aurifères sont broyés avec du mercure dans des auges circulaires; l'amalgame formé est ensuite séparé en ajoutant de nouveau mercure, puis lavant à l'eau, qui enlève peu à peu les matières terreuses.

On peut enfin appliquer aux pyrites arsenicales aurifères, qui ne donnent point d'or par amalgamation, un traitement par voie humide qui consiste à les griller d'abord, puis à les broyer et à les soumettre à l'action du chlore. Le chlorure d'or formé se dissout; on le précipite ensuite par le sulfate ferreux.

Propriétés de l'or. — L'or pur peut être obtenu par divers procédés en partant du métal brut ou natif. On peut l'affiner en le fondant sous le borax dans un creuset (fig. 238) où l'on fait passer, au moyen d'un tube de porcelaine et durant quelques minutes, un courant de chlore qui transforme l'argent et les métaux ordinaires en chlorures volatils à cette température. L'or, quelquefois mêlé d'un peu de platine, reste seul inattaqué.

L'or pur est d'une belle couleur jaune éclatante lorsqu'il est poli. C'est le plus malléable des métaux. On peut le réduire en feuilles de un millième de millimètre d'épaisseur. Elles laissent passer par transparence une lumière vert bleuâtre.

La densité de l'or est de 19,37. Il fond à 1237 degrés et paraît alors vert; il se volatilise à une température plus élevée ou par l'action d'une forte batterie électrique. Ses vapeurs

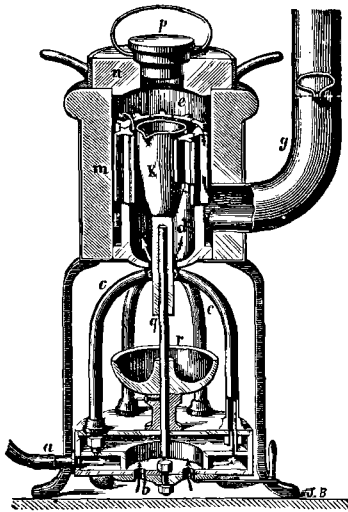


Fig. 238. — Four à gaz Perrot pour la fusion de l'argent, de l'or, du cuivre, etc.

sont vertes par transparence et violettes par réflexion. Comme le platine et le fer, l'or peut se souder à lui-même sans fondre.

C'est un métal fort peu altérable. L'air, l'oxygène, le *soufre*, l'eau, les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc., ne l'attaquent pas. Les alcalis, même fondus, ne le dissolvent pas, si ce n'est en présence de l'air. L'arsenic, le phosphore, l'antimoine, le chlore, le brome, l'iode, se combinent à l'or à chaud ou à froid. Le chlore est sans action sur lui froid ou à très haute température. L'or s'unit facilement au mercure

et donne de nombreux alliages avec les métaux. Il se dissout dans l'eau régale sous forme de chlorure $AuCl^3$.

Alliages d'or. Titrages des bijoux et monnaies. — Les alliages les plus usités en France sont : l'*alliage des monnaies d'or*, qui contient 900 d'or fin et 100 de cuivre, métal qui en augmente la dureté; et l'*or des bijoux*, qui peut être aux titres de 920, 840 et 750 millièmes d'or fin.

Les essais ou titrages d'or se font soit au *touchau*, soit par coupellation.

La première méthode, très rapide, donne le titre à 10 millièmes près environ. Sur une pierre dure siliceuse, de couleur noire, dite *pierre de touche*, on fait un trait en frottant l'alliage à essayer; à gauche et à droite de ce trait on en fait deux autres avec le *touchau* T (fig. 239), étoile à cinq branches portant à chaque extrémité des alliages d'or de titres connus; puis on passe transversalement sur ces trois traits un bouchon de verre *b* trempé dans de l'acide nitrique additionné de 3 pour 100 d'acide chlorhydrique (flacon F, fig. 239). A la façon dont se comporte avec cet acide le trait de l'alliage à titrer, par rapport aux traits produits par les alliages connus du touchau, on détermine approximativement le titre cherché.

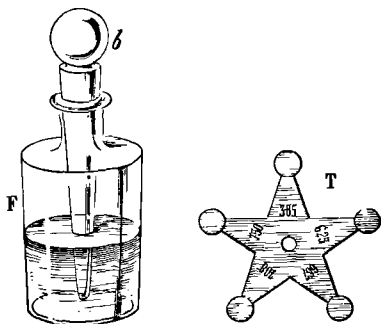


Fig. 239. — Essais de l'or à la pierre de touche. T, touchau. — F, flacon à acide nitrique étendu avec son bouchon spécial.

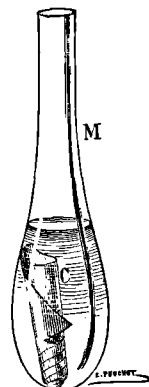


Fig. 240. — Matras d'essayeur avec son cornet d'alliage d'or et son acide.

L'autre méthode de titrage est tout à fait précise. Elle consiste à coupler un demi-gramme de l'alliage d'or à titrer avec 3 fois son poids d'argent et 10 fois son poids de plomb. Après que l'*éclair* s'est produit, il reste dans la coupelle un bouton d'or et d'argent alliés qu'on lamine, réduit en cornet C, et introduit dans un matras d'essayeur (fig. 240). On dissout alors l'argent par l'acide nitrique, et avec quelques précautions, après avoir lavé et calciné, on pèse l'or métallique qui reste.

CHLORURES D'OR

Il en existe deux, le *chlorure aureux* AuCl et le *chlorure aurique* AuCl^3 .

Le premier s'obtient en chauffant le chlorure aurique à 200 degrés. Chauffé plus fort, il se décompose en or et en chlore.

Traité par l'eau, le chlorure aureux donne immédiatement du chlorure aurique et de l'or métallique. Une solution froide de potasse le transforme en oxyde aureux Au^2O . Il s'unit indirectement à quelques chlorures alcalins. On connaît le corps AuCl, KCl et aussi $\text{AuCl}, \text{PCl}^3$.

Le *chlorure aurique* AuCl^3 s'obtient par l'action du chlore sur l'or à 300°, ou en dissolvant ce métal dans l'eau régale ; par évaporation à température modérée, il se dépose des cristaux jaunes d'acide hydrochloraurique $\text{AuCl}^3, \text{HCl} + 4\text{H}^2\text{O}$. La chaleur du bain-marie en chasse l'acide chlorhydrique et laisse le chlorure anhydre AuCl^3 sous forme d'une masse rouge brun, cristalline, déliquescence, amère, soluble dans l'eau l'alcool et l'éther.

La lumière, le gaz hydrogène, beaucoup de métaux et de métalloïdes, le soufre et le sélénium à l'ébullition, réduisent l'or de son chlorure. Il en est de même des sels ferreux à froid, de l'acide oxalique à chaud, du tannin, d'un grand nombre de matières organiques, surtout en présence des carbonates alcalins.

Le chlorure stanneux en solution étendue précipite de ce chlorure de l'or très divisé qui constitue le *pourpre de Cassius*. Cette réaction est d'une extrême sensibilité. Une solution contenant un 135000 d'or devient encore violacée par l'addition de chlorure d'étain.

La laine, la soie, la peau, se colorent en pourpre au contact de ce chlorure.

Le chlorure d'or joue le rôle d'acide vis-à-vis des chlorures alcalins et terreux : on connaît des *chloraurates* de potassium $\text{AuCl}^3, \text{KCl} \text{aq.}$; de sodium $\text{AuCl}^3, \text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$; d'ammonium $\text{AuCl}^3, \text{AzH}^4\text{Cl}, 3\text{H}^2\text{O}$. Tous ces sels sont cristallisés et solubles.

Le *chloraurate de sodium* a été préconisé, en médecine, par Chrétien, sous le nom de *sel de Figuier*, dans le traitement des maladies vénériennes et scrofuleuses. On l'emploie à la dose de quelques milligrammes.

Les sels d'or sont vénéneux.

OXYDES D'OR

Il existe trois oxydes d'or : l'*oxyde sous-aureux* Au^2O , l'*oxyde aureux* AuO et l'*oxyde aurique* Au^3O^3 .

Le premier est une poudre violette qui se prépare généralement en traitant une solution de chlorure aurique par de l'azotate mercurieux :



L'oxyde sous-aureux ne s'unit ni aux acides ni aux alcalis.

L'oxyde AuO donne quelques sels instables.

L'oxyde aurique s'obtient à l'état d'hydrate pulvérulent bleu noir $\text{Au}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$ en faisant digérer avec de la magnésie une solution de perchlorure d'or; il se forme une combinaison d'aurate de magnésie insoluble qu'on décompose ensuite par l'acide nitrique étendu, qui laisse l'hydrate $\text{Au}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$. Les acides azotique et sulfurique concentrés le dissolvent, mais l'eau le précipite de ces solutions. Avec l'acide chlorhydrique, il donne le chlorure d'or AuCl^3 . La potasse, la soude, l'oxyde de zinc, celui de magnésium, etc., s'unissent à lui pour donner des aurates. Cet oxyde peut donc jouer indifféremment le rôle de base et celui d'acide faible.

L'ammoniaque et les sels ammoniacaux produisent à son contact l'*or fulminant*. C'est une poudre vert olive foncée qui paraît répondre à la formule $2(\text{AzH}^3, \text{Au}''\text{Az}), 3\text{H}^2\text{O}$. Elle détone violemment lorsqu'on la frotte.

SELS D'OR

L'oxyde d'or Au^2O^5 ne donne naissance qu'à des sels mal définis et fort instables. Il se dissout dans l'acide nitrique concentré, mais l'azotate formé se décompose par évaporation ou par addition d'eau. Telle est d'ailleurs l'allure générale de tous ces sels.

Nous distinguerons toutefois parmi eux : 1° l'hyposulfite double d'or et de sodium $(\text{S}^2\text{O}^5)^2 \text{Au}'\text{Na}^5, 2\text{H}^2\text{O}$, sel soluble cristallisable en aiguilles blanches, qu'on obtient lorsqu'on mélange des solutions concentrées de chlorure d'or et d'hyposulfite de sodium et qu'on précipite par l'alcool. Ce composé a été employé pour fixer les images daguerriennes; 2° le *cyanure aureux* AuCy , poudre cristalline d'un beau jaune, qu'on prépare en traitant le cyanure aurosopotassique par l'acide azotique étendu; 3° le *cyanure aurosopotassique*, qui se fait en dissolvant l'oxyde d'or, ou l'or fulminant, dans le cyanure de potassium. Ce composé, qui répond à la formule $\text{Au}'\text{Cy}, \text{CyK}$, est soluble dans l'eau; il est très employé dans la dorure galvanique.

Les *caractères des sels d'or* ont été indiqués déjà page 648 à propos des chlorures de ce métal.

Pourpre de Cassius. — On désigne sous ce nom un corps, de composition mal connue, depuis longtemps employé pour colorer le verre, les émaux, la porcelaine, etc., en rose, rouge rubis ou bleu verdâtre.

Il fut découvert en 1683 par Cassius en traitant par de l'étain les

solutions d'or dans l'eau régale. On peut le préparer en faisant agir sur une dissolution de chlorure d'or un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Il se présente sous forme de flocons pourpres qu'on lève et sèche. Calciné, ce corps devient rouge brique et laisse comme résidu un mélange d'or métallique et d'oxyde stannique. Debray considérait le *pourpre de Cassius* comme une laque d'acide stannique colorée par de l'or très divisé. Dumas le regardait comme de l'oxyde aureux uni à de l'acide stannique.

DORURE

Nous n'avons rien à dire ici de la dorure mécanique par apposition de feuilles d'or très minces à la surface des bois, mastics, tissus, etc.

On peut dorer les métaux par trois procédés fort différents : *au mercure*, *au trempé*, ou *par voie galvanique*.

Dorure au mercure. — Les métaux à dorer sont d'abord parfaitement décapés au feu, aux acides et à l'eau, puis séchés, brossés avec une brosse en fils de laiton trempée dans de l'azotate de protoxyde de mercure pour amalgamer leur surface, et frottés enfin avec un alliage de 8 parties de mercure et de 1 partie d'or. Les objets ainsi préparés sont placés dans des fours à fort tirage où le mercure se volatilise vers le rouge. L'or reste adhérent aux surfaces métalliques : il est mat, et ne devient brillant que par brossage et brunissage. Cette industrie est dangereuse pour les ouvriers, sans cesse exposés aux vapeurs mercurielles.

Dorure au trempé. — Le métal à dorer est trempé dans une solution bouillante de chlorure d'or légèrement alcalinisée de bicarbonate de potasse. On peut aussi se servir d'une solution de cyanure d'or dans le cyanure de potassium. L'or se précipite sur le métal, préalablement décapé.

Dorure galvanique. — C'est le même principe que pour l'argenture. Le bain d'or doit être neutre ou alcalin. Il s'obtient en dissolvant le cyanure d'or dans 10 fois son poids de cyanure de potassium. Les pièces métalliques, *décapées* et *dérochées* dans l'acide nitrique faible, enfin lavées à l'eau pure, sont suspendues, au pôle négatif de la pile, dans la solution de cyanure d'or et de potassium. Une lame d'or placée au pôle positif trempe dans ce même bain et ferme le courant. Elle restitue peu à peu à la liqueur du bain galvanique l'or, qui se dépose sur la pièce à dorer.

QUARANTE-CINQUIÈME LEÇON

LE TITANE; LE ZIRCONIUM; L'ÉTAIN. — LE MOLYBDÈNE; LE TUNGSTÈNE; L'URANIUM

Les métaux dont il nous reste à parler sont ceux qui, placés sur la limite des métalloïdes, se confondent presque avec eux. Ils en diffèrent toutefois en ce qu'ils donnent un oxyde salifiable et par conséquent des sels. Mais ceux-ci sont généralement *très instables*, décomposables par l'eau et par la chaleur. A la façon des métalloïdes, ils forment, surtout en s'unissant à l'oxygène, des acides très stables. Dans leurs combinaisons au maximum avec les éléments halogènes ils se conduisent comme des métalloïdes.

Nous avons divisé ces métaux métalloïdiques en deux familles, suivant que leur atomicité est *paire* ou *impaire*. Nous étudierons les métaux métalloïdiques à atomicité impaire dans la leçon suivante. La première famille, à atomicités paires, comprend : le *titane*, le *zirconium*, l'*étain*, — métaux tétraatomiques ; le *molybdène*, le *tungstène*, l'*uranium*, — éléments hexatomiques. Ce sont là deux sous-familles bien distinctes. La première se rattache aux métalloïdes tétravalents, *carbone*, *silicium*, *germanium*. Les autres n'ont pas d'analogues.

On peut établir le parallélisme suivant :

	Protoxydes ou protosulfures.	Bioxydes.	Bichlorures.	Tétra- chlorures.	Oxy- chlorures.
Carbone	CO	CO ²	—	CCl ⁴	COCl ²
Silicium. . . .	SiS	SiO ²	—	SiCl ⁴	SiOCl ²
Titane	TiO	TiO ²	TiCl ³	TiCl ⁴	TiOCl ²
Zirconium . . .	—	ZrO ²	ZrCl ³	ZrCl ⁴	ZrOCl ²
Étain	SnO	SnO ²	SnCl ³	SnCl ⁴	SnOCl ²

Comme les acides carbonique et silicique, les acides TiO², ZrO², SnO² sont des acides énergiques, mais ils peuvent jouer avec certains acides forts le rôle de bases. Nous avons vu cette tendance se manifester déjà dans la silice et l'acide germanique.

Dans l'étude des métaux de notre IX^e famille nous commencerons par l'étain, qui est le plus important et le mieux connu.

L'ÉTAIN

Bien que l'étain entre dans la composition du bronze, qui date des commencements des âges historiques, ce métal n'a été connu et isolé, du moins à l'état de pureté, qu'au temps des Grecs et des Romains (Berthelot, *Origines de l'Alchimie*, p. 229). Les îles *Cassitérides*, aujourd'hui

d'hui Britanniques, étaient déjà célèbres chez ces peuples pour leurs riches gisements d'étain⁽¹⁾. Ils donnèrent à ce métal le nom de *ασσιντερρος*, les latins l'appelèrent *plumbum album*, *stannum*. Les Romains exploitaient aussi les mines de la péninsule Ibérique, et l'étamage des bronzes qui se faisait dans les Gaules, au pays des Arvernes et des Bituriges, était déjà de leur temps fort estimé. Mais, comme aujourd'hui, l'étain paraît aussi avoir été, dès cette époque lointaine, importé en Europe de la presqu'île de Malacca et surtout de l'île de Banca, qui possédaient des minerais d'alluvion très riches, et qui nous fournissent encore à cette heure l'étain le plus pur. Les Cornouailles, la Saxe, la Bohême, l'Espagne, le Chili, le Mexique, les Indes, ont aussi d'importants gisements d'étain.

L'étain est apparu à travers les failles des roches granitoïdes vers la fin de l'époque dévonienne. On le rencontre presque toujours à l'état d'oxyde stannique SnO_2 , la *cassitérite* des minéralogistes : il est souvent accompagné de tungstène, de molybdène, d'antimoine, de cuivre et de zinc sulfurés. Sa gangue est le quartz, le spath fluor, et quelquefois les borates.

Métallurgie de l'étain. — L'extraction de l'étain est très simple. Le minerai est trié, bocardé et lavé pour en séparer la roche. S'il est accompagné de sulfures et d'arséniures, on le grille pour oxyder le soufre

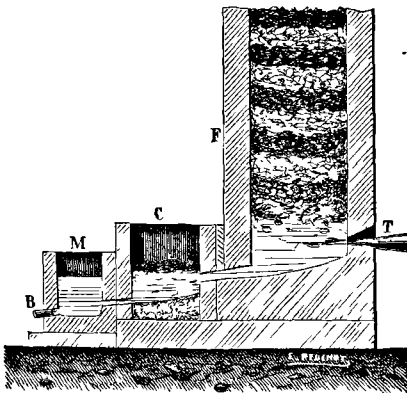


Fig. 241. — Four à manche pour produire l'étain.

et l'arsenic, on lave le produit du grillage, on le sèche, on le mélange avec du charbon de bois, et l'on ajoute un peu de quartz lorsqu'il est ferrifère, un peu de chaux s'il contient du wolfram ou du molybdène. Ce mélange est chauffé dans des fours à manche F (fig. 241) munis d'une machine soufflante T. L'oxyde d'étain est réduit par le charbon au rouge; scorie et métal s'écoulent au creuset et de là dans deux bassins successifs de réception C, M. On affine

l'étain en le réchauffant ensuite avec un peu de chaux et de houille dans des fours spéciaux où l'on agite le métal fondu avec des branches de bois vert qui, en se calcinant, ramènent toutes les crasses à la surface.

⁽¹⁾ Les Chaldéens lui donnaient déjà le nom de *kastira*, d'où le nom d'îles Cassitérites où il y a de l'étain. Le mot étain, *tin* en anglais et hollandais, *tean* en suédois, vient du malais *tisna* (*tisna putih*, métal blanc ou étain, *tisna hitam*, métal noir ou plomb).

La production annuelle de l'étain est de 7500000 kilogrammes.

L'*étain chimiquement pur* se prépare en réduisant par du charbon de sucre, dans un creuset brasqué, l'acide stannique préalablement purifié.

Propriétés de l'étain. — C'est un métal blanc d'argent très légèrement jaunâtre; quelquefois un peu bleuâtre s'il contient du plomb. Sa densité est de 7,28. Frotté entre les doigts il prend une odeur spéciale, il laisse à la langue un goût sensible rappelant légèrement le poisson.

Il fond à 228° et se solidifie à 225°. Il a une texture cristalline. Par refroidissement lent, on obtient des cristaux en tables quadrangulaires appartenant au système régulier. Il peut aussi cristalliser en prismes à base carrée. L'étain est mou, malléable, ployable entre les doigts; lorsqu'on le tord, il fait entendre un *cri*, sorte de bruit de cassure dû au frottement des cristaux les uns contre les autres. Il peut être réduit en lames très minces et en fils peu tenaces.

Refroidi à — 40° il perd son éclat métallique, devient gris, friable, et augmente notablement de volume; sa densité tombe alors à 5,95.

L'étain ne s'oxyde pas à l'air; vers 200 degrés il se transforme assez rapidement, si l'on renouvelle les surfaces, en un mélange de protoxyde et de bioxyde. Cette oxydation est très accélérée par la présence d'un peu de plomb.

L'étain ne s'altère pas sensiblement dans l'eau; mais il est assez vite attaqué par l'eau salée, surtout à chaud et en présence du vinaigre. Ce sont les conditions auxquelles est souvent soumis l'étamage de nos ustensiles culinaires. Au rouge, l'étain décompose la vapeur aqueuse en donnant de l'acide stannique et de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain, qu'il transforme en chlorure stanneux SnCl^2 . L'acide azotique ordinaire l'oxyde en le faisant passer à l'état d'acide métastannique insoluble Sn^5O^{10} . L'acide sulfurique ne l'attaque qu'à chaud et s'il est concentré. Il se dégage SO^2 et H^2S .

L'étain s'unit directement aux corps haloïdes, au soufre, au phosphore, à l'arsenic, aux métaux. Il se dissout dans les alcalis et donne des métastannates.

Ses usages sont nombreux. Il est quelquefois employé à l'état isolé, le plus souvent il entre dans des alliages tels que le bronze et le *pewter* des Anglais qui renferme 8 pour 100 d'antimoine, 1 de bismuth, 4 de cuivre et 87 d'étain. C'est un excellent alliage à recommander pour faire les vases à boire, les brocs, les théières, etc.

Mais l'étain sert surtout à étamer la vaisselle de cuivre et de fer. Quoiqu'il n'y ait pas de danger sensible à employer pour les usages domestiques la vaisselle de cuivre ou de tôle non étamée, son usage présente

quelques inconvénients dont le principal est le goût spécial métallique ou nauséeux que le cuivre imprime aux aliments acides, et celui d'encre que leur communique le fer. Pour étamer les objets de cuivre, on frotte à chaud la surface à étamer avec du sel ammoniac ou de la résine, et l'on chauffe la pièce : l'oxyde qui salissait le métal et qui aurait empêché l'adhérence de l'étain, se transforme en chlorure volatil, et le métal réduit est ainsi mis à nu. En promenant alors de l'étain fondu à la surface de la pièce à étamer il se forme un véritable alliage superficiel. Malheureusement, on peut affirmer que fort rarement l'étain employé est exempt de plomb. Il provient généralement des rognures d'étain, soudures, résidus d'atelier, déchets presque toujours plombifères qu'on mélange à de l'étain neuf. Aussi peut-on dire que l'étamage remplit mal le but hygiénique qu'on se propose. Pour se garantir du cuivre, dont l'influence fâcheuse est plus théorique que réelle, on s'expose au danger de l'intoxication saturnine continue. C'est grâce à cette pratique de l'étamage qu'un grand lycée de Paris fut le théâtre il y a quelques années d'un empoisonnement chronique qui se généralisa sur plus de 300 personnes, et que des accidents semblables se sont reproduits de temps à autre, à Paris même, où l'étamage est bien surveillé. On peut juger par là de ce qui arrive dans la pratique courante, en particulier à la campagne.

Aussi a-t-on proposé de remplacer l'étain, trop souvent plombifère, par un alliage de 4,5 d'étain, 0,28 de nickel et 0,2 de fer. On obtient ainsi un étamage plus blanc, plus résistant qu'avec les étains habituels et qui n'offre aucun inconvénient pour l'hygiène. Il adhère au cuivre et à la fonte.

On doit aussi se tenir en garde contre l'usage que l'on fait des feuilles dites d'*étain* ou d'*argent* pour envelopper les conserves alimentaires, le chocolat, les fromages, le tabac, etc., elles peuvent contenir du plomb et ont donné lieu à des empoisonnements.

Le fer-blanc est de la feuille de fer étamée. On l'obtient en découpant d'abord les tôles dans de l'acide sulfurique étendu, les frottant de sable, les plongeant dans un bain de suif, puis dans un bain d'étain recouvert lui-même de graisse. Il se forme ainsi à la surface de la lame de fer un véritable alliage qui la protège contre l'oxydation jusqu'à ce qu'une parcelle du fer sous-jacent étant mise au jour, grâce à une fissure ou un accident, l'oxydation envahit la totalité de la surface avec rapidité. Ces tôles étamées, qui servent à faire les boîtes de fer-blanc où l'on conserve aujourd'hui une foule d'aliments, doivent être étamées à l'étain fin et soudées à l'extérieur, c'est-à-dire de façon que la soudure plombifère ne touche pas à la matière alimentaire.

OXYDES D'ÉTAIN

L'étain est un métal tétravalent. Il donne deux oxydes salifiables principaux, le protoxyde SnO et le bioxyde SnO_2 , auxquels correspondent les deux chlorures SnCl^2 et SnCl^4 .

Oxyde stanneux SnO . — On connaît l'oxyde stanneux à l'état anhydre et à l'état hydraté.

L'*oxyde hydraté* $\text{SnO}, \text{H}^2\text{O}$ se prépare en précipitant le chlorure stanneux par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins. Il se dissout dans les alcalis avec lesquels il forme des combinaisons instables. En s'unissant aux acides il produit les sels stanneux.

L'*oxyde stanneux anhydre* s'obtient sous forme d'une poudre *noire* cristalline lorsqu'on fait bouillir l'hydrate précédent avec de la potasse. On prépare un autre oxyde anhydre SnO , *brun olive*, en chauffant l'oxyde noir à 250 degrés ou en faisant bouillir l'hydrate stanneux avec de l'ammoniaque en excès; enfin on précipite un dernier oxyde SnO , de couleur *rouge*, en traitant le chlorure stanneux par l'ammoniaque, soumettant à l'ébullition, et desséchant en présence du sel ammoniac formé. Cet oxyde prend lui-même un ton *olive* lorsqu'on le frotte avec un corps dur.

Le protoxyde d'étain chauffé à l'air devient incandescent et se change en bioxyde.

Bioxyde d'étain. — La *cassitérite* ou bioxyde naturel est, comme on l'a dit, le principal minerai d'étain.

On peut préparer ce bioxyde en chauffant fortement le métal à l'air. Dans les arts on le fabrique sous le nom de *potée d'étain* en calcinant à température assez basse, dans des fours spéciaux, de l'étain légèrement plombifère. La masse gri-âtre qu'on obtient ainsi est pulvérisée et lavée par décantation. La potée d'étain est employée pour la confection des *émaux* et des *couvertes* pour faïences, et pour le polissage du cristal.

En décomposant au rouge le tétrachlorure d'étain par la vapeur d'eau, on obtient un acide cristallin orthorhombique SnO^2 . On arrive au contraire à la forme quadratique de la cassitérite lorsqu'on calcine l'acide stannique amorphe dans un courant d'acide chlorhydrique (*II. Deville*).

L'acide stannique forme deux hydrates : l'*acide stannique* $\text{SnO}^2, \text{H}^2\text{O}$ et l'*acide métastannique* $\text{Sn}^2\text{O}^4, \text{H}^2\text{O} + 4\text{H}^2\text{O}$. On connaît aussi des hydrates intermédiaires $\text{Sn}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Sn}^2\text{O}^6, 3\text{H}^2\text{O}$.

L'*acide stannique* s'obtient en précipitant le chlorure stannique par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin; il est blanc, gélatineux, et possède la composition $\text{SnO}^2, \text{H}^2\text{O}$ lorsqu'on le sèche dans le vide. Il répond donc à l'hydrate silicique normal $\text{SiO}^2, \text{H}^2\text{O}$. Comme lui, l'hydrate stannique se modifie lentement et perd sa solubilité dans les acides.

L'*acide métastannique* se prépare en faisant agir sur l'étain l'acide azotique ordinaire. Desséché à l'air, il répond à la formule $\text{Sn}^{\text{v}}\text{O}^{20}\text{H}^{20}$, et à 100 degrés à la formule $\text{Sn}^{\text{v}}\text{O}^{15}\text{H}^{10}$; mais dans chacun de ces deux hydrates deux atomes d'hydrogène seulement sont remplaçables par un métal monoatomique. L'acide métastannique forme une poudre blanche, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique fort et dans la potasse. Précipité de sa solution potassique, il donne l'acide stannique ordinaire, qui, lorsqu'on le chauffe, se transforme à son tour en acide métastannique.

Les acides stannique et métastannique dissous dans l'acide sulfurique concentré donnent le même sulfate $\text{SnO}^2, 2\text{SO}^4\text{H}^2$ (*Ditte*).

Le *pink colour*, couleur rouge œillet, qui sert à colorer les émaux et la faïence, se prépare en calcinant au rouge l'acide métastannique (100 p.) avec la craie (34 p.) et l'oxyde de chrome (1^p,5).

L'acide métastannique peut être employé pour remplacer en partie la potée d'étain. On supprime ainsi chez les ouvriers les accidents saturnins (*L. Guérout*).

SULFURES D'ÉTAIN

L'étain s'unit au soufre avec incandescence en formant le protosulfure SnS . Ce même sulfure s'obtient à l'état d'hydrate brun noir en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le protochlorure. Il est insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins, mais soluble dans les sulfures alcalins sulfurés, qui le dissolvent après l'avoir préalablement transformé en bisulfure.

Le bisulfure d'étain SnS^2 s'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique une solution de sulfostannate alcalin. C'est un hydrate d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans les sulfures alcalins et les alcalis. On connaît un sulfure d'étain anhydre qui, sous le nom d'*or mussif*, sert comme poudre d'or à la dorure commune des bois et plâtres, et qu'on emploie aussi comme substance à graisser les coussins des machines électriques. On obtient l'or mussif en broyant un amalgame formé de 12 parties d'étain et 6 de mercure, avec 7 p. de soufre et 6 de sel ammoniac, et chauffant au rouge sombre dans un matras de verre tant qu'il se produit des vapeurs blanches. Au fond du matras on trouve une substance d'apparence métallique, jaune bronzée, formée d'écaillés hexagonales douces au toucher : c'est l'or mussif. Ce corps n'est attaqué que par l'eau régale.

On connaît des sulfostannates tels que $\text{SnS}^2, \text{Na}^2\text{S}$.

CHLORURES D'ÉTAIN

Chlorure stanneux SnCl^2 . — On le prépare, à l'état anhydre, en

faisant agir au rouge le gaz chlorhydrique sec sur l'étain métallique ; à l'état hydraté, en dissolvant ce métal dans l'acide chlorhydrique concentré. On active l'attaque en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique. L'étain doit toujours être en excès. Quand la majeure partie de l'acide a disparu, on décante et concentre les liqueurs à cristallisation : Il s'y dépose bientôt des cristaux prismatiques blancs ou blanc jaunâtre $\text{SnCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Dans l'industrie on chauffe jusqu'à ce que la liqueur marque 75°B^c , et l'on abandonne à cristallisation dans des vases de grès. On obtient ainsi le produit usité sous le nom de *sel d'étain*.

Il est très soluble dans l'eau, mais si l'on étend sa solution, elle se trouble en déposant un oxychlorure $\text{SnCl}^2, \text{SnO}$, tandis qu'un chlorhydrate de chlorure reste dissous.

Le chlorure stanneux se combine au gaz ammoniac, aux chlorures alcalins, etc. Il s'oxyde à l'air et donne un mélange de SnCl^4 et SnO^2 .

C'est un réducteur puissant. Il sert en teinture pour réduire les couleurs dérivées des sels ferriques et manganiques ; employé comme mordant, il avive les couleurs, surtout les tons violets. Il sert à faire disparaître les taches de rouille. Additionné d'acide tartrique et de soude, il donne des liqueurs douées d'un pouvoir désoxydant énergique.

Le sel d'étain est vénéneux ; son meilleur antidote est le lait.

On l'a employé mêlé au pain d'épice pour le conserver frais, à la dose de $0^{\text{sr}},5$ par 100 grammes de cette préparation. C'est une pratique dangereuse.

Chlorure stannique SnCl^4 . — On connaît depuis longtemps le chlorure anhydre SnCl^4 , autrefois nommé *liqueur fumante de Libavius*. On le préparait en distillant l'étain avec du sublimé corrosif ; on l'obtient aujourd'hui par l'action du chlore sec sur l'étain légèrement chauffé.

C'est un corps incolore, encore liquide à -30 degrés, d'une densité de 2,28, bouillant à 120 degrés, fumant abondamment à l'air humide en se combinant à la vapeur d'eau pour former différents hydrates. Lorsqu'on le verse dans l'eau acidulée, on obtient les hydrates solubles $\text{SnCl}^4, 3\text{H}^2\text{O}$ ou $4\text{H}^2\text{O}$ et $5\text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure stannique dissout un grand nombre de corps : le soufre, l'iode, le phosphore ordinaire. Il s'unit à l'ammoniaque, aux chlorures acides et aux chlorures alcalins, avec lesquels il forme des chlorostannates. Le chlorure d'étain hydraté est employé en teinture comme mordant sous le nom d'*oxymuriate d'étain*.

SELS OXYGÉNÉS DE L'ÉTAIN

Les *sels stanneux* dérivent de l'oxyde basique, SnO ; les *sels*

stanniques de l'oxyde indifférent, SnO^2 . Ils s'obtiennent en dissolvant les hydrates stanneux ou stannique dans les acides, quelquefois par double décomposition, dans quelques cas, en attaquant l'étain par les acides forts. Tel est le cas du sulfite stanneux SnSO^3 et du sulfate stannique $\text{SnO}^2, 2\text{SO}^3$ ou $\text{Sn}(\text{SO}^4)^2$. Le phosphate stannique, entièrement insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique concentré, permet de séparer et doser l'acide phosphorique des solutions complexes qui le contiennent mélangé au fer, à la chaux et à l'alumine.

Caractères des sels d'étain.

Toutes les combinaisons de l'étain chauffées sur le charbon avec du carbonate sodique et un peu de borax donnent un globule d'étain malléable.

Les *sels stanneux* ont une saveur styptique persistante. Ils communiquent à la peau une odeur désagréable. La potasse en précipite un hydrate blanc qui devient noir lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'alcali.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité brun foncé, insoluble dans ces acides, soluble dans les *polysulfures alcalins*.

Ces sels réduisent les composés ferriques, précipitent du calomel des solutions de bichlorure de mercure, et font naître le *pourpre de Cassius* dans celles de chlorure d'or.

Le nitrate d'argent donne dans les sels stanneux un précipité rouge caractéristique.

Les *sels stanniques* précipitent par les alcalis un hydrate stannique blanc. Traités avec ménagement par l'hydrogène sulfuré, ils laissent un bisulfure jaune sale, soluble dans les sulfures alcalins et les alcalis.

L'étain métallique est inoffensif. Les préparations stanniques sont caustiques, irritantes et vénéneuses à doses un peu élevées. D'après Orfila, un gramme de chlorure stanneux tuerait un chien en trois jours; 4 à 8 grammes d'oxyde stanneux seraient toxiques. Les préparations d'étain ont été quelquefois absorbées par mégarde : elles occasionnent des douleurs épigastriques, des coliques et de la diarrhée; la salive devient fétide et les gencives grisâtres et sanieuses.

LE TITANE; LE ZIRCONIUM

Ces métaux n'ayant pas, ou peu d'applications, nous nous bornerons à dire sous quelles formes on les trouve dans la nature. Leurs propriétés générales, et leurs analogies avec l'étain, le silicium et le carbone, sont indiquées au commencement de cette Leçon.

Titane. — Ce métal entre dans la composition d'un grand nombre de minéraux ; les plus importants sont l'*acide titanique* TiO^2 avec ses trois variétés naturelles : *rutile*, *anatase* et *brookite* ; le *fer titané* $(Ti,Fe)^2O^3$, peut-être $TiO^2.FeO$, fréquent dans les schistes cristallins et les roches basaltiques ; le *sphène* ou silico-titanate de calcium.

On trouve du titane en petite quantité dans une foule de minerais de fer.

Le titane métallique n'a été qu'entrevenu. A température élevée il jouit d'une grande affinité pour l'azote, et l'on a généralement pris pour du titane métallique les azotures jaune d'or, violets ou d'apparence métallique qu'il forme avec ce métalloïde. Traitées par la potasse et l'eau ces combinaisons donnent de l'ammoniaque et de l'acide titanique.

Zirconium. — Le zirconium se rencontre dans quelques minerais assez rares. Le principal est le *zircon*, *jargon* ou *hyacinthe* $ZrO^2.SiO^2$, que l'on trouve dans les roches granitiques et syénitiques, les calcaires et les schistes anciens. Il est rouge hyacinthe, vert, bleu, rose, etc., et constitue une pierre précieuse d'un vif éclat lorsqu'elle est transparente.

Le métal qu'on en extrait est amorphe ou cristallin. Dans ce second cas, il se présente en lamelles dures, fragiles, d'une densité de 4,15, ne brûlant que dans le gaz tonnant. Amorphe, il s'oxyde vivement lorsqu'on le chauffe à l'air et donne la zircone ZrO^2 qui a les plus grandes analogies avec la silice.

Le zirconium fonctionne toujours dans ses combinaisons comme élément tétravalent. Son oxyde ZrO^2 se comporte à la façon d'un acide vis-à-vis des bases, et comme une base vis-à-vis des acides forts ; mais ses propriétés acides sont plus particulièrement accusées.

LE MOLYBDÈNE ; LE TUNGSTÈNE

Le molybdène et le tungstène sont plutôt des métalloïdes que des métaux.

Molybdène. — La *molybdénite* MoS^2 est le principal minéral de molybdène. Elle a l'apparence du graphite d'où son nom (*μολυβδος*, plomb).

Le grillage de ce corps à l'air donne l'anhydride molybdique MoO^3 , qui souvent accompagne le sulfure précédent et que l'on trouve aussi à l'état de molybdate de plomb.

Réduit par l'hydrogène, l'anhydride MoO^3 donne le bioxyde fixe MoO^2 , ou oxyde rouge de molybdène qui, chauffé avec du charbon dans un creuset de chaux au chalumeau oxydrique, ou même au four électrique, fournit le molybdène métallique.

Il ne fond qu'aux plus hautes températures, il est blanc argentin, et

plus dur que la topaze. Sa densité est de 8,6. Il est inattaquable par les acides étendus. L'acide azotique le convertit en anhydride MoO^5 . L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout. Le nitre fondu l'oxyde vivement en produisant du molybdate de potassium.

Chauffé dans un courant de chlore sec, il donne le pentachlorure MoCl^5 bouillant à 268 degrés. On connaît aussi les chlorures MoCl^2 , poudre amorphe jaune; Mo^2Cl^6 , corps solide d'un rouge de cuivre; MoCl^4 , qui forme une poudre brune. L'eau décompose tous ces chlorures en donnant des oxychlorures.

Les oxydes répondent aux formules, Mo^2O^5 oxyde non salifiable; MoO^2 , poudre cristalline mordorée, insoluble dans les acides; MoO^5 , poudre blanche, douce au toucher, légèrement soluble à froid, de saveur acide et métallique, apte à fournir quelques sels : un chlorhydrate $\text{MoO}^5, 2\text{HCl}$ et un sulfate $\text{MoO}^5, \text{SO}^5$, que l'eau décompose en partie. Enfin on connaît un oxyde bleu intermédiaire, Mo^3O^5 .

L'oxyde MoO^5 s'unit aux bases pour former des sels. Ils ont la constitution des chromates. On connaît des molybdates tels que $\text{MoO}^5, \text{K}^2\text{O}$ et $(\text{MoO}^5)^2, \text{K}^2\text{O}$ correspondant aux chromates $\text{CrO}^5, \text{K}^2\text{O}$ ou bichromates $(\text{CrO}^5)^2, \text{K}^2\text{O}$. Il existe même des tri, tétra, déca-molybdates $(\text{MoO}^5)^{10}, \text{NaO}$.

Lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique à la solution de molybdate d'ammonium dissous dans beaucoup d'acide nitrique, on obtient, à chaud surtout, un précipité jaune insoluble dans l'acide nitrique : c'est le *phosphomolybdate d'ammonium* $(\text{MoO}^5)^{10}, \text{PO}^4\text{H}^5, 6\text{H}^2\text{O}$ qui sert souvent à séparer et doser l'acide phosphorique dans les liqueurs fortement acidifiées par l'acide azotique. La présence d'acide chlorhydrique, des chlorures, ou un excès d'acide phosphorique, entrave sa précipitation. En faisant bouillir ce sel dans l'eau régale qui détruit l'ammoniaque, et en évaporant, on obtient l'acide phosphomolybdique lui-même $(\text{MoO}^5)^{10}, \text{PO}^4\text{H}^5, 11\text{H}^2\text{O}$ qui cristallise en beaux prismes jaunes et qui donne une série de phosphomolybdates métalliques. Le sel de potassium est très peu soluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu.

Tungstène. — Le tungstène se rencontre dans le wolfram ou tungstate ferromanganeux $\text{TuO}^5(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$, qui accompagne souvent le minerai d'étain. On connaît des tungstates de calcium et de plomb naturels.

Vers 1770, les frères Elhuyart retirèrent le tungstène de l'acide tungstique TuO^5 contenu dans le wolfram en soumettant ce minéral au rouge blanc à l'action du charbon.

C'est un corps de couleur gris d'acier clair et brillant, d'une densité de 19,2. Il est cassant et raje l'acier. Il ne fond qu'au chalumeau oxyhydrique.

Au rouge vif il décompose la vapeur d'eau et peut brûler dans l'oxygène en donnant l'acide tungstique TuO^5 . Il s'unit au chlore vers 300 degrés et forme les divers chlorures TuCl^2 , TuCl^3 , TuCl^5 et TuCl^6 ;

ce dernier forme des cristaux violet noir. Tous ces chlorures se transforment par l'eau en oxychlorures.

On connaît les trois oxydes TuO^2 , brun ou rouge, faiblement soluble dans les hydracides concentrés et dans l'acide sulfurique; l'oxyde Tu^2O^3 ; enfin l'acide anhydre TuO^3 , poudre jaune, qui se dissout un peu dans les hydracides concentrés et donne avec les bases des tungstates dérivés de l'acide Tu^4O^5 et des métatungstates correspondant à l'acide $Tu^4O^5H^2$ ou $(TuO^3)H^2O$. Ces sels compliqués présentent des variétés très nombreuses.

On connaît un acide phosphotungstique $(TuO^3)^{20}(PO^4H^3)^3, 5H^2O$; il donne les phosphotungstates dans les conditions où se forment les phosphomolybdates. Le sel de potassium $(TuO^3)^{20}(PO^4K^3)^25K^2O$ est très peu soluble.

On voit que le tungstène et le molybdène présentent les plus grandes analogies et sont plutôt des métalloïdes que des métaux.

L'URANIUM

L'uranium est rare dans la nature. La *pechblende* ou oxyde uranosouranique est son minéral le plus important. C'est de lui que Klapproth retira l'*urane* en 1789. Il prit ce composé pour un vrai métal; mais en 1842 Péligot reconnut que l'urane de Klapproth n'était qu'un oxyde de formule UO^2 (Poids atomique de l'uranium $U = 240$) se comportant à quelques égards comme un corps simple métallique.

L'uranium s'obtient en réduisant le chlorure UCl^4 par le sodium, ou l'oxyde vert d'urane par le charbon au four électrique (fig. 242). C'est un métal peu malléable, dur, semblable au nickel. Sa densité est de 18,4. Il s'oxyde avant le rouge et donne l'oxyde uranosouranique U^2O^8 .

Ce métal ne décompose pas l'eau à froid, mais il se

dissout dans les acides étendus avec dégagement d'hydrogène. Il s'unit directement au chlore et donne les chlorures UCl^4 , UCl^5 et UCl^6 .

Il forme deux séries de composés. Les composés uraneux verts dans lesquels l'uranium est tétravalent $UO^2 \dots UCl^4 \dots U(SO^4)^2$; et les com-

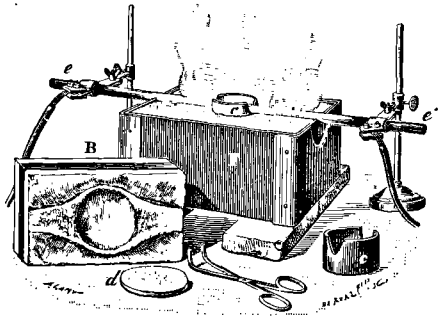


Fig. 242. — Four électrique de M. Moissan pour la réduction de l'uranium et d'autres métaux difficiles à réduire.

Il est représenté ouvert après l'expérience. — F est un bloc de chaux qu'on peut couvrir avec le dôme B de même matière. — c est le creuset où jaillit l'arc électrique.

posés uraniques jaunes. Ceux-ci renferment tous le radical $(\text{UO}^2)^n$, l'*uranyle* de Péligot. Cet oxyde UO^2 donne des composés tels que $(\text{UO}^2)^n\text{Cl}^n$, analogue au chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 . On connaît de même le fluorure $(\text{UO}^2)^n\text{Fl}^n$, le sulfate $(\text{UO}^2)^n\text{SO}^4$ et l'azotate $(\text{UO}^2)_3\text{O}_7, \text{Az}^2\text{O}^5$.

Le phosphate uranique $(\text{UO}^2)_3\text{H}_3\text{PO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ est celui qui nous intéresse le plus. On l'obtient sous forme d'une poudre cristalline jaune lorsqu'on verse dans la solution rendue légèrement acétique d'un phosphate, ou d'acide phosphorique, de l'acétate ou de l'azotate uranique. Ce sel se dissout dans l'acide azotique en se décomposant lentement. C'est sous forme de phosphate uranique qu'on dose l'acide phosphorique au moyen des liqueurs titrées d'urane. Une goutte de ferrocyanure de potassium, en se colorant en rouge, dès qu'il y a un excès de sel d'urane, indique la fin de la réaction.

L'oxyde d'uranyle UO^2 peut jouer le rôle d'acide et donner des uranates tels que les uranates de potassium $(\text{UO}^2)_3\text{K}_2\text{O}$, ou de plomb $(\text{UO}^2)_3\text{PbO}$. On voit encore ici apparaître les analogies de l'uranium avec le fer et surtout le chrome.

QUARANTE-SIXIÈME LEÇON

LE BISMUTH

Notre X^e famille comprend les éléments métalliques penta-atomiques. Ce sont l'*antimoine* et le *bismuth*, auxquels on pourrait joindre le *vanadium*, le *niobium* et le *tantale*. Tous ces corps se relient de la façon la plus évidente aux métalloïdes dont l'azote est le type. Pour ne pas séparer de l'arsenic l'antimoine, qui lui ressemble tant au point de vue chimique et physiologique, nous avons décrit cet élément et ses combinaisons dans la Première Partie de ce volume réservée aux métalloïdes, et nous avons donné déjà en *Appendice* l'histoire sommaire du vanadium, du niobium et du titane (p. 320). Il nous reste à décrire ici le bismuth.

LE BISMUTH

C'est vers le commencement du xvi^e siècle que l'on distingua le bismuth des autres métaux ; mais ce n'est que dans la première moitié du xviii^e que Beccher et Pott firent connaître ses principales propriétés.

Le bismuth se rencontre le plus souvent à l'état natif, dans les filons

quartzeux cobaltifères ou argentifères, sous forme de lamelles ou de dendrites d'un blanc rougeâtre. Il existe parfois, dans les mêmes terrains et filons, de la *bismuthine* Bi_2S_3 isomorphe avec la *stibine*. On connaît aussi un *carbonate de bismuth*, la *bismuthite* $(\text{Bi}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui se présente en masses amorphes, vert serin ou jaunes. On en a trouvé un gisement dans la Corrèze. Enfin on a signalé un oxyde de bismuth naturel de couleur ocre.

BISMUTH MÉTALLIQUE

On le prépare aisément grâce à sa fusibilité qui permet de le séparer de sa gangue, lorsqu'il y existe à l'état natif comme c'est le cas ordinaire. Il suffit (fig. 243) de chauffer le minerai dans des tuyaux de fonte

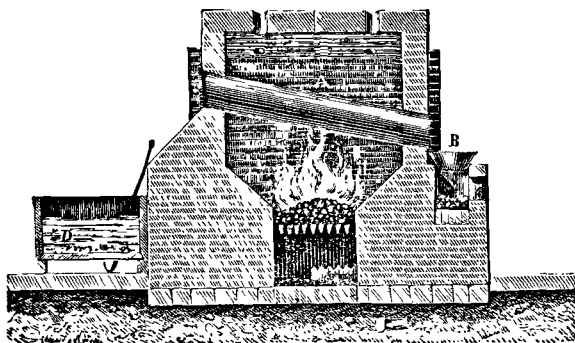


Fig. 243. — Préparation du bismuth.

inclinés; il s'écoule par une ouverture inférieure dans des marmites chauffées d'où on le retire pour le couler dans des moules.

On l'extrait quelquefois des oxydes de plomb de coupelle (dont les minerais primitifs peuvent contenir un peu de bismuth) en épuisant ces oxydes par l'acide chlorhydrique et précipitant la solution par l'eau qui donne un oxychlorure de bismuth insoluble qu'on réduit ensuite au creuset par le charbon et le carbonate de soude.

Quant au bismuth carbonaté naturel, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique, et, de cette solution, on précipite le métal par des lames de fer. Il ne reste plus qu'à le laver et le fondre (*A. Carnot*).

Pour le purifier du soufre et de l'arsenic qu'il contient, on le fond lentement et à deux reprises, avec le vingtième de son poids de nitre. Mais ce procédé, recommandé par le *Codex*, ne fournit pas du bismuth parfaitement pur. Il faut, pour l'obtenir dans cet état, réduire au creuset par le flux noir l'azotate basique de bismuth bien lavé.

Le bismuth est un métal dur, cassant, blanc rosé, à structure lamel-

leuse, cristallisant en rhomboédres cuboïdes qui peuvent aisément être obtenus par fusion en géodes (fig. 244) dont les cristaux en trémies se recouvrent d'une pellicule d'oxydure irisée, verte ou jaune s'ils sont purs, rouge, violette ou bleue dans le cas contraire. La densité du bismuth est de 9,8; elle diminue par la compression. Il fond à 268 degrés et diminue aussi de volume. On peut le volatiliser au rouge blanc.

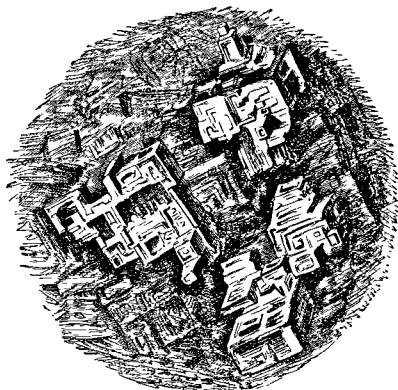


Fig. 244. — Géode de bismuth cristallisé par fusion.

Il est fortement diamagnétique.

Lorsqu'on le chauffe, il s'unit très superficiellement à l'oxygène de l'air; au rouge, il s'oxyde plus rapidement. Il ne décompose pas l'eau, si ce n'est par dissociation au rouge blanc. Les acides concentrés, à l'exception de l'acide nitrique, ne l'attaquent que très difficilement à froid. A chaud l'acide sulfurique donne un sulfate.

Le bismuth s'unit directement à froid au chlore, BiCl^3 ; au brome, BiBr^3 , et à l'iode BiI^3 .

Ce métal est utilisé pour produire des alliages fusibles, mais surtout pour préparer le sous-nitrate de bismuth des pharmacies,

OXYDES, CHLORURES, SULFURES DE BISMUTH

Chlorures. — Le trichlorure de bismuth BiCl^3 possède une densité de vapeur de 10,96 qui correspond bien à la formule ci-dessus. Il est cristallisé et déliquescent, il s'unit aux chlorures métalliques. Le chlorure BiCl^5 n'existe pas. Au contraire on connaît BiCl^2 ou peut-être Bi^2Cl^4 . Ce sel, ainsi que le sulfure BiS et l'oxyde BiO , sembleraient indiquer que l'atome de bismuth peut, à la façon de l'azote, être diatomique, triatomique et pentatomique.

Oxydes. — Le bismuth fournit les oxydes Bi^2O^3 , l'oxydure difficilement salifiable; Bi^2O^5 , l'oxyde qui donne les sels ordinaires du bismuth; Bi^2O^4 , oxyde salin ($\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{Bi}^2\text{O}^5$); enfin l'anhydride bismuthique Bi^2O^5 correspondant à l'acide BiO^3H .

On voit apparaître ici avec évidence les analogies du bismuth et de l'azote. Plusieurs des combinaisons du bismuth sont d'ailleurs isomorphes avec celles de l'antimoine et de l'arsenic.

Oxyde de bismuth Bi^2O^5 . — C'est l'oxyde des sels ordinaires de bismuth. On l'obtient à l'état anhydre en calcinant le carbonate ou le

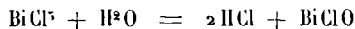
nitrate, et à l'état d'hydrate, par précipitation des sels de bismuth solubles que l'on verse dans un excès de liqueur alcaline. Cet oxyde, d'un jaune pâle, fond au rouge, et jouit, comme la litharge, de la propriété de passer par imbibition dans les pores des creusets. Son hydrate est blanc; traité par les divers acides, il donne les sels de bismuth correspondants.

Anhydride et acide bismuthique Bi^2O^5 . — Il s'obtient en chauffant à 130 degrés l'hydrate BiO^5H que l'on prépare lui-même en faisant passer un courant de chlore dans de l'hydrate bismutheux délayé dans la potasse bouillante : il se fait ainsi un dépôt rouge qu'on lave à l'acide azotique, puis à l'eau, pour enlever l'hydrate non transformé, et qu'on sèche ensuite entre 90 et 100 degrés. En chauffant l'oxyde de bismuth avec un mélange de chlorate de potassium et de potasse, on obtient le bismuthate BiO^5K .

L'acide bismuthique correspond à l'acide azotique; c'est un acide très faible qui ne s'unit que difficilement aux alcalis.

SELS DE BISMUTH

Sauf les sous-nitrates, il n'en est que fort peu d'intéressants. Lorsqu'ils sont solubles, les sels de bismuth jouissent tous de la propriété de donner naissance à des composés basiques quand on les verse dans l'eau. Ainsi la solution du trichlorure BiCl^3 dans l'eau acidulée donne, lorsqu'on l'additionne d'un excès d'eau, de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure insoluble :



Cet oxychlorure est employé comme *blanc de fard* et aussi pour colorer en blanc la cire à cacheter.

La moindre quantité d'eau dédouble le sulfate neutre $\text{Bi}^2\text{O}^5, 3\text{SO}^5$ en sulfate basique $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{SO}^5$ et acide sulfurique libre.

Nous citerons encore parmi les sels intéressants de ce métal le phosphate de bismuth $\text{Bi}^2\text{O}^5, \text{P}^2\text{O}^5$ ou PO^4Bi remarquable par son insolubilité dans l'acide azotique étendu, propriété qui le distingue de tous les autres phosphates (les phosphates *cérosocériques* et stannique exceptés) ce qui a permis à Chancel d'utiliser le nitrate de bismuth dans le dosage si délicat de l'acide phosphorique en présence des bases terreuses et des oxydes de fer et d'alumine.

Nitrates et sous-nitrates de bismuth. — Le *nitrate neutre* $(\text{AzO}^5)^2\text{Bi}$, $5\text{H}^2\text{O}$ et $3\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en dissolvant le bismuth dans l'acide nitrique étendu de son volume d'eau. Il se dépose en gros prismes

rhomboïdaux droits. La chaleur le décompose déjà à 100 degrés. Cette décomposition est complète à 260 degrés.

Les *nitrites basiques* de bismuth résultent de l'action de l'eau sur le nitrate neutre. D'après M. Ditte, l'eau renfermant par litre 3 grammes d'acide azotique dissout l'azotate neutre sans le décomposer sensiblement ; si l'on chauffe, il se fait un précipité cristallin soluble par refroidissement. Avec un excès d'eau, il se produit l'azotate $Az^2O^5, 2Bi^3O^5$ que l'on peut écrire $Az^2O^7(Bi\ddot{O})^4$, répondant au pyrophosphate de soude $Ph^2O^7Na^4$ dans lequel Az est substitué à Ph et $(Bi\ddot{O})$, le *bismuthyle*, à Na.

Pour préparer le sous-nitrate de bismuth employé en médecine, on dissout 100 parties de bismuth purifié dans 225 p. d'acide nitrique de densité 1,42, ou fumant, mélangé de 75 parties d'eau. On chauffe à l'ébullition tant qu'il reste du métal, puis on décante la solution que l'on réduit dans une capsule aux deux tiers de son volume ; on la verse alors peu à peu dans 50 fois son poids d'eau en agitant continuellement. Le précipité de *sous-nitrate* qui se forme est lavé par décantation tant que les liqueurs restent sensiblement acides au goût et au papier, puis séché à l'étuve vers 50 à 60 degrés à l'abri de la lumière.

Tel est le véritable sous-nitrate de bismuth médicinal. La liqueur où il s'est déposé contient un sel de bismuth acide que les fabricants précipitent par addition graduelle d'ammoniaque. Ils obtiennent ainsi des nitrites basiques divers et surtout de l'oxyde de bismuth hydraté, qu'ils mélangent souvent avec le sous nitrate précédent. Cette pratique regrettable enlève au sous-nitrate normal une grande partie de son efficacité.

Le sous-azotate de bismuth est à l'état pur, blanc, incolore, insipide, à reflets un peu nacrés, cristallin à un moyen grossissement, très légèrement acide lorsqu'on le dépose humide sur un papier de tournesol bleu. D'après M. Yvon, ce sel répondrait à la formule $5Az^2O^5, 11Bi^2O^5, 11H^2O$. Il perd son eau à 105 degrés et son acide à 260°.

Le sous-nitrate de bismuth est trop souvent employé, et à trop haute dose, pour que les moindres traces d'arsenic ou de plomb qu'il peut contenir soient indifférentes au médecin. On y décèle l'arsenic en dissolvant ce sel dans un peu d'acide sulfurique concentré et pur, chauffant jusqu'à dégagement de vapeurs sulfuriques, étendant d'eau et versant dans l'appareil de Marsh qui donne les taches caractéristiques de l'arsenic (v. p. 315). Pour rechercher le plomb que l'on y rencontre assez souvent, on dissout le sous-nitrate dans de l'acide chlorhydrique concentré, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, et l'on ajoute

quelques gouttes d'acide sulfurique et de l'alcool : le sulfate de plomb, s'il y en a, se précipite. Ou bien, on fait bouillir le sous-nitrate avec un peu de soude et de chromate de potassium : le chromate de plomb reste dissous dans la soude ; on l'en précipite par acidulation avec l'acide acétique.

On fraude quelquefois le sous-nitrate de bismuth avec du phosphate et du carbonate de chaux. L'un et l'autre sont solubles dans l'acide acétique, le second avec effervescence. La liqueur débarrassée d'un peu de bismuth par l'hydrogène sulfuré précipite par l'oxalate d'ammoniaque.

Caractères des sels de bismuth. — Tous les sels solubles de bismuth donnent par un excès d'eau des sels basiques peu solubles.

Ils précipitent en brun noir par l'hydrogène sulfuré et par les sulfures alcalins.

Les alcalis et leurs carbonates donnent dans ces sels un précipité blanc d'oxyde ou de carbonate hydratés, insolubles dans un excès de réactif.

Le fer, le zinc, le cuivre métalliques précipitent le bismuth de ses solutions.

Chauffés au chalumeau avec du carbonate sodique, ces sels donnent un globe cassant de bismuth métallique.

Toxicité du bismuth. — On a cru longtemps que les combinaisons du bismuth étaient inoffensives. Il en est ainsi, en effet, si elles sont données à doses modérées par le tube digestif, parce que dans ce cas elles restent presque insolubles dans le suc gastrique et inattaquées par le suc intestinal alcalin. Mais injectées sous la peau ou dans le sang, elles sont toxiques au même titre, presque aux mêmes doses, et avec les mêmes accidents, que celles d'antimoine et de mercure (*Balzer; Dalché et Villejean*). Dans ce cas, l'oxyde de bismuth contracte avec les matières protéiques une combinaison soluble qui entraîne son absorption lente, mais continue. Elle se manifeste par une stomatite spécifique ; un liséré brun violacé, ou noirâtre et luisant se dépose sur les gencives ; des plaques de même couleur se montrent sur les parois de la bouche et la face antérieure de la langue. Dans les cas plus aigus, cette stomatite se complique d'ulcérations taillées comme à l'emporte-pièce et de gangrène de la bouche. En outre surviennent de l'albuminurie, une entérite avec selles sanguinolentes, et polycholie.

Ces phénomènes se reproduisent chez le chien par injection sous-cutanée de 25 centigrammes à 1 gramme de sous-nitrate de bismuth parfaitement pur en suspension dans l'eau.

Dans l'empoisonnement chronique, on constate un léger degré de néphrite, de l'albuminurie, avec accès d'oligurie temporaire. Le sys-

tème nerveux lui-même est atteint; les muscles d'un membre tout entier sont pris tout à coup de paralysie. L'animal est comme frappé d'hémiplégie. La sensibilité elle-même est diminuée.

Ces accidents rappellent à quelques égards ceux du saturnisme chronique.

Le bismuth tend à se localiser spécialement dans la rate. L'élimination du poison se fait surtout par le foie, les reins et les glandes salivaires, circonstance qui explique la stomatite bismuthique,

ADDITION

AU TOME PREMIER

L'ARGON ET L'HÉLIUM ⁽¹⁾

L'ARGON ⁽²⁾

L'argon est un des gaz constitutifs de l'air atmosphérique. Sa découverte est un fait scientifique des plus importants et des plus imprévus. Elle est née de l'observation faite en 1894 par lord Raleigh et W. Ramsay que la densité de l'azote atmosphérique est de un demi pour 100 environ plus forte que la densité de l'azote que l'on retire de ses combinaisons chimiques. Cette remarque fit penser à ces deux savants que l'air pourrait bien contenir, en petite proportion, un élément analogue à l'azote et jusque-là confondu avec ce gaz, mais plus lourd que lui. D'ailleurs dans ses célèbres expériences sur la formation des composés nitreux que forme l'azote quand on fait éclater l'étincelle dans l'air ou dans un mélange d'oxygène et d'air, Cavendish avait observé, à la fin du siècle dernier, qu'il reste toujours un faible résidu inabsorbable par la potasse *et intransformable en corps nitrés*.

L'existence d'un troisième élément constitutif de l'air atmosphérique a été démontrée par les expériences de lord Raleigh et W. Ramsay.

Pour obtenir l'argon, on prépare d'abord le gaz dit *azote atmosphérique*, en faisant passer un courant d'air lent sur du cuivre chauffé au rouge, puis sur une colonne d'oxyde de cuivre et de chaux sodée pour détruire les hydrocarbures et arrêter les acides carboniques et l'eau; on fait passer ensuite cet *azote de l'air* sur une longue colonne de magnésium métallique porté au rouge. Ce métal enlève une trace d'oxygène qui reste encore, et absorbe en même temps l'azote à l'état d'azoture. L'argon inattaqué reste comme résidu ⁽³⁾.

(1) Depuis la publication de la 2^e édition du Premier volume de cet Ouvrage, deux nouveaux éléments, l'argon et l'hélium, ont été découverts. Dans cette *Addition*, nous donnons sur ces deux éléments importants les renseignements nécessaires.

(2) De α privatif et $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$, *action*.

(3) M. Güntz a montré depuis que le lithium absorbe facilement, même avant le rouge, l'oxygène et l'azote de l'air et laisse l'argon inattaqué.

On peut aussi se servir pour le préparer, de l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff éclatant dans un mélange d'oxygène et d'azote en présence de potasse qui absorbe les vapeurs nitreuses qui se forment. L'argon reste seul inaltéré avec un léger excès d'oxygène qu'on enlève ensuite au moyen du cuivre ou du magnésium pur.

L'atmosphère contient environ $1/120^e$ de son volume d'argon. L'air a donc pour composition en volumes :

Oxygène.	20,80
Azote.	78,41
Argon.	0,79
Total.	100,00 (1)

L'argon est un gaz incolore et inodore, d'une densité de 1,582 à 0°. Il pèse 19,941 fois autant que l'hydrogène.

Ce gaz est liquéfiable. Il bout à -187^o sous la pression atmosphérique et son point d'ébullition est constant. Sa densité à l'état liquide est de 1,5. Il cristallise et fond ensuite à -189^o (*Olszewski*). Ses cristaux incolores, semblables à de la glace, suffiraient à démontrer qu'il est de nature métalloïdique.

Le litre d'argon gazeux pèse $1^{\text{er}},786$ à 0° et 760 millimètres de pression. D'après son coefficient de dilatation et le rapport de ses chaleurs spécifiques à volume constant et à volume variable, les molécules de ce gaz paraissent formées d'un seul atome, ce qui, en appliquant la règle des poids moléculaires $P = 28,88 d$, donne pour poids moléculaire et atomique de l'argon (poids qui dans ce cas se confondent), $P = 39,90$.

L'argon suit exactement la loi de dilatation des gaz parfaits; ses coefficients de dilatation et de compressibilité sont les mêmes que ceux de l'air. Le rapport de ses chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant a été trouvé de 1,66, d'où l'on déduit que toute l'énergie de sa molécule est de l'énergie de translation. Il paraît en un mot dénué d'énergie *intramoléculaire* et incapable de combinaisons chimiques directes.

La solubilité de l'argon dans l'eau distillée est de 40 centimètres cubes par litre; il est donc deux fois et demie plus soluble dans l'eau que l'azote. Aussi l'argon existe-t-il toujours dissous dans les eaux de la

(1) On remarquera que dans les célèbres expériences de Lavoisier et dans celles de J.-B. Dumas sur la composition de l'air (voir t. I, p. 218 et 222), le résidu inabsorbable par le mercure ou par le cuivre métallique, la *moffette irrespirable* de Lavoisier, n'avait été défini que *par des propriétés négatives*. En donnant à ce résidu le nom d'azote et en le considérant comme formé d'une seule et même matière qui n'était caractérisée par aucune propriété chimique spécifique et positive, mais seulement par celles de ne pas entretenir les combustions ou la respiration et de ne pas oxyder les métaux ou le phosphore, on faisait une hypothèse gratuite.

surface du sol en quantité relativement plus grande, par rapport à l'azote, qu'il n'est dans l'air.

L'argon est inattaquable à tous les corps. Jusqu'ici on n'a pu le combiner à rien, si ce n'est en petite proportion au sulfure de carbone et à la benzine sous l'action très prolongée de l'effluve électrique ou décharge silencieuse. Le corps qu'il forme avec la benzine, chauffé avec les alcalis, dégage un gaz alcalin. Il se combine plus facilement dans les mêmes conditions au sulfure de carbone (*Berthelot*), réaction qui n'est pas limitée, dans ce cas, par une action inverse. *L'argon peut être régénéré de sa combinaison avec CS₂*, remarque importante qui tend à exclure l'hypothèse d'un azote condensé.

Ces expériences, aussi bien que les autres propriétés négatives de l'argon, semblent devoir faire rapprocher ce corps de l'azote. L'absorption de l'argon par la benzine détermine la formation d'une vapeur fluorescente donnant un beau spectre vert, visible même en plein jour. Tout au début on n'aperçoit qu'une fluorescence violette. (Voir à ce sujet *Berthelot, C. rend.*, t. CXX, p. 1386.)

Au contact de l'étincelle l'argon ne s'unit ni à l'oxygène, ni à l'hydrogène. Le fluor, le chlore, le phosphore, le soufre, la soude, le salpêtre fondu, la potasse incandescente, le peroxyde de sodium, les polysulfures à chaud ou à froid, sont sans action sur lui. Il en est de même des hypobromites, du brome, du bore, du permanganate de potasse, des métaux, et en particulier du magnésium, du lithium, de l'uranium et du titane qui absorbent l'azote mais non l'argon. Il semble toutefois que sous l'influence de l'effluve énergique capable d'échauffer le magnésium, ce métal puisse se combiner faiblement à l'argon (*Troost*).

L'argon n'a pas été rencontré dans les tissus des animaux ou des plantes. L'azote extrait d'une souris tout entière ou des petits pois n'en contenait pas.

W. Ramsay a signalé l'argon dans la *clévite*, minéral silicaté très complexe d'urane qui, traité par l'acide sulfurique, donne environ 2 pour 100 d'un gaz qui est de l'argon mélangé d'un peu d'azote et d'un autre corps gazeux qui, d'après ses raies spectrales, fut identifié par Ramsay avec l'*hélium*, ce corps simple dont les raies n'avaient été encore aperçues, avant ces belles recherches, que dans la lumière de la photosphère solaire.

MM. Ch. Bouchard et Troost viennent de signaler l'argon et l'hélium dans les gaz qui se dégagent des eaux minérales sulfureuses (*Bagnères, Cauterets*), gaz qu'on avait pris jusqu'ici pour de l'azote pur, mais qui contiennent cet élément généralement associé aux deux précédents.

On a rencontré aussi l'argon à côté de l'hélium dans les produits gazeux qu'emprisonne le fer météorique.

Le spectre ordinaire de l'argon présente une ligne bleue principale coïncidant avec F du spectre de Fraunhofer ($\lambda = 486,07$), et les lignes $\lambda = 487,91$ (*forte*), $\lambda = 480,52$ (*forte*), ainsi que le beau triplet $\lambda = 476,5$; $473,5$ et $472,5$.

Ce spectre est du reste double, comme celui de l'azote, suivant l'intensité du courant d'induction employé. Mais pour l'argon, l'un et l'autre spectres sont à raies fines. La pression d'argon qui, dans les tubes à flux électrique, donne le plus de luminosité est de 3 millimètres; la couleur de la lumière est alors rouge orangé avec les deux raies rouges particulièrement intenses: $\lambda = 696,56$ et $\lambda = 705,64$. En diminuant la pression et augmentant la tension du circuit, le spectre rouge devient bleu d'acier, et de nouvelles raies apparaissent (*Crookes*).

W. Ramsay propose de représenter l'argon par le symbole A.

L'HÉLIUM

Les physiciens avaient depuis longtemps distingué dans la lumière de la photosphère solaire une raie spectrale principale jaune, $\lambda = 587,56$, très rapprochée de la double raie D de Fraunhofer, mais ne coïncidant pas avec elle, raie qu'on n'avait pu identifier avec aucune de celles que fournissent les corps simples connus à la surface de la Terre et qu'on avait attribuée à un élément propre à la photosphère solaire, l'hélium. Ce corps a été retrouvé en mars 1895 à côté de l'argon et d'un peu d'azote dans les gaz que l'acide sulfurique dégage de la *clévéite*, minéral d'uranium trouvé à Carlshuus en Norvège (*). On rencontre l'hélium dans la plupart des minéraux à terres rares: la pechblende, la brögerite, l'orangite, la samarskite et surtout la monazite (phosphate de Ce, La, Yt, Th, Er, Nd, Pr).

Depuis, l'hélium a été signalé aussi dans les fers météoriques, dans les eaux minérales sulfureuses et dans les gaz volcaniques. On ne le rencontre pas dans l'air atmosphérique.

L'hélium constitue un gaz parfait. Le rapport de ses chaleurs spécifiques à poids constant et à volume constant est, comme pour l'argon, de 1,66, c'est-à-dire que ce gaz ne paraît contenir d'énergie que celle qui est relative à la translation de ses molécules. L'hélium ne peut donc avoir que des énergies chimiques extrêmement faibles ou nulles.

Les raies caractéristiques de l'hélium sont les suivantes: $\lambda = 667,7$ (*demi-forte*); $\lambda = 687,59$ (*forte*); $\lambda = 504,8$ (*demi-forte*); $\lambda = 501,6$ (*forte*); $\lambda = 492,2$ (*demi-forte*); $\lambda = 471,3$ (*faible*).

Sa densité est de 3,88, celle de l'hydrogène étant prise pour unité.

(*). Certaines clévéites paraissent dénuées d'argon et ne donnent que de l'hélium quand on les chauffe avec l'acide sulfurique ou avec le bisulfite de soude.